Uzbek Journal of Physics

Volume 20 2018 Number 1

СОДЕРЖАНИЕ

ГУЛМУРЗА АБДУРАХМАНОВ. Некоторые проблемы физики термоэлектрических явлений ……. 1

Г. ГУЛЯМОВ, А.Г. ГУЛЯМОВ, Н.Ю. ШАРИБАЕВ, У.И. ЭРКАБОЕВ. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны, обусловленная колебаниями решетки и тепловым уширением энергетических уровней …… 9

В.Ф. КРИВОРОТОВ, С.З. МИРЗАЕВ, Г.С. НУЖДОВ. Энергетические параметры активационных процессов в области фазовых превращений в нанокластере LaF_3…….. 18

С.С. КУРБАНОВ, Ш.З. УРОЛОВ, З.Ш. ШАЙМАРДАНОВ, Р.Р. ЖАЛОЛОВ. Фотолюминесценция наноструктур оксида цинка, синтезированных гидротермальным методом …… 26

С. ЗАЙНАБИДИНОВ, О. ХИММАТКУЛОВ, И.Г. ТУРСУНОВ. Физические механизмы динамической проводимости в компенсированных образцах Si<Mn> и Si<Zn> ……. 32

Р.Р. КОБУЛОВ, М.А. МАХМУДОВ, С.Ю. ГЕРАСИМЕНКО, О.К. АТАБОЕВ. Механизм токопереноса в пленочной поликристаллической структуре Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo с узким спектром фоточувствительности …… 37

Ж.Б. ХУЖАНИЯЗОВ, А.С. РЫСБАЕВ, И.Р. БЕКПУЛАТОВ, Р.Ф. ФАЙЗУЛЛАЕВ. Теоретическое объяснение эффекта уменьшения энергии плазмонов в Si (111) при имплантации ионов с большой дозой ……... 43

Е.С. ЭРГАШОВ, Б.Е. УМИРЗАКОВ. Состав, структура и электронные свойства CdTe с наноразмерными фазами, созданными в приповерхностном слое имплантацией ионов Ba^+ …… 51

Г.Т. РАХМАНОВ. Определение кинетических характеристик термодесорбции молекул имипрамина и амитриптилина с поверхности окисленного вольфрама …….. 58

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

Н.А. ТАЙЛАНОВ, С.А. САТТАРОВ, У.Ю. ЮЛДАШЕВ, Б.И. ХАМДАМОВ, М.Х. САМАДОВ. Магнитные неустойчивости в сверхпроводниках ……. 66

Uzbek Journal of Physics

Volume 20 2018 Number 1

CONTENTS

GULMURZA ABDURAKHMANOV. Some problems of physics of the thermoelectric phenomena……. 1

G. GULYAMOV, A.G. GULYAMOV, N.YU. SHARIBAEV, U.I. ERKABOEV. The temperature dependence of the energy gap due to lattice vibrations and thermal broadening of the energy levels …… 9

V.F. KRIVOROTOV, S.Z. MIRZAEV, G.S. NUZHDOV. The energy parameters of activation processes in LaF_3 nanoclusters in the range of phase transformation …….. 18

S.S. KURBANOV, SH.Z. UROLOV, Z.SH. SHAYMARDANOV, R.R. JALOLOV. Photoluminescence of ZnO nanostructures synthesed by hydrothermal method ……. 26

S. ZAINABIDINOV, O. KHIMMATKULOV, I.G. TURSUNOV. Physical mechanisms of dynamic conductivity in compensated samples Si<Mn> и Si<Zn> ……. 32

R.R. KOBULOV, M.A. MAKHMUDOV, S.YU. GERASIMENKO, O.K. ATABOEV. Current transport mechanism in polycrystalline Au-Zn_xCd_{1-x}S-Mo film structure with a narrow spectrum of photosensitivity …… 37

J.B. KHUJANIYAZOV,A.S. RYSBAEV, I.R. BEKPULATOV, R.F. FAYZULLAEV. A theoretical explanation of effect of plasmon's energy decrease in Si(111) at implantation of ions with large dose …….. 43

E.S. ERGASHOV, B.E. UMIRZAKOV. Composition, structure and electronic properties of CdTe with nanosized phases obtained in subsurface layers by Ba^+ ions implantation …….. 51

G.T. RAKHMANOV. Determination of the kinetic characteristics of the thermal desorption of imipramine and amitriptyline molecules from the surface of oxidized tungsten ……. 58

LETTER TO EDITOR

N.A. TAYLANOV, S.A. SATTAROV, U.YU. YULDASHEV, B. KHAMDAMOV, M.KH. SAMADOV. Magnetic instabilities in superconductors …… 66

Uzbek Journal of Physics
Vol.20(№1) 2018 PP.1-8

SOME PROBLEMS OF PHYSICS OF THE THERMOELECTRIC PHENOMENA

Gulmurza Abdurakhmanov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbek AS, 33, Durmon yuli St., 100125, Tashkent, Uzbekistan gulmirzo@mail.ru
Scientific and Technical Centre, JSC Uzbekenergo, 100025, Tashkent, Uzbekistan
(Received 11.10.2017)

Термоэлектрик ҳодисалар (Зеегер, Пельтье ва Томсон) ҳақидаги ҳозирги кундаги, чизиқли номувозанат термодинамикага асосланган физикавий тасаввурлар кенг температуралар оралиғида ва турли материалларда (соф металлар, Si, Ge, интерметалл ва оксид бирикмалар, боридлар, силицидлар) олинган экспериментал натижаларга мос келмайди. Бу натижаларда термоЭЮК коэффициентининг кескин экстремумлари (100–10000 мартагача ошиши) ва ишораси ўзгариши кузатилади. Кузатилаётган натижаларни тушунтириш учун ночизиқли номувозанат термодинамикаси усуллари ва термоэлектрик материалларнинг тузилиши ҳақидаги тасаввурлардан фойдаланиш лозимлиги асосланган.

Показано, что существующие физические представления о природе термоэлектрических явлений (Зеебека, Пельтье и Томсона), основанные на линейной неравновесной термодинамике, не согласуются с экспериментальными данными, полученными в широком диапазоне температур на разных материалах (чистые металлы, Si, Ge, интерметаллические и оксидные соединения, бориды, силициды), где наблюдаются резкие экстремумы коэффициента термоЭДС (рост в 100–10000 раз) и смена его знака. Обоснована необходимость использования методов нелинейной неравновесной термодинамики, а также представлений о структуре термоэлектрических материалов для объяснения наблюдаемых особенностей термоэлектрических эффектов.

This paper shows inadequacy of contemporary conceptions of physics on nature of thermoelectric phenomena (Sebeck, Peltie and Thomson effects), based on linear nonequilibrium thermodynamics, to experimental data having in wide range of temperature and for various materials (pure metals, Si, Ge, intermetallic and oxide compounds, borides, silicides). Shape extrema of thermopower (increasing up to 100–1000 times) and change of its sign are observed experimentally. Reasons for use of methods of nonlinear nonequilibrium thermodynamics and structure conceptions of thermoelectric materials are motivated.

I. INTRODUCTION

Interest to the thermoelectric phenomena in various materials has dramatically increased in last two decades owing to: i) threat to exhaust reserves of fossil fuels (oil, gas, coal) so it is required to create an effective and cheap methods for use of renewable energy sources; ii) expansion of technical and technological possibilities of the humanity which leads to increase waste heat amount and environmental pollutes. This will deteriorate circumstances for human existence and compels to search for methods to use the waste heat; iii) creating the theory of «phonon glass, electronic crystal» [1] and disclosure of a new class of thermoelectric materials, oxide compound $NaCo_2O_4$ having high value of thermopower [2].

Scientific aspect of this interest is important as well because of thermoelectricity: i) lets to have information on state of an electronic subsystem in various materials;

ii) served and forms an experimental basis for verification of representations of nonequilibrium thermodynamics.

The existing theories of the thermoelectric phenomena starting from works of W. Thomson [3], are linear approximations for unknown function $\Delta U(T,\Delta T)$, while a lot of experimental data on temperature dependence of thermopower and on its absolute value in a wide range of temperatures are not agreed with results of these theories (received within a framework of linear nonequilibrium thermodynamics and the kinetic theory, including Onsager's reciprocity relations).

In this paper theoretical representations and experimental data on the thermoelectric phenomena in various materials differ in composition (metals and alloys, oxide and intermetallic compounds, borides and silicides, organic semiconductors) and structure (crystal and amorphous) are considered, and ways to eliminate mentioned above discrepancies between the theory and experiment in thermoelectricity are discussed.

II. THEORETICAL BASICS

There are three thermoelectric phenomena: 1) Seebeck effect – generation of thermoemf ΔU in material affected by temperature difference $\Delta T = T_H - T_C$ (discovered in 1821); 2) Peltye phenomenon – cooling ($Q_P<0$) or heating ($Q_P>0$) of contact of different conductors, connected in series, in accordance with direction of electrical current I (discovered in 1834); 3) Thomson phenomenon (1854) – emanation ($Q_T>0$) or absorption ($Q_T<0$) of additional heat amount in the uniform conductor affected simultaneously by temperature difference ΔT and electric current I. Here T_H and T_C are temperature of the hot and cold ends of a sample, respectively. Seebeck (generators of electric energy) and Peltye (refrigerators, heaters, thermal pumps) phenomena are most studied and used often, and they are considered mutually reversible, while Thomson phenomenon has scientific interest mainly because of small value of τ.

Thermoelectric properties of material are characterized by coefficients Seebeck S (coefficient of thermoemf), Peltye π and Thomson τ:

$$\Delta U = S\Delta T\ , \tag{1}$$

$$Q_P = \pi I\ , \tag{2}$$

$$Q_T = \tau I \Delta T\ . \tag{3}$$

Additional quantity of heat Q_P and Q_T in expressions (2) and (3) is linear function of current I, unlike Joule's heat $Q_J = I^2R$. Therefore emanation or absorption of Q_P and Q_T depends on the current direction. Thomson's effect is considered to be positive ($Q_T>0$) if the current I coincided in direction with the gradient T, causes heating of conductor. Samoylovich and Korenblit [4] have emphasised that emanation of heat, proportional to a current, is caused only by heterogeneity of system through which the current flows, and this heterogeneity has been connected not only with chemical nature (difference of composition). For example, thermoemf is located on interface of mechanically deformed and nondeformed (quenched and unquenched) parts of the homogeneous conductor [5].

Thomson's thermodynamic theory [3] has established intercorrelation of coefficients S, π and τ (the first and the second thermoelectric ratios, respectively):

$$\tau = T(dS/dT)\ , \tag{4}$$

$$\pi = TS\ . \tag{5}$$

Direct measurement of $S(T)$ in a homogeneous material is essentially impossible (Magnus law, 1851, [6]), and it is determined from measured $\tau(T)$ via the expression (4) [7-8]:

$$S(T) = \int_0^T \frac{\tau(T)}{T} dT \,. \tag{6}$$

Further development of thermodynamics of the thermoelectric phenomena has led to reciprocity relations [9] of kinetic coefficients $L_{12} = L_{21}$ in the generalized linear equations for charge flow $j(T, E)$ and heat flow $q(T, E)$:

$$j = -L_{11}\nabla\frac{\mu}{T} + L_{12}\nabla\frac{1}{T}, \tag{7}$$

$$q = -L_{21}\nabla\frac{\mu}{T} + L_{22}\nabla\frac{1}{T} - \mu j, \tag{8}$$

where $\mu = \mu_0 + e\varphi$ is the electrochemical potential consisting of chemical μ_0 and electric φ parts.

The linear equations (7) and (8) for the charge and heat flows, bringing to Onsager's reciprocity relations [9], deny possibility of thermoemf generation in the homogeneous isotropic conductor (Magnus's law, 1851; see also [4]). Thus Samoylovich and Korenblit [4] have emphasised that the assumption on convertibility of thermoelectric heat (Peltye and Thomson) does not follow from the second principle of thermodynamics and is the additional assumption. On the other hand, for developing formulae (4) and (5) W. Thomson considered the thermoelectric phenomena as reversible that is not rather reasonable. This moment of the Thomson's theory was criticised by Boltzmann, however, as authors [4] specify, discussion has lost urgency owing to numerous experimental confirmations of the Thomson's theory. Below we will see that the experimental data used for conformation almost do not containing nonlinearity and when such nonlinearity appeared (see, for example, [5]), it have been excluded from consideration as anomalies.

We must note here that in definition of Seebeck coefficient (1) $e\Delta U$ represents excess of electrons Coulomb energy on the cold end of a sample relative to hot end, created by their diffusion due to surplus of thermal energy $k_B\Delta T$ on the hot end rather cold (Fig. 1). Therefore it is reasonably to consider $e\Delta U \le k_B\Delta T$, that in a steady state without a current in an external circuit (an open-circuit mode) leads to the maximum value of Seebeck's coefficient: $|S| \le k_B / e = 86.25\,\text{muV/K}$. Here k_B is Boltzmann's constant. It is important that this limit does not depend both on studied substance and on a temperatures range.

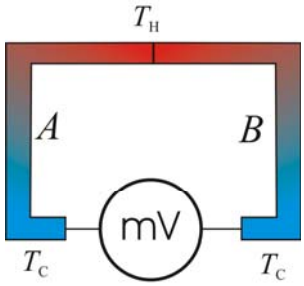


Fig. 1. Measurement scheme for thermopower (Seebeck phenomenon).

Increasing of $S(T)$ at low temperatures (Fig. 2) is usually explained by phonon drag [8, 10-12]; (see also Seeger [6]). This mechanism implies that phonons (thermal vibrations of atoms) move from hot end of sample to another end simultaneously with electrons. The first, colliding with electrons, pass them part of impulse, creating an additional charge flow and corresponding thermoemf.

The estimation of this additional thermoemf gives 400 mV/K upto 10 V/K [6]. However definition (1) of S assumes the independence of it on temperature (or weakly

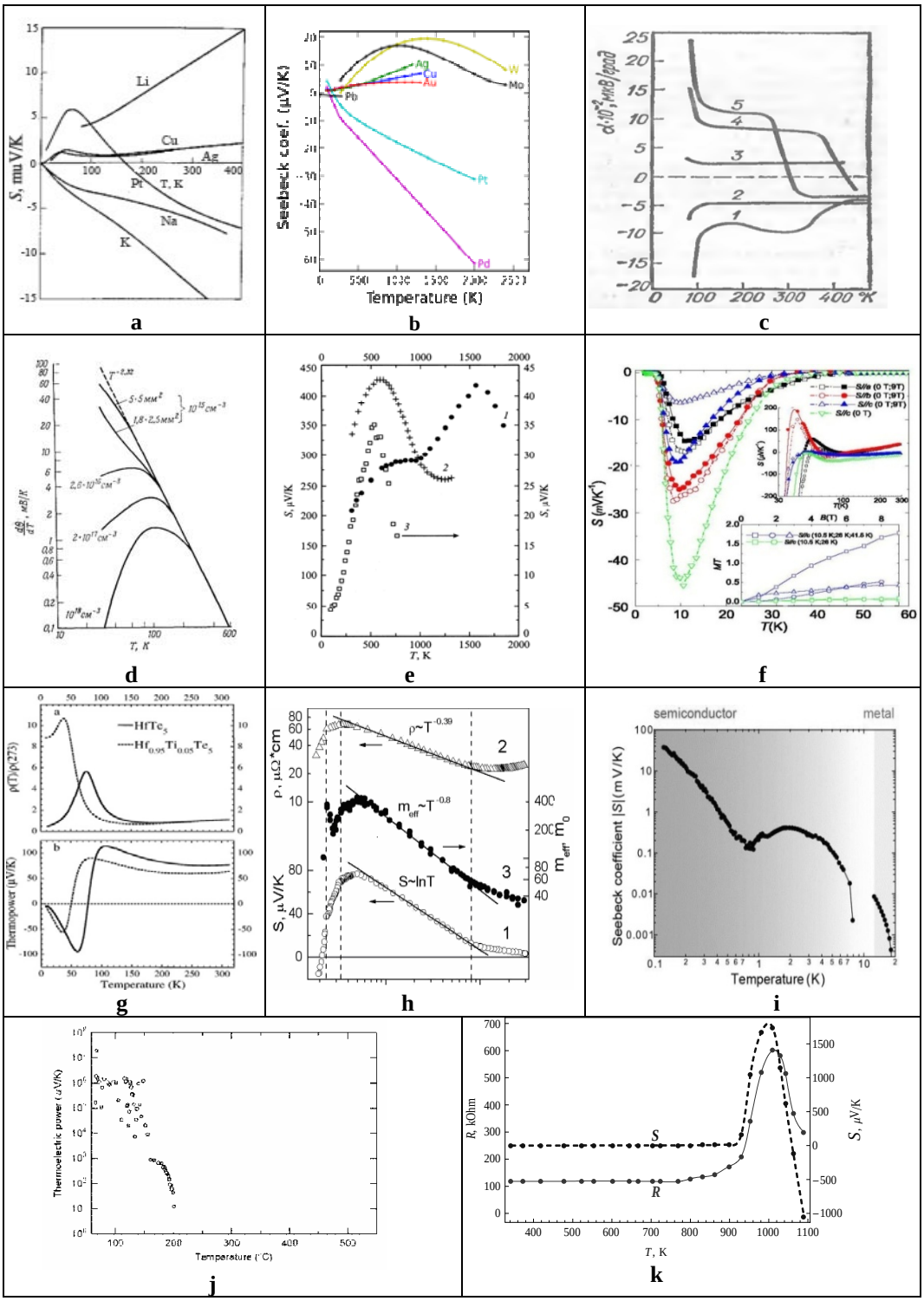


Fig. 2. Temperature dependence of thermopower in: metals at low (*a*) [14] and high temperatures (*b*) [15], (*c*) germanium [16], (*d*) silicon [17], (*e*) borides AlB_{12} (1), $B_{14}Si$ (2), FeB29:5 (3) [18], $FeSb_2$ (*f*) [19], $HfTe_5$ (*g*) and $Hf_{0.95}Ti_{0.05}Te_5$ monocrystals [20], (*h*) CeB_6 thermopower $S(T)$ (1), specific resistance $\rho(T)$ (2), effective mass $m^*(T)$ (3) [10], (i) $(TMTSF)_2PF_6$ [21], (*j*) $TlInSe_2$ [22], (*k*) the doped silicate glass [23].

dependence) and $\Delta T << T$ is required in experiment to provide applicability of (1). So ΔT should be about few K. But then average excess of phonon's energy $k_B \Delta T \approx 100$ μeV is essential less than Coulomb energy $e\Delta U \approx 0.4 - 10$ eV of electrons, so it is required to find out a source of their additional energy.

One more question to Thomson's theory arises from joint consideration of definition (1) of Seebeck coefficient S and Thomson's first relation (4). Definition (1) in fact can be considered as the first member of decomposition of unknown function $\Delta U(\Delta T)$ on degrees of argument ΔT (compare with definitions of temperature coefficients of linear expansion, electric resistance, capacities, inductance) when constancy of S (does not depend on T and ΔT: $dS/dT = 0$ and $dS/d\Delta T = 0$) is implicitly supposed. But then Thomson's phenomenon should be absent in accordance with (4): $\tau = TdS / dT = 0$.

Comparing distribution of energy flow in thermopile branches (Fig. 1) in framework of Thomson's theory and by results of computer modeling, Spry [13] concludes that Thomson's theory is based on the erroneous precondition, and for the description of the thermoelectric phenomena four parameters of a material (σ, κ, S and π) enough, it is not needed to introduce Thomson's phenomenon.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

For almost two-centuries history of a thermoelectricity, the thermoelectric properties of the various materials have been investigated and agree of experimental data with expressions (1), (7) and (8) in some temperature intervals, assuming constancy (weakly changing) of values S, π and τ, as well as essential deviations from these expressions have detected especially at low T. Temperature dependence $S(T)$ of various materials is shown in Fig. 2.

Let's note some features of experimental data presented in Fig. 2: 1) sharp change of $S(T)$ at low temperatures; 2) change of a sign S in some cases; 3) the maximum value S in many materials essentially exceeds the limit 86 muV/K specified above. For example, in the compound $TlInSe_2$ $S \approx 10$ V/K at $T \leq 100$ K (Fig. 2*j*), and in the organic semiconductor $(TMTSF)_2PF_6$ $S(T)$ grows at $T \to 0$ K (Fig. 2*i*) instead of reduction according to the theory. Properties 1) and 2) have been found in metals more than 100 years ago [4]. Consequence of these features is strong temperature dependence of Peltye π and Thomson τ coefficients, defined by relations (4) and (5).

Zeeger [6] gives dependence of $S(T)$ in silicon (Fig. 2*d*) where $S(T) \approx 100$ mV/K is reached at $T = 30$ K, as confirmation of phonon drag. However there is a question what is a source of additional energy of electrons to carry out the energy conservation law.

The silicate glass doped by ruthenium oxide [23-25] stands by itself among the materials which thermoelectric properties have investigated. This glass has metallic properties ($S \approx 10–20$ μV/K) near room temperature, and the maximum of $S(T) \approx 1.7$ mV/K is observed not at low temperatures, but at $T \approx 970–1000$ K (Fig. 2*k*). Such behaviour, being accompanied similar change of resistance $R(T)$, is a consequence of structural transformations in silicate nanocrystals leading to change of location of the impurity band relative to valence band of glass [23, 26].

Unfortunately in known publications, there are not enough results of simultaneous measurement of $S(T)$ and $R(T)$ on the same samples so interpretation of features of $S(T)$ shown on Fig. 2 is quite complicated.

IV. POSSIBLE WAYS TO SOLVE THE PROBLEMS IN THERMOELECTRICITY

Two directions are possible to look for solutions of problems of the thermoelectricity theory. **The first** direction consists in the accounting of nonlinear correlations of thermodynamic forces and flows in expressions (7) and (8) by including the highest order terms (at least - the second order):

$$j = -L_{11}\nabla\frac{\mu}{T} + L_{12}\nabla\frac{1}{T} + \frac{1}{2}L_{13}\nabla\frac{\mu}{T}\nabla\frac{1}{T} + \frac{1}{2}L_{14}\left(\nabla\frac{\mu}{T}\right)^2 + \frac{1}{2}L_{15}\left(\nabla\frac{1}{T}\right)^2, \qquad (9)$$

$$q = -L_{21}\nabla\frac{\mu}{T} + L_{22}\nabla\frac{1}{T} + \frac{1}{2}L_{23}\nabla\frac{\mu}{T}\nabla\frac{1}{T} + \frac{1}{2}L_{24}\left(\nabla\frac{\mu}{T}\right)^2 + \frac{1}{2}L_{25}\left(\nabla\frac{1}{T}\right)^2 - \mu j. \qquad (10)$$

Bakhareva [27] confirms that for coefficients of a linear parts of expressions (9) and (10) the Onsager's reciprocity relations is again carried out: $L_{12} = L_{21}$. The nonlinear terms cause bifurcation, turbulence and a hysteresis, complex chemical processes (for example, Belousov-Zhabotinsky reactions), self-organizing of various systems, including biological (up to emergence of life). These phenomena are considered in Prigogine's fundamental works [28], Bakhareva's [27] and Maksimov's [29] monographs, mainly with reference to chemical and biological processes.

Nonlinear properties in thermoelectricity were considered in a number of works [30-33] mainly as a result of the high gradients of temperature arising in nanostructures. Cimmelli et al. [30] note violation of Onsager's reciprocity relations because of nonlinear processes. But more detailed consideration of the problem compels one to admit impossibility of same gradients. Moreover the conception of temperature comes some undefined at nanoscale.

The second possible direction to eliminate the collected divergences of experiment and the theory of the thermoelectric phenomena, most likely, as supplementing previous, is based on the wave nature of thermal radiation. The matter is that in existing theories of the thermoelectric phenomena thermal influence is considered only as process of energy transmission from a heater to electronic gas (the thermal engine) and pressure of electronic gas $p = nk_{Á}T$ changes. In absence of temperature gradient the difference of pressure of electron gas in contacting conductors is counterbalanced by a difference of contact potential. Difference of temperatures in diverse conductors redistributes mobile charges and creates thermoemf [5].

Such consideration remains out of sight such phenomena as dispersion, resonance, the nonlinearity, caused by the wave nature of thermal radiation (Planck's formula) as a wide band electromagnetic oscillations, and gas of free electrons in conductors as oscillatory system (plasma or Langmuir oscillations) with own frequency $\omega_p = \sqrt{ne^2 / m^*\varepsilon\varepsilon_0}$, where m^* – effective mass of electrons, ε_0 – electric constant, ε – dielectric permeability of a material studied [34].

Probably, observable features of $S(T)$ in various materials (Fig. 2) are a consequence of temperature dependence of m^*, ε or n of thermoelectric materials, especially in thin transitional region of their contact where a strong dependence of properties of materials and forces operating on electrons on spatial coordinates take place.

Such approach to the thermoelectric phenomena enters into consideration, unlike linear nonequilibrium thermodynamics, their temporary characteristics.

V. CONCLUSION

Comparison of the theory of the thermoelectric phenomena and experimental data in various materials (metals and their alloys, oxides, borides, silicides, intermetallic compounds) with different structure shows that observed temperature dependence of Seebeck coefficient (and respectively Peltye and Thomson coefficients) has the features common for all materials (nonlinearity, an extremum, sign of change) and essentially differs from theoretical representations. It is shown that possible ways to eliminate these divergences are the accounting of temperature dependence of parametres of a material (an electrical conductivity, thermal conductivity, Seebeck, Peltye and Thomson coefficients) with simultaneous consideration of wave properties of thermal radiation. Also simultaneous experimental study of dependences of $S(T)$ and $R(T)$ as well as structural changes on the same sample is necessary.

From the experimental point of view it is required as well to find out where thermoemf arises – in a homogeneous part of a sample or on contacts – so far as Seebeck and Peltye phenomena are considered mutually reversible and appearance of the last on contact of two differing materials have unequivocally established.

Work is supported by grant of UzbekAST (the project BF-2-017).

REFERENCES

1. G.A. Slack. In: CRC Handbook of Thermoelectrics. D.M. Rowe (editor) (CRC Press, Boca Raton, 1995).
2. I. Terasaki, Phys. Rev. B **56**, R12685 (1997).
3. W.K. Thomson. In: Mathematical and Physical Papers **1,** 174 (Cambridge University Press, London, 1882).
4. A.G. Samoylovich, L.L. Korenblit, UFN **49** (2), 243 (1953); **49** (3), 337 (1953).
5. O.D. Khvolson. Course of Physics (Rikker's publishing house, Petrograd, 1915). (In Russian).
6. K. Seeger. Semiconductor Physics (Springer-Verlag, Wien-New York, 2004).
7. Tables of physical quantities. I.K. Kikoin (ed) (Atomizdat, Moscow, 1977), page 462 (in Russian).
8. H.J. Goldsmid. Introduction to Thermoelectricity (Springer, Berlin-Heidelberg, 2010).
9. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931); Phys. Rev. **38**, 2265 (1931).
10. M.I. Ignatov et al., J. Sol. St. Chem., **179**, 2805 (2006).
11. M.I. Ignatov. Thermoemf of Rare-Earth Compounds with Strong Electronic Correlations. PhD Thesis in physics (Moscow, Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences, 2006 (in Russian).
12. Y.V. Ivanov, M.V. Vedernikov, Yu.I. Ravich, Jetp Letters **69** (4), 317, https://doi.org/10.1134/1.568030.
13. M. Spry. Rethinking Thermoelectric Effects in Seebeck and Peltier Elements: Toward a Unifying Paradigm (Great Trout Press, Traverse City, 2015).
14. J.S. Dugdale. The Electrical Properties of Metals and Alloys (Edward Arnold, London, 1977).
15. J.W. Christian et al. doi:10.1098/rspa.1958.0078.
16. T.H. Geballe and G.W. Hull, Phys. Rev. **94**, 1134 (1954).
17. T.H. Geballe and G.W. Hull, Phys. Rev. **98**, 940 (1955).
18. O.A. Gudayev, V.K. Malinovsky, Physics of the Solid State **44** (12), 2120 (2002).
19. A. Bentien et al., Europhys. Letters, **80** 17008 (2007).
20. R.T. IV Littleton et al., Applied Physics Letters **72** (16), 2056 (1998).
21. Yo. Machida et al., Physical Review Letters **116** (8), 087003 (2016).

22. N. Mamedov et al., Thin Solid Films **499**, 275 (2006).
23. G. Abdurakhmanov, World J. Cond. Matter Phys. **4** (3), 166 (2014).
24. G. Abdurakhmanov and N.G. Abdurakhmanova, Phys. Stat. Sol. (a) **202**, 1799 (2005).
25. G. Abdurakhmanov, American J. Materials Science **1**, № 1, 12 (2011).
26. G. Abdurakhmanov and G.S. Vakhidova, American J. Materials Science **2** (1), 37 (2012).
27. I.F. Bakhareva. Nonlinear Nonequilibrium Thermodynamics (Saratov State University Publishing House, Saratov, Russia, 1976) (in Russian).
28. D. Kondepudi, I. Prigozhin. Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures (John Wiley and Sons, 1999).
29. A.I. Maksimov. Introduction to Nonlinear Physical Chemistry (Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia, 2014) (in Russian).
30. V.A. Cimmelli, A. Sellitto, D. Jou, Proc. of the Royal Society A **470,** № 2170 (2014). DOI: 10.1098/rspa.2014.0265.
31. T. Zhang, J. Computational Intelligence and Electronic Systems, **4** (1), 59 (2015).
32. O. Yamashita, Applied Energy **86,** 1746 (2009). DOI:10.1016/j.enconman.2009.04.019
33. G. Benenti et al. Colloquium: Fundamental Aspects of Steady State Heat to Work Conversion (2013), arXiv:1311.4430v1 [cond-mat.stat-mech].
34. L.A. Artsimovich, R.Z. Sagdeev. Plasma Physics for Physicists (Atomizdat, Moscow, 1979), page 10-15 (In Russian).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.9-17

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ КОЛЕБАНИЯМИ РЕШЕТКИ И ТЕПЛОВЫМ УШИРЕНИЕМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

Г. Гулямов[1], А.Г. Гулямов[2], Н.Ю. Шарибаев[3], У.И. Эркабоев[3]

[1]Наманганский инженерно-строительный институт, Наманган, Узбекистан
[2]Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан
[3]Наманганский инженерно-технологический институт, Наманган, Узбекистан
(Получена 30.10.2017)

Яримўтказгичлардаги энергетик тирқишларнинг температуравий боғлиқлиги кўриб чиқилган. Эффектив масса услуби яқинлашиши ёрдамида тақиқланган соҳа кенглигининг электронларнинг панжара тебранишлари билан таъсирлашиши ва кристаллнинг иссиқлик кенгайиши ҳисобига ўзгариши аниқланган. Олинган назарий натижалар экспериментал натижалар билан солиштирилган. Тақиқланган соҳа кенглигини температуравий боғлиқлигини тушунтириш учун энергетик сатхларнинг термик кенгайиш уллушларини ҳисобга олиш лозимлиги кўрсатиб берилган. Тақиқланган соҳа кенглигини тўлиқ ўзгариши электронларнинг панжара тебранишлари билан таъсирлашуви ва рухсат этилган соҳалардаги энергетик сатхларининг термик кенгайиши ҳисобига содир бўлиши аниқланган.

Рассмотрена температурная зависимость ширины запрещенной зоны в полупроводниках. В приближении метода эффективной массы определяется изменение ширины запрещенной зоны за счет взаимодействия электронов с колебаниями решетки и теплового уширения энергетических уровней. Результаты теории сравниваются с экспериментальными результатами. Показано, что для объяснения зависимости ширины запрещенной зоны необходимо учитывать вклад термического уширения энергетических уровней. Установлено, что полное изменение ширины запрещенной зоны определяется как взаимодействием электронов с колебаниями решетки, так и тепловым уширением уровней энергии в разрешенных зонах.

The temperature dependence of the energy gaps in semiconductors is considered. In the approximation of the effective mass method, a change in the width of the forbidden band due to the interaction of electrons with lattice vibrations and thermal expansion of the crystal is determined. The results of the theory are compared with the experimental results. It is shown that in order to explain the dependence of the forbidden band width, it is necessary to take into account the contribution of the thermal broadening of the energy levels. It is established that the total change in the width of the forbidden band is determined both by the interaction of electrons with the lattice vibrations and by the thermal broadening of the energy levels in the allowed bands.

I. ВВЕДЕНИЕ

Температурной зависимости зонной структуры полупроводников посвящен ряд работ [1-15].

Основной эффект от взаимодействия между электронами и решеткой состоит в том, что оно приводит к смещению равновесных положений всех атомов решетки и сдвигу энергий электронных уровней [16]. Это приводит к тому, что ширины энергетических щелей в полупроводниках зависят от температуры. Из общих термодинамических соображений следует, что температурную зависимость ширины запрещенной зоны можно представить как изменение энергии

взаимодействия электронов с колебаниями решетки и изменение энергии электронов, обусловленное тепловым расширением кристалла без учета взаимодействия электронов с колебаниями решетки [17].

В работах [18-20] экспериментально исследовано температурное расширение и температурная зависимость $E_g(T)$ монокристаллов $FeIn_2S_4$, $CuIn_5S_8$ и $MnIn_{5.0}S_{8.5}$. Для описания зависимости $E_g(T)$ было использовано соотношение, полученное Пасслером [21]. В работах [22-23] моделированием процесса термического уширения плотности состояний полупроводника исследованы температурные зависимости ширины запрещенной зоны Ge и Si. Показано, что температурное уширение энергетических состояний зоны проводимости и валентной зоны может существенно изменить ширину запрещенной зоны и вместе с другими известными механизмами объяснить температурную зависимость ширины запрещенной зоны полупроводника.

При исследовании температурной зависимости ширины запрещенной зоны пользуются соотношением Кейса [24]. В данных моделях изменение ширины запрещенной зоны прямо пропорционально теплоемкости полупроводника. Однако в этом соотношении не учитывается термическое уширение уровней плотности состояний в полупроводнике.

II. РАСЧЁТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Расчет энергетических уровней кристалла требует решения уравнения Шредингера. В уравнении Шредингера температура не учитывается. Для того чтобы учесть температурную зависимость, предположим, что в уравнение Шредингера температура входит как параметр. Постоянная решетки a является функцией температуры. Таким образом, период решетки содержит температуру как параметр. Собственное значение уравнения Шредингера содержит температуру через положение атомов и период решетки. Отсюда следует температурная зависимость энергии электронов (как собственное значение уравнения Шредингера) в приближении эффективной массы.

Тепловое расширение изменяет среднее расстояние между атомами. Таким образом, изменение энергии электронов, обусловленное тепловым расширением, можно учитывать через температурную зависимость периода кристаллической решетки. Взаимодействие колебаний решетки с электронами учитывается через потенциал деформации.

Разложим потенциальную энергию электронов $U(R, r)$ в ряд Тейлора по колебаниям $x = R–R_0(T)$ и ограничимся вторым членом разложения. Здесь R – координаты атомов решетки, $R_0(T)$ – среднее положение атомов. Уравнение Шредингера усредним по времени $t > \omega^{-1}$, где ω – циклическая частота колебаний атомов кристалла. Тогда в адиабатическом приближении через период решетки определяется энергия электронов. Собственное значение уравнения Шредингера зависит от периода решетки, которая зависит от температуры T, $\overline{R}(T) = \overline{R}_0(T_0) + x$. Здесь $\overline{R}_0(T_0)$ – равновесное положение атомов при температуре T_0, x – отклонение положения атома кристаллической решетки от положения равновесия. Собственное значение уравнения Шредингера, которое зависит от положения атомов, определяемого температурой, равно

$$E = E_0(T) + E_1(T), \tag{1}$$

где $E_0(T)$ – решение уравнения Шредингера без учета колебаний атомов, оно зависит от температуры через период решетки $a(T)$ при температуре T, $E_1(T)$ – поправка к энергии, обусловленная колебаниями решетки без учета расширения.

Тепловое расширение приводит к деформации кристалла в линейном приближении $l = l_0(1+\alpha T)$, где l_0 – размер кристалла при $T_0 = 0$, α – коэффициент теплового расширения. Деформация сдвигает края зоны проводимости E_c и валентной зоны E_v. В общем случае положение нижнего края зоны проводимости и верхнего края валентной зоны зависит от тензора деформации $\varepsilon = \Delta l / l$. Этот сдвиг определяется следующим выражением

$$E_c(\varepsilon) = E_c(0) + \Xi_c \varepsilon, \tag{2}$$

$$E_v(\varepsilon) = E_v(0) + \Xi_v \varepsilon, \tag{3}$$

Ξ_c, Ξ_v – константы деформационного потенциала. Энергию взаимодействия, обусловленную колебаниями решетки без учета расширения кристалла, вычислим следующим образом. Разложим потенциальную энергию в ряд по колебаниям решетки

$$V(R,r) = V(R_0,r) + \left.\frac{\partial V}{\partial R}\right|_{R_0} x + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right|_{R_0} x^2 + \frac{1}{3}\left.\frac{\partial^3 V}{\partial R^3}\right|_{R_0} x^3 + \ldots$$

Здесь R_0 – равновесное положение атомов при температуре T, x – отклонение координат атомов из положения равновесия. Среднее значение по периоду колебаний дает поправку к энергии электрона

$$\overline{V_1} = \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right|_{R_0} \overline{x^2}. \tag{4}$$

Нечетные степени разложения по x превращаются в ноль.

При гармонических колебаниях средняя кинетическая и средняя потенциальная энергии равны друг другу. Поэтому полная энергия колебаний может быть найдена как удвоенная средняя потенциальная энергия $\overline{E} = 2\overline{E}_n$.

$$\overline{E}_n = k\overline{x^2}/2 = E/2. \tag{5}$$

Здесь $k = \partial^2 V / \partial R^2$ – жесткость осциллятора. Отсюда следует, что энергия взаимодействия электронов с колебаниями решетки прямо пропорциональна средней энергии колебаний осциллятора.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \approx \frac{\overline{E}_{осц}}{k}. \tag{6}$$

Энергия электрона в кристалле зависит от таких параметров, как давление, деформация и температура. В уравнении Шредингера потенциальная энергия взаимодействия зависит от межатомного расстояния, которая зависит от температуры.

Энергия электрона в кристалле E_0 в приближении эффективной массы зависит от размеров L.

$$E_0 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2 h^2 n^2}{2mL^2} = \frac{\pi^2 h^2 n^2}{2mNa^2}. \tag{7}$$

Здесь $Na = L$ – размеры кристалла, a – постоянная решетки, N – число атомов кристалла на длине L, энергия электронов зависит от размера образца, который зависит от температуры следующим образом: $L = L_0(1+\alpha T)$, где L_0 – размер решетки при абсолютном нуле температуры T = 0, α – коэффициент теплового расширения кристалла. Тогда температурная зависимость $E_0(T)$ может быть записана в следующем виде

$$E_0(T) = \frac{T^2h^2n^2}{2mL_0^2(1+\alpha T)} = \frac{E_0(0)}{(1+\alpha T)^2}, \tag{8}$$

где

$$E_0(0) = \frac{\pi^2h^2n^2}{2mL_0^2}.$$

Изменение ширины запрещенной зоны, обусловленное тепловым расширением, равно

$$\Delta E_g(T) = E_g(0)\left(\frac{1}{(1+\alpha T)^2} - 1\right). \tag{9}$$

Изменение энергии краев зон, обусловленное тепловым расширением, можно учесть через потенциал деформации по формулам (2) и (3). Поскольку тепловое расширение и относительная деформация связаны соотношением $\varepsilon = \Delta L / L = \alpha T$, то изменение краев зон определяется следующими соотношениями

$$E_c(\varepsilon) = E_c(0) + \Xi_c\alpha T, \tag{10}$$

$$E_v(\varepsilon) = E_v(0) + \Xi_v\alpha T. \tag{11}$$

Тогда изменение ширины запрещенной зоны за счет сдвига краев принимает вид

$$E_g(T) = E_c(T) - E_v(T) = E_c(0) - E_v(0) + \Xi_c\alpha T - \Xi_v\alpha T = E_g(0) + (\Xi_c - \Xi_v)\alpha T, \tag{12}$$

и полное изменение ширины запрещенной зоны за счет теплового расширения равно

$$\Delta E_g(T) = (\Xi_c - \Xi_v)\alpha T - E_n\left(\frac{1}{1-\alpha T} - 1\right). \tag{13}$$

Изменение энергетической щели, обусловленное как взаимодействием электронов с колебаниями решетки, так и тепловым расширением образца, определяется суммой выражений (9) и (13) при $\alpha T << 1$

$$E_g(T) - E_g(0) = \frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\frac{\overline{\varepsilon}}{k} + (\Xi_c + \Xi_v + 2E_n)\alpha T. \tag{14}$$

Это соотношение является достаточно общим и может быть использовано для анализа экспериментальных результатов. Средняя энергия $\overline{\varepsilon}$ колебаний и теплоемкость решетки при постоянном объеме связаны соотношением [24]

$$C_V = \partial\overline{\varepsilon} / \partial T. \tag{15}$$

Коэффициент теплового расширения α и теплоемкость связаны соотношением Грюнайзена [24]

$$\alpha = \frac{\beta}{\chi}\gamma C_V(T), \tag{16}$$

где β – термический коэффициент объемного расширения, $\chi = dV/Vdp$ – сжимаемость, γ – коэффициент Грюнайзена. При температурах $T > T_D$ средняя энергия осциллятора $\bar{E}_{осц} = C_V T$.

Тогда изменение ширины запрещенной зоны можно представить в виде:

$$\Delta E_g(T) = \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} C(T) T + \theta \frac{\beta}{\chi}\gamma C_V(T) T = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} + \theta \frac{\beta}{\chi}\gamma \right) C_V(T) T. \tag{17}$$

При высоких температурах $T >> T_D$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} + \theta \frac{\beta}{\chi}\gamma \right) C_V(T) T. \tag{18}$$

Это есть известное соотношение Кейса [24].

Предположим, что соотношение Кейса справедливо и при низких температурах. Считая температурную зависимость коэффициента перед $C_V(T)$ слабой, можно предположить, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны определяется температурной зависимостью $C_V(T)$.

Расчет по формуле (14) и соотношение Кейса учитывают взаимодействие электронов с колебаниями решетки и тепловым расширением, но не учитывают уширение энергетических уровней зоны проводимости и валентной зоны. Как показано в работах [22, 23], термическое уширение энергетических уровней приводит к уменьшению ширины энергетических щелей. Термическое уширение дискретных уровней – чисто статистический эффект и не зависит от механизмов взаимодействия электронов с колебаниями решетки. Поэтому изменение ширины запрещенной зоны, обусловленное термическим уширением, не содержит параметров взаимодействия электронов и фононов, а определяется экспериментальной точностью прибора, по измерениям которого определяется ширина запрещенной зоны.

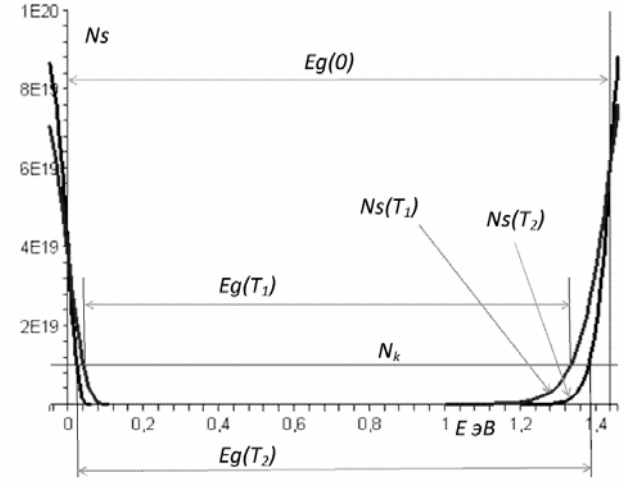


Рис. 1. График зависимости плотности энергетических состояний от энергии для температур T_1=300 К и T_2=77 К. Получен с помощью модели [25] температурного уширения энергетических уровней.

На рис. 1 приведен график зависимости плотности энергетических состояний $N_s(E, T)$ от энергии для разных температур T_1=300 К и T_2=77 К, полученный с помощью модели [25].

На графике N_k – критическая концентрация, определяющая границу между разрешённой и запрещенной зоной полупроводника. Ширина запрещенной зоны для каждой температуры определяется решением трансцендентного уравнения.

$$N_s(E_{vT}, T) = N_k,$$
$$N_s(E_{CT}, T) = N_k,$$
$$E_g(T) = E_{CT} - E_{vT}.$$

Таким образом, полное изменение ширины запрещенной зоны с температурой состоит из суммы, обусловленной взаимодействием электронов с колебаниями решетки и тепловым расширением уровней зоны проводимости и валентной зоны.

Изменение ширины запрещенной зоны с температурой, учитывающее только взаимодействие электронов с колебаниями решетки, недостаточно для объяснения экспериментальных результатов [18-20]. Поэтому необходимо учитывать термическое уширение плотности состояний, которое зависит от критической концентрации N_k [22, 23, 25]. Последняя определяется чувствительностью измерительного прибора и метода измерения ширины запрещенной зоны. Таким образом, термическое уширение уровней в разрешенных зонах, температурная зависимость термодинамической плотности состояний и взаимодействие электронов с колебаниями решетки приведут к температурной зависимости ширины запрещенной зоны. Для определения полного изменения ширины запрещенной зоны с ростом температуры нужно учитывать температурную зависимость плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, обусловленную тепловым уширением, а также сдвиг уровней электронов, обусловленный электрон-фононным взаимодействием и тепловым расширением кристаллической решетки.

III. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В работах [18-20] представлена температурная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ для новых полупроводниковых материалов (см. рис. 2 и 3). Видно, что зависимость имеет вид, характерный для полупроводников, с понижением температуры ширина запрещенной зоны возрастает [26]. Для описания зависимости $E_g(T)$ было использовано следующее соотношение [21]:

$$E_g = E_g(0) - \frac{\gamma\Theta}{2}\left(\sqrt[4]{1+\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{2T}{\Theta}\right)^2+\left(\frac{2T}{\Theta}\right)^4}-1\right), \qquad (19)$$

где γ – константа. Значение Θ связано с температурой Дебая (Θ_D) для тройных соединений выражением $\Theta = (3/4)\Theta_D$. В расчетах мы использовали следующие величины: $\gamma = 3.70\times10^{-4}$, $E_g(0)$ = 1.441 эВ, Θ_D = 249 К.

Для описания зависимости $E_g(T)$ воспользуемся также соотношением Кейса

$$E_g = E_g(0) - C_V \alpha T, \qquad (20)$$

где α – коэффициент пропорциональности, C_V – теплоемкость, которая при посто-

янном объеме для модели Эйнштейна определяется выражением $C_V = \frac{\Theta^2 \exp(\Theta/T)}{T^2\left(\exp(\Theta/T)-1\right)^2}$.

При учете термического уширения уровней температурная зависимость $E_g(T)$ выглядит следующим образом:

$$E_g = E_g(0) - C_V \alpha T - \Delta E_g(T), \tag{21}$$

где последний член уравнения обусловлен тепловым уширением энергетических уровней зоны проводимости и валентной зоны.

На рис. 2 представлены температурные зависимости ширины запрещенной зоны для тройных соединений $FeIn_2S_4$ и $CuIn_5S_8$. Для каждого соединения приведены по три кривых. Сплошные кривые – эксперименты, полученные в работах [18,19], штрих-пунктирные кривые получены по соотношению Кейса, штриховые кривые также получены по соотношению Кейса, но с учетом теплового уширения.

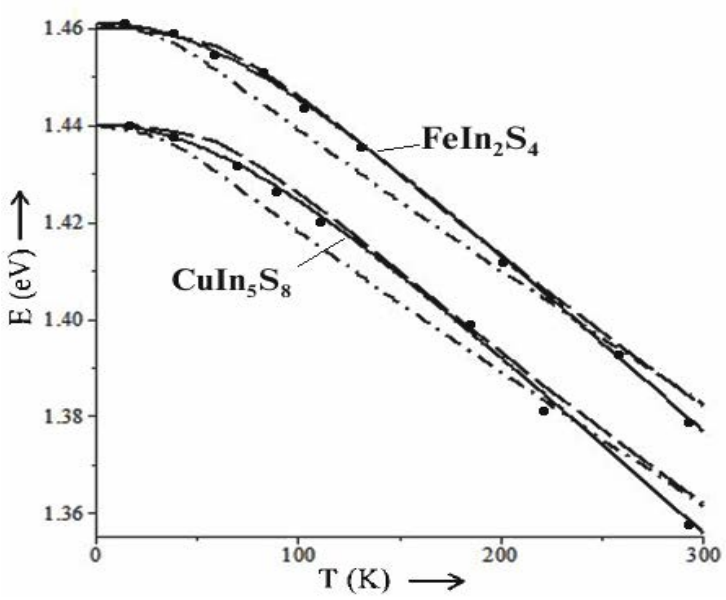


Рис. 2. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для тройных соединений $FeIn_2S_4$ [18] и $CuIn_5S_8$ [19]. Для каждого соединения приведены по три кривых: сплошные кривые – эксперименты, полученные в работах [18, 19]; штрих-пунктирные кривые, полученные по соотношению Кейса; штриховые кривые, полученные по соотношению Кейса с учетом теплового уширения.

На рис. 3 представлена температурная зависимость ширины запрещенной зоны для монокристалла $MnIn_5S_{8.5}$. Здесь также приведены по три кривых, где сплошная кривая – эксперимент [20]; штрих-пунктирная кривая получена по соотношению Кейса; штриховая кривая также получена по соотношению Кейса, но с учетом теплового уширения.

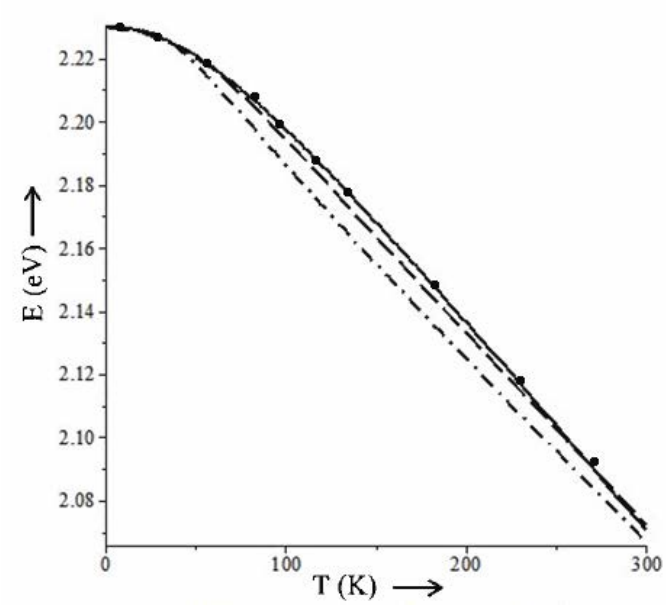


Рис. 3. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для монокристалла $MnIn_5S_{8.5}$ [20]. Приведены три кривые; сплошная кривая – эксперимент, полученный в работе [20]; штрих-пунктирная кривая – это кривая, полученная по соотношению Кейса; штриховая кривая – это кривая, полученная по соотношению Кейса с учетом теплового уширения.

Анализ рис. 2 и 3 показывает, что учет теплового уширения энергетических зон дает более близкие к эксперименту значения температурной зависимости ширины запрещенной зоны.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе изложенного можно сделать следующее заключение. Для объяснения температурной зависимости ширины запрещенной зоны необходимо учитывать вклад термического уширения энергетических уровней. Полное изменение ширины запрещенной зоны определяется как взаимодействием электронов с колебаниями решетки, так и термическим уширением энергетических уровней в разрешенных зонах.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Raslan, P. Lafleur, W.A. Atkinson, Phys. Rev. B **95**, 054106 (2017).
2. John R. Tolsma, Alessandro Principi, Reza Asgari, Marco Polini, Allan H. MacDonald, Phys. Rev. B **93**, 045120 (2016).
3. Xurui Li, Meijie Han, Xiaolong Zhang, Chao Shan, Zhigao Hu, Ziqiang Zhu, Junhao Chu, Phys. Rev. B **90**, 035308 (2014).
4. X.R. Li, M.J. Han, P. Chang, Z.G. Hu, Y.W. Li, Z.Q. Zhu, J.H. Chu, Appl. Phys. Lett. **104**, 012103 (2014).
5. Prashant K. Sarswat, Michael L. Free, Physica B **407**, 108 (2012).
6. J. Bhosale et al., Phys. Rev. B **86**, 195208 (2012).
7. Marios Zacharias and Feliciano Giustino, Phys. Rev. B **94**, 075125 (2016).

8. Rafael Ramírez, Carlos P. Herrero, Eduardo R. Hernández, Phys. Rev. B **73**, 245202 (2006).
9. Manuel Cardona, T.A. Meyer, M.L.W. Thewalt, Phys. Rev. Lett. **92**, 196403-1 (2004).
10. M. Cardona et al., Phys. Rev. B **80**, 195204 (2009).
11. Yinchang Zhao et al., Phys. Rev. B **95**, 014307 (2017).
12. Huakun Zuo et al., Phys. Rev. B **95**, 014502 (2017).
13. Y. Aytac et al., J. Appl. Phys. **119**, 215705 (2016).
14. Y. Aytac et al., Phys. Rev. Appl. **5**, 054016 (2016).
15. Paul J. Roland, Khagendra P. Bhandari, Randy J. Ellingson, J. Appl. Phys. **119**, 094307 (2016).
16. B.K. Ridley. Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press Oxford, Oxford, 1999).
17. I.M. Tsidilkovsky. Electrons and Holes in Semiconductors. Energy Spectrum and Dynamics (Nauka, Moscow, 1972), (In Russian).
18. I.V. Bodnar and S.A. Pavlukovets, Semiconductors **45**, No.11, 1395 (2011).
19. I.V. Bodnar, Semiconductors **46**, No.5, 602 (2012).
20. I.V. Bodnar, Semiconductors **48**, No.10, 1303 (2014).
21. R. Pässler, J. Appl. Phys. **90**, No.8, 3956 (2001).
22. G. Gulyamov and N. Sharibaev, PSE **10**, No.2 (2012).
23. G. Gulyamov, N. Sharibaev, U. Erkaboev, PSE **10**, No.4 (2012).
24. V.M. Fridkin. Ferroelectric Semiconductors (Nauka, Moscow, 1976), (In Russian).
25. G. Gulyamov, N.Yu. Sharibaev, U.I. Erkaboev, World Journal of Condensed Matter Physics **3**, 216 (2013).
26. Yu.I. Uhanov. Optical Properties of Semiconductors (Nauka, Moscow, 1977), (In Russian).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.18-25

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОКЛАСТЕРЕ LaF_3

В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, 100125 Ташкент, ул. Дурмон йули, 33, Узбекистан, valeriy.1980@mail.ru

(Получена 04.08.2017)

Бу ишда 3.5×2.0×2.2 нм ўлчамли, 1200 та иондан иборат ҳар хил қисмли LaF_3 кристалл панжарадаги элементар тартибсизланиш актида катак ички ҳаракатланиш рельефи квант-кимёвий ҳисоблаш профили натижалари кўрсатилган. Диэлектрик ва юқори ўтказувчанлик фазалар учун нанокластернинг марказий қисмидаги анион панжара остида чегераловчи ҳаракат потенциал тўсиқлари, қиррасида тахминан 1.5–2 баробар ошиши аниқланган. Шу сабабга кўра кристалл қиррасида анион панжарасининг эффектив термостимул ҳаракатланиш унинг марказий соҳасидаги фтор ионларининг эффектив ҳаракатланишига нисбатан бир неча тартибга ортиқ бўлиши кўрсатилган.

Представлены результаты квантовохимических расчетов профилей внутриячеечного потенциального рельефа при элементарном акте разупорядочения в различных частях решетки кристаллита LaF_3 размером 3.5×2.0×2.2 нм, содержащего 1200 ионов. Для диэлектрической и высокопроводящей фаз установлено, что потенциальные барьеры, ограничивающие движение в анионной подрешетке, в центральной части нанокластера примерно в 1.5–2.0 раза превышают потенциальные барьеры на его гранях. Показано, что по этой причине эффективность термостимулированного движения в анионной подрешетке на гранях кристаллита на несколько порядков превосходит эффективность движения ионов фтора в его центральных областях.

The results of quantum-chemical calculations of the profiles of the intracellular potential relief are presented for an elementary disordering event in different parts of the LaF_3 crystallite lattice of size 3.5×2.0×2.2 nm containing 1200 ions. For the dielectric and high-conductivity phases, it was established that the potential barriers limiting the motion in the anion sublattice in the central part of the nanoclusters are approximately 1.5–2.0 times higher than the potential barriers on its faces. For this reason the efficiency of thermostimulated motion in the anion sublattice on the faces of the crystallite exceeds by several orders of magnitude of the efficiency of the movement of fluoride ions in its central regions (parts).

I. ВВЕДЕНИЕ

Частным случаем широкого класса ионопроводящих соединений являются суперионные (СИ) кристаллы – особый класс твердых материалов, в которых фазовые превращения (ФП) связаны с температурным разупорядочением одной из кристаллических подрешеток и определяются переходом системы ионов из диэлектрического (ДЭ) состояния в СИ. В первом приближении в СИ фазе они представляют собой “жидкость” подвижных ионов, текущую в подрешетке неподвижных ионов. С точки зрения фундаментальных процессов, в частности процессов переноса, эти материалы занимают промежуточное положение между жидкостью и твердым телом.

В качестве объекта исследования выбран трифторид лантана LaF_3 и его аналоги структурного типа тисонита – LnF_3 (Ln = La, Ce, Pr), представляющие собой

типичные твердые электролиты с проводимостью порядка 10^{-5}–10^{-3} S/cm [1–3], которая примерно на 5–7 порядков превосходит проводимость обычных ионных кристаллов. В кристаллах LnF_3 переход из ДЭ фазы в СИ размыт в некотором интервале температур и не сопровождается значительной перестройкой структуры кристаллической решетки [4, 5]. Например, разупорядочение анионной подрешетки в кристалле LaF_3 происходит в области температур ≈180–460 К и продолжается до температуры плавления решетки. При этом в области ≈180–300 К разупорядочение решетки определяется движением в подрешетке ионов F_1, составляющих 2/3 от общего числа ионов фтора (см. рис. 1). Оставшиеся ионы фтора F_2 и F_3 образуют вместе с ионами металла базовые анионно-катионные плоскости. Подрешетки этих ионов разупорядочиваются при температурах, превышающих 400–420 К [1, 2].

Интерес, проявляемый специалистами по исследованию процессов переноса к LnF_3 определяется широкими возможностями их приложения в различных технических областях. Они находят широкое применение в качестве материала для рабочих модулей в твердотельных батареях, электрохромных дисплеях, электрохимических сенсорах, газоаналитических датчиках и различных оптоионных устройствах [6-8]. Достаточно важным фактором при различных технических приложениях выступает и то обстоятельство, что сравнительно высокой ионной проводимостью кристаллы LnF_3 обладают уже при комнатной температуре ($T \approx 300$ К).

К основным параметрам переноса ионов относятся энергия E_a образования точечных дефектов типа вакансия-межузельный ион и величины потенциальных барьеров E_m, ограничивающих ячеечные перемещения ионов фтора. К настоящему времени известно [1, 9, 10], что, к примеру, в кристалле LaF_3 характерные для E_a и E_m значения энергии активации лежат в интервале 0.20–0.60 eV. Понятно, что такие различающиеся значения энергий E_a и E_m требуют новых модельных подходов к механизмам “плавления” анионной подрешетки и иной интерпретации полученных результатов, а также дополнительных экспериментальных исследований с применением более “тонких” методик и приемов.

В настоящей работе при помощи пакета квантовохимических программ MOPAC 2016 [11] рассчитаны величины барьеров и минимумов на пути движения ионов F_1, перемещающихся в ближайшее междоузлие в различных частях кристаллита LaF_3, а именно: в центральной части кластера и в области его поверхности. При этом квантовохимические расчеты энергетических параметров E_a и E_m в случае поверхностных перемещений ионов фтора выполнены впервые для двух фазовых состояний LaF_3 – для ДЭ и СИ фаз. Методика расчета профилей внутриячеечных потенциальных рельефов в нанокластере LaF_3 при перемещении ионов фтора из узельной позиции в ближайшее междоузлие достаточно подробно описана в [12]. В этой же работе показано, что уже при числе частиц в кластере LaF_3 порядка 600–800 активационные энергии E_a и E_m принимают значения, практически совпадающие со значениями для объемных образцов LaF_3. По этой причине для проведения расчетов и получения корректных результатов был выбран кластер “кубической” формы размером 3.5×2.0×2.2 нм, содержащий 1200 атомов.

В [10, 13] показано, что разупорядочение анионной подрешетки в кристаллах LnF_3 происходит путем теплового перемещения ионов фтора в энергетически эквивалентные междоузлия, расположенные между анионно-катионными плоскостями, с образованием массива точечных дефектов типа анионная вакансия-межузельный

анион. При этом максимально разупорядочивается лишь около 17% анионной подрешетки, хотя во внутреннем движении участвуют все ионы фтора [13].

На рис. 1*a* приведен фрагмент решетки LaF_3, содержащий такое ромбоэдрическое междоузлие. Хорошо видно, что в плоскости *XY* междоузлие ограничено двумя тройками ионов F_1, образующими шестичленное гофрированное кольцо. В направлении оси *Z* междоузлие ограничено ионами F_2 или F_3. Рис. 1*b* иллюстрирует перемещение одного из шести ионов F_1 в такое междоузлие. Очевидно, что, если междоузлие расположено в центре нанокластера, то все шесть ионов F_1, формирующих его в плоскости *XY*, эквивалентны относительно перемещения в междоузлие.

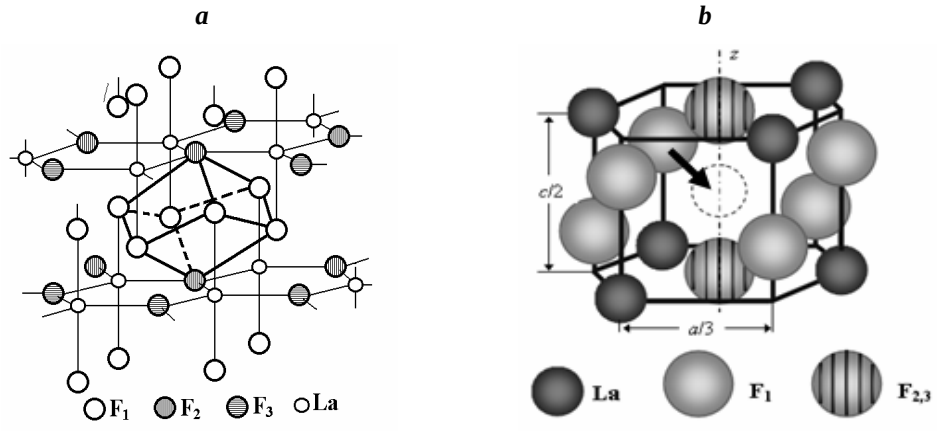


Рис. 1. Фрагмент решетки LaF_3, включающий ромбоэдрическое междоузлие между анионно-катионными плоскостями (*a*) и иллюстрация перемещения в него одного из ионов F_1 (*b*).

II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Профили потенциальных рельефов были рассчитаны для следующих типов перемещения ионов F_1. В первом случае ион F_1 выбран в центре кластера и его перемещение в междоузлие происходило параллельно постоянной решетки *a* (параллельно кристаллографической оси *X*). В другом случае перемещение иона в междоузлие осуществлялось в плоскости грани *XY*, параллельной анионно-катионным плоскостям. В третьем случае перемещение иона F_1 в междоузлие происходило также параллельно постоянной решетки *a*, но в плоскости грани *XZ*, перпендикулярной анионно-катионным плоскостям.

На рис. 2 схематично показаны направления различных типов перемещения ионов F_1 в решетке нанокластера LaF_3. Стрелки показывают направление прыжка ионов F_1 из узельных позиций решетки в междоузлие в центральной части кластера, отмеченное цифрой *1*, и в междоузлия на различных его гранях (цифры *2* и *3*). Цифры *1*, *2* и *3* соответствуют кривым *1*, *2* и *3* на рис. 3. Рис. 3 иллюстрирует результаты расчетов профилей потенциальных рельефов в ДЭ фазе кристалла LaF_3, связанных с перемещением отдельных (изолированных) ионов F_1 в различных частях кластера. Кривая *1*, приведенная для сравнения, описывает профиль потенциального рельефа в ДЭ фазе LaF_3 при перемещении иона F_1 в междоузлие в центральной части кластера; кривые же *2* и *3* показывают профили потенциальных

рельефов, связанные с перемещением в междоузлия отдельных поверхностных ионов F_1, расположенных на двух смежных гранях кластера. При проведении расчетов перемещающиеся ионы F_1 выбирались по возможности в центральных частях граней. Понятно, что противоположные грани кубической решетки структурно эквивалентны, значит, потенциальные профили на них описываются одинаковыми кривыми.

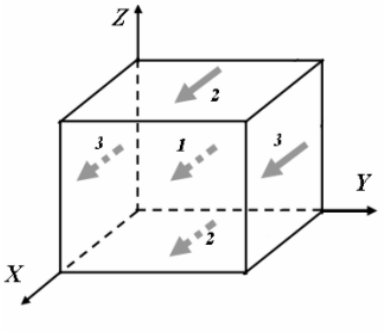


Рис. 2. Схематичное представление различных перемещений ионов F_1 в решетке нанокластера LaF_3.

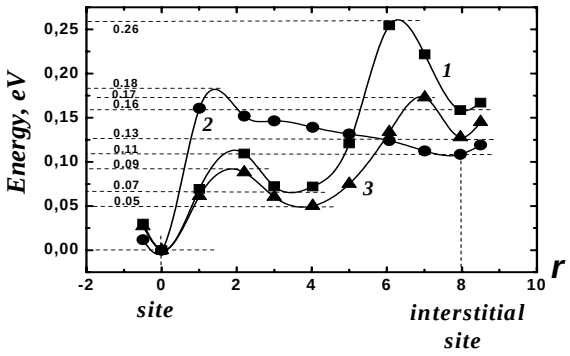


Рис. 3. Профили потенциальных рельефов в ДЭ фазе при перемещении иона F_1 из узельной позиции в междоузлия в различных областях нанокластера LaF_3.

Анализ кривых 2 и 3 и соответствующих барьеров E_m позволяет заключить, что для ДЭ фазы поверхностные прыжки ионов F_1 вдоль грани *XY* в соответствии с соотношением $\nu_i \sim \nu_0 \exp(-E_m/kT)$ реализуются значительно активнее (при прочих равных условиях), чем в центральных областях нанорешетки. Здесь ν_0 – узельная частота колебаний иона F_1, ν_i – частота его попадания на вершину барьера E_m. Величина эффективного барьера в центральной части решетки есть E_m = 0.37 eV (0.11 eV+0.26 eV, рис. 3, кривая *1*), тогда как величина барьера на грани *XY* (кривая *2*) есть E_m = 0.18 eV. Видно, что величины потенциальных барьеров различаются более чем в два раза, что обеспечивает увеличение эффективности прыжков ионов F_1 на грани *XY* более чем на три порядка. В связи с приведенным значением барьера E_m = 0.37 eV заметим, что однозначно не установлено точного критерия определения эффективной величины нескольких близко расположенных барьеров на пути перемещения мобильной частицы [14]. Относительно разумным представляется положение, по которому за эффективное значение нескольких близких барьеров в первом приближении можно принять их суммарную величину, что и было сделано выше.

Совершенно иной вид имеет потенциальный профиль в ДЭ фазе при перемещении иона F_1 вдоль грани *XZ* нанорешетки, перпендикулярной анионно-катионным плоскостям (кривая *3* на рис. 3). В этом случае эффективный барьер E_m = 0.26 eV (0.09 eV+0.17 eV). Несложный расчет с учетом приведенного выше соотношения для частоты ν_i показывает, что прыжки ионов F_1 по грани *XZ* для ДЭ состояния кристалла LaF_3 осуществляются примерно на два порядка чаще, чем в центральных областях нанорешетки. Таким образом, наиболее активный (массовый) перенос ионов F_1 в направлении кристаллографической оси *X* для ДЭ

состояния наблюдается на боковых (относительно направления движения ионов F_1) гранях кристалла LaF_3. Следовательно, высокопроводящее состояние, в первую очередь, наступает в поверхностных областях нанокластера LaF_3, с ростом температуры распространяясь на весь его объем.

На рис. 4 приводятся результаты расчетов профилей потенциального рельефа, связанных с перемещением отдельных ионов F_1 в различных частях нанокластера LaF_3, находящегося в СИ состоянии. Кривая *1* описывает профиль потенциального рельефа в СИ фазе LaF_3 при перемещении иона F_1 в междоузлие в центральной части кластера. Кривые *2* и *3* описывают профили потенциальных рельефов в СИ фазе, связанные с перемещением в междоузлия поверхностных ионов F_1. Хорошо видно, что для случаев перемещения ионов F_1 по граням кристаллита величины эффективных барьеров E_m существенно меньше значения эффективного барьера, ограничивающего движение иона F_1 в центре решетки. В случае движения по грани *XY* (кривая *2*) в СИ фазе величина барьера E_m равна 0.06 eV, что в три раза меньше, чем величина барьера E_m = 0.18 эВ в ДЭ состоянии кристалла LaF_3 (рис. 3). Такое значительное уменьшение барьера при переходе в высокопроводящее состояние хорошо согласуется с известным в физике СИ проводников положением, по которому в высокопроводящей фазе внутриячеечное движение ионов происходит значительно эффективнее, чем в ДЭ состоянии кристалла. При движении иона F_1 по смежной грани *XZ* (кривая *3* на рис. 4) барьер E_m составляет 0.13 eV (0.04 eV+ 0.09 eV), тогда как в ДЭ фазе этот барьер составлял 0.26 eV.

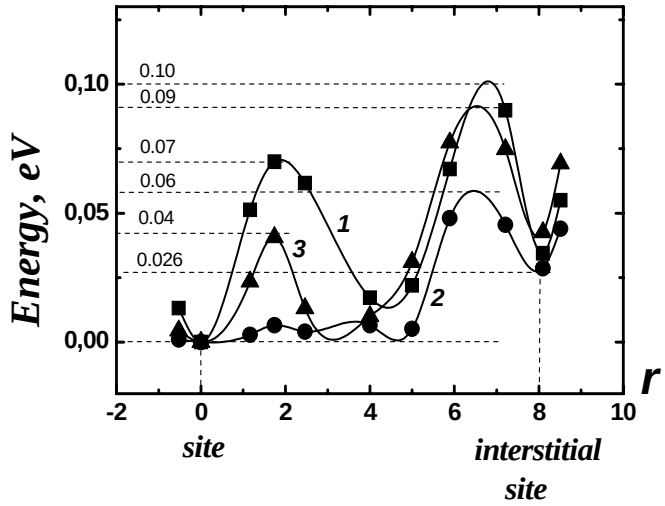


Рис. 4. Профили потенциальных рельефов в СИ фазе при перемещении иона F_1 из узельной позиции в междоузлие в различных областях нанокластера LaF_3.

Простые оценки частоты ν_i реализованных прыжков показывают, что, при переходе в СИ фазу барьер, ограничивающий перемещение иона F_1 вдоль грани *XZ*, уменьшается в два раза. Это обстоятельство приводит к увеличению эффективности ионного переноса на грани *XZ* почти на три порядка. Квантовохимические расчеты показали, что в СИ фазе величина барьера E_m в центральной части кластера составляет 0.17 eV (0.07 eV+0.10 eV), тогда как в ДЭ

фазе барьер составлял E_m = 0.37 eV (0.11 eV+0.26 eV). Следовательно, барьер E_m в центре нанорешетки при переходе в СИ состояние уменьшается, более чем в два раза, что соответствует увеличению эффективности движения в подрешетке ионов F_1 более чем на три порядка.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что в СИ фазе LaF_3 частота прыжков ионов фтора F_1 на его гранях на несколько порядков превосходит частоту прыжков в его центральной части. Разупорядочение подрешеток F_2 и F_3 в работе не рассматривается, поскольку соответствующие им ионы фтора составляют лишь около 30% анионной подрешетки.

Похожим образом ведут себя активационные энергии E_a, определяющие приращение решеточной энергии кристалла при перемещении иона из узла, например, в междоузлие (восьмая позиция на рис. 3 и 4). Хорошо видно, что для СИ состояния кристалла LaF_3 значения E_a лежат в интервале ≈0.03–0.04 eV (рис. 4) при перемещении ионов F_1 в различных частях кластера. Для ДЭ же состояния кристалла LaF_3 (рис. 3) значения E_a при перемещении иона фтора в центральных областях нанокластера в среднем на 25% превышают значения E_a для его поверхностных областей. Из этого следует, что с ростом температуры процесс разупорядочения решетки LaF_3 вначале активизируется на поверхности нанокластера. Такой же вывод был сделан выше при рассмотрении потенциальных барьеров E_m. Для случая перемещения ионов F_1 в ДЭ фазе кристаллита LaF_3 значениям E_a соответствуют, как и следовало ожидать [6], значительно бóльшие энергии в интервале 0.11–0.16 eV (рис. 3). Проведенные квантовохимические расчеты позволяют заключить, что как в ДЭ, так и в СИ фазе движение ионов F_1 по поверхности нанокластера происходит на несколько порядков эффективнее, чем перемещение ионов фтора в его центральных частях. Между тем, этот вывод можно назвать достаточно ожидаемым, поскольку число межчастичных связей для поверхностных ионов, как правило, заметно меньше числа связей для ионов, расположенных во внутренних областях решетки. Следовательно, ионам, расположенным на поверхности кристаллита, соответствуют значительно меньшие значения энергии связи. Таким образом, впервые квантовохимическими расчетами для высокопроводящего состояния LaF_3 установлен эффект аномально высокой подвижности ионов фтора на поверхности нанокластера по сравнению с движением ионов фтора в его центральных частях.

Все сказанное выше позволяет заключить, что, возможно, уже в недалекой перспективе при разработке конструкционных материалов, например, для батарей и аккумуляторов с высокими плотностями тока вместо ионопроводящих элементов цилиндрической и прямоугольной формы будут использовать трубчатые наноконструкции (практически без потери плотности электрического тока). Иными словами, описанный эффект аномально высокой подвижности ионов фтора на поверхности нанокластера может оказаться определяющим фактором при разработке рабочих элементов на основе наноструктурированных ионопроводящих материалов в различных технических устройствах микроэлектроники.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сделана попытка показать изменение энергетических параметров, определяющих эффективность переноса ионов фтора при их перемещении в различных областях нанорешетки СИ кристалла LaF_3, а также показать зависимость

этих параметров от степени её разупорядочения, в частности, при переходе из ДЭ состояния в СИ фазу.

Анализ работ последних лет показал, что, впрямую описать зависимость энергетических параметров, характеризующих эффективность внутриячеечного переноса ионов фтора, от степени разупорядочения решетки кристалла LaF_3, к примеру, в рамках классической термодинамики, достаточно сложно [6]. Как правило, используемые при этом физические подходы и математические приемы приводят, с одной стороны, к сложным математическим выкладкам, связанным с флуктуационным характером процесса образования точечных дефектов типа узельная вакансия-межузельный ион, а с другой – к существенному увеличению компьютерного времени моделирования. Между тем, с развитием компьютерной техники и современного программного обеспечения проблема описания связи величины энергетических параметров E_a и E_m с различными типами разупорядочения нанорешетки LaF_3 может быть в значительной мере разрешена. Под различными типами разупорядочения нанорешетки следует понимать перемещение ионов фтора в различных её областях (в нашем случае в центральной части нанорешетки и вдоль её поверхностей). Особо отметим то обстоятельство, что современное компьютерное моделирование дает уникальную возможность на микроскопическом (атомарном) уровне исследовать особенности внутриячечного движения отдельных ионов в широком интервале температур (конечно, при условии, что заданная кристаллическая структура реально отражает особенности моделируемой решетки твердого тела).

Более того, квантовохимическое моделирование процессов перемещения ионов в разупорядочивающейся подрешетке в ряде случаев может обеспечить выявление новой, более детальной информации о диффузионном движении ионов, получение которой в лабораторных экспериментах очень затруднено либо просто невозможно. По этой причине получаемые посредством квантовохимического моделирования данные, как правило, являются оригинальными, показывающими атомарную картину, например, активационных процессов в решетке СИ проводника.

Анализ описанной выше картины процесса разупорядочения в различных частях нанорешетки LaF_3 позволяет сделать следующие заключения и обобщения.

Двухкомпонентные СИ кристаллы LnF_3 структурного типа тисонита показали себя удобными и привлекательными модельными системами для детального исследования энергетических характеристик внутреннего движения в ионопроводящих материалах. Проведенные расчеты позволили на микроскопическом уровне получить новые результаты по описанию высокой анионной подвижности в нанорешетке LaF_3.

Разработанные авторами для нанорешетки кристалла LaF_3 модельные приемы получения микроскопически малых значений (порядка сотых долей eV) энергетических параметров E_a и E_m, детально описывающих профиль внутриячеечного перемещения ионов F_1, применимы к описанию энергетических характеристик диффузионного движения ионов в обширном классе СИ проводников с размытыми фазовыми переходами. Следует особо отметить, что описанные в работе энергетические параметры E_a и E_m достаточно хорошо согласуются со значениями этих параметров, полученными другими методами, например, из экспериментов по неупругому рассеянию света [13, 15].

К одному из основных выводов, полученных с помощью расчетов по квантовохимическим программам MOPAC 2016, следует отнести заключение о том, что в СИ фазе потенциальные барьеры в “квазижидкой” подрешетке в некоторых кристаллографических направлениях действительно уменьшаются в несколько раз (относительно потенциального рельефа в бездефектной решетке). Таким образом, основная часть результатов, впервые полученных для кристалла LaF_3, представляет несомненный интерес для физики СИ состояния и в более широком плане – для физики конденсированных сред в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы фундаментальных исследований Академии наук Республики Узбекистан (грант ФА-Ф2-Ф081) и Узбекско-Российского гранта МР-30-2008.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rhandour, J.M. Reau, S.F. Matar et al., Mat. Res. Bull. **20**, 1309 (1985).
2. А.Ф. Привалов, И.В. Мурин, ФТТ **41**, № 9, 1616 (1999).
3. Mohamed El Omari, Jean Sénegas, Jean Maurice Réau, Solid State Ionics **107**, 281 (1998).
4. A.F. Privalov, O. Lips, F. Fujara, J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 4515 (2002).
5. Л.С. Гарашина, Б.П. Соболев, В.Б. Александров и др., Кристаллография **25**, № 2, 294 (1980).
6. Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники (Москва, Наука, 1992).
7. T. Tarahashi, K. Kuwabara. Physics and Chemistry of Solid Electrolytes. Ed. I. Yokota (Japan, Niigata University, 1990), p. 40-93.
8. А.А. Потанин, Российский химич. журн. **XLV**, № 5–6, 58 (2001).
9. Б.М. Воронов, С.В. Волков,Электрохимия **40**, № 1, 54 (2004).
10. V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, Kh.T. Sharipov, Inorganic Materials **46**, № 6, 668 (2010) (in Russian).
11. MOPAC 2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, http://openmopac.net.
12. В.Ф. Криворотов, Г.С. Нуждов, Журн. технической физики **82**, № 12, 58 (2012).
13. В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев, А.А. Фридман и др., Неорганические материалы **46**, № 7, 875 (2010).
14. John Manning. Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals (Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1968).
15. В.Ф. Криворотов, А.А. Фридман, Е.В. Чарная, Узбек. физич. журн. **13**, № 2, 104 (2011).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.26-31

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

С.С. Курбанов, Ш.З. Уролов, З.Ш. Шаймарданов, Р.Р. Жалолов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули, 33, Ташкент, Узбекистан, saidislam_kurbanov@yahoo.com

(Получена 17.11.2017)

Ушбу мақолада аввалдан махсус ўсиш куртаклари ҳосил қилмасдан паст ҳароратда гидротермал усулда синтез қилинган рух оксиди (ZnO) нанородларининг фото-люминесценцияси тадқиқ қилинган. Нанородларнинг узунлиги 18–20 мкм ва диаметрлари 0.5–1 мкм бўлиб, кўндаланг кесимлари тўғри олтибурчак шаклида. Нанородлар тагликда тартибсиз ва асосан горизонтал ҳолатда жойлашган. Хона температурасида ултрабинафша нур таьсирида ZnO нанородларида эркин экситон ва дефектлар сабабли юзага келадиган люминесценция кузатилди. Намуналар юқори ҳароратда, очиқ ҳавода қиздирилганда экситон нурланиш интенсивлиги ортади ва спектрнинг катта тўлқин узунлик соҳасидаги люминесценция полосаси қисқа тўлқин узунликлар соҳасига силжийди. Кузатилган люминесценция полосалари табиати муҳокама қилинган.

Исследованы фотолюминесцентные свойства нанородов (наностерженей) оксида цинка (ZnO), синтезированных низкотемпературным гидротермальным методом без предварительного создания зародышей роста. Нанороды имеют длину 18–20 мкм и диаметр 0.5–1 мкм с поперечным сечением в виде правильного шестигранника. На подложке они расположены хаотично и преимущественно в горизонтальном положении. При комнатной температуре под воздействием УФ излучения нанороды ZnO проявляют люминесценцию, связанную со свободными экситонами и дефектами. Высокотемпературный отжиг на воздухе приводит к росту интенсивности экситонной люминесценции и смещению длинноволновой полосы люминесценции в сторону коротких длин волн. Обсуждается природа наблюдаемых полос люминесценции.

In this paper, photoluminescence properties of ZnO nanorods grown by a low-temperature hydrothermal method without seed layer have been investigated. Nanorods possess hexagonal form and their length and diameter are 18–20 and 0.5–1 μm, respectively. On the substrate the nanorods are located chaotically and have predominantly horizontal position. At room temperature under UV excitation ZnO nanorods exhibit photoluminescence related to free exciton and defect emissions. After high temperature annealing in air the free exciton related emission intensity increases and the long-wavelength luminescence band moves toward a short-wavelength region of the spectrum. Origin of the observed luminescence bands has been discussed.

I. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс современных технологий диктует постоянно возрастающие требования к исследованиям, связанным с поиском новых материалов, которые в будущем могли бы обеспечить возрастающие потребности электроники, фотоники и других высокотехнологичных направлений. В связи с этим наблюдается чрезвычайная активность научного сообщества в области получения, исследования свойств и поисков практического применения квазиодномерных (1D) нанокристаллических материалов (нитей, проволок, стержней, трубок и пр.), в том числе и на основе оксида цинка (ZnO). Повышенный интерес связан не только с малыми размерами этих структур, позволяющими решать проблемы дальнейшей

миниатюризации электронных устройств. Намного больший интерес вызывают уникальные оптические, электрофизические, теплофизические, механические и другие свойства одномерных структур, отличающиеся от свойств объемных материалов и пленок. Оксид цинка – многофункциональный кристаллический материал, являющийся прямозонным полупроводником *n*-типа с широкой запрещенной зоной (E_g~3.3 эВ при 300 К) и обладающий уникальными электрофизическими свойствами [1]. Низкая стоимость материала, малая длительность времени свечения и короткая длина волны излучения (~380 нм) обуславливают эффективность использования наноструктур ZnO и высокоупорядоченных материалов на его основе в устройствах микроэлектроники, таких как светоизлучающие диоды и полевые транзисторы. Инжекционные полупроводниковые лазеры на основе наноструктур ZnO представляют несомненный интерес в качестве высокотехнологичных приборов, способных составить конкуренцию современным светодиодам в широком диапазоне длин волн [2, 3].

Существуют различные методы получения одномерных структур оксида цинка, наиболее распространёнными являются осаждение из газовой фазы [4] и получение с помощью гидротермального синтеза [5]. Метод синтеза из газовой фазы позволяет получать одномерные структуры оксида цинка на различных ориентированных подложках: кремний с нанесенными тонкими пленками металлов (Au, In) или же без всякого покрытия, оксид кремния, нитрид галлия, оксид алюминия. Основная особенность и сложность данной методики – достаточно высокая температура синтеза, необходимая для плавления и кипения металлического цинка (419°С и 906°С соответственно). Гидротермальным синтезом принято называть метод получения различных неорганических соединений за счет химических реакций в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100°С и давлениях выше 1 атм. [6]. Данный метод базируется на способности воды при повышенных температурах и давлениях (гидротермальные растворы) растворять практически нерастворимые при обычных условиях неорганические соединения, такие как оксиды, силикаты, фосфаты, германаты, сульфиды. Помимо воды, в качестве растворителей могут применяться и водные растворы некоторых кислот, оснований и солей – так называемых «минерализаторов», повышающих растворимость исходных соединений. Необходимо заметить, что основными преимуществами методов получения 1D наноструктур из жидкой фазы являются высокая производительность, низкая цена и простота исполнения. Сюда можно добавить и относительно низкую температуру большинства процессов, позволяющую выращивать наноструктуры. Низкая температура синтеза позволяет использовать различные нетермостойкие подложки, например, пластик.

В данной работе приводятся результаты исследований нанородов оксида цинка, полученных гидротермальным методом. Было обнаружено, что одновременно с упорядоченными и выросшими на подложке с зародышами ZnO нанородами, вследствие гомогенной реакции в растворе синтезируются хаотично расположенные нанороды ZnO с большими размерами. Полученные спектры люминесценции нанородов содержат сильную УФ полосу и широкую полосу в видимой области. Высокотемпературный отжиг приводит к усилению УФ полосы и длинноволновому смещению полосы, расположенной в видимой области. Полученные результаты указывают, что УФ полоса люминесценции обусловлена

рекомбинацией свободных экситонов, а полосы, расположенные в видимой области спектра, могут быть обусловлены дефектами, ассоциированными с междоузельным кислородом и вакансией кислорода.

II. ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанороды ZnO выращены с использованием низкотемпературного гидротермального метода. Водные растворы нитрата цинка гексогидрата ($Zn(NO_3)_2 6H_2O$) и гексаметилтетрамина ($C_6H_{12}N_4$) приготавливали отдельно и затем смешивали. Концентрация обоих растворов равна 0.1 М. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 минут, пока не образовывался прозрачный и однородный раствор. Затем раствор перемещали в стальной автоклав с внутренним тефлоновым покрытием, куда предварительно были помещены заранее подготовленные кремниевые подложки. В заключение автоклав плотно закрывался и помещался в термостабилизированную ванну с водой. Гидротермальная реакция протекала при температуре 90°C в течение 5 часов.

После окончания реакции синтеза автоклав вынимали из ванны с водой и остывали до комнатной температуры в естественных условиях. После охлаждения образцы извлекали из автоклава и несколько раз промывали в деионизированной воде и высушивали на воздухе. Образцы отжигали при температуре 500°C в течение 1 час на воздухе.

Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (PHILIPS XL-30). Спектры люминесценции возбуждали с помощью He-Cd лазера (325 нм, 50 мВт) и регистрировали посредством монохроматора SPEX, ФЭУ Hamamatsu R943-02 и синхронного детектора.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии нанородов ZnO, полученные сканирующим электронным микроскопом при различных увеличениях. Как видно, нанороды ZnO на подложке расположены хаотично, преимущественно горизонтально, и имеют форму веретенообразных стерженей с уменьшением диаметра к обоим концам. Некоторые нанороды образуют сросщиеся структуры в виде крестов и ежиков. Длина нанородов 18–20 мкм, а диаметр 0.5–1 мкм, в поперечном сечении имеют правильную гексагональную форму. Хаотичное расположение нанородов на подложке свидетельствует о том, что синтез нанородов происходил гомогенно, т.е. по всему объему раствора, и на подложку падали зародыши нанородов. В росте нанородов подложка не участвовала. Необходимо отметить, что в случае помещения в реактор подложек, с заранее созданными зародышами нанокристаллов ZnO, нанороды растут на этих зародышах и преимущественно перпендикулярно к подложке. При одинаковых условиях синтеза (концентрации реагентов, температуры, давления, длительности реакции и т.д.) эти нанороды имеют относительно малую длину и диаметр (2–2.5 мкм и 70–200 нм соответственно) [7].

Исследования показали, что под воздействием УФ излучения синтезированные нанороды ZnO проявляют люминесценцию с двумя полосами в районе 390 нм (3.18 эВ) и 590 нм (2.1 эВ) (рис. 2, кривая 1). Полуширина УФ полосы ~28 нм (0.23 эВ), а полосы в видимой области спектра ~137 нм (0.48 эВ).

Высокотемпературный отжиг на воздухе при температуре 500°С в течение 1 час привел к росту интенсивности коротковолновой полосы люминесценции (ПЛ) и уменьшению интенсивности широкой полосы в видимой области спектра. После отжига положение коротковолновой ПЛ практически не меняется, а длинноволновая ПЛ смещается в сторону коротких длин волн, и ее максимум находится в районе 540 нм (2.3 эВ) (рис. 2, кривая 2).

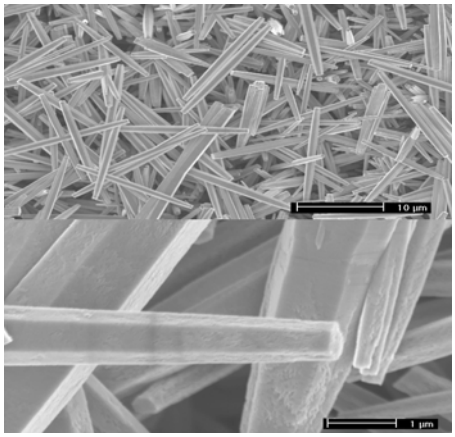


Рис. 1. Микрофотографии нанородов ZnO, полученные сканирующим электронным микроскопом при разных увеличениях.

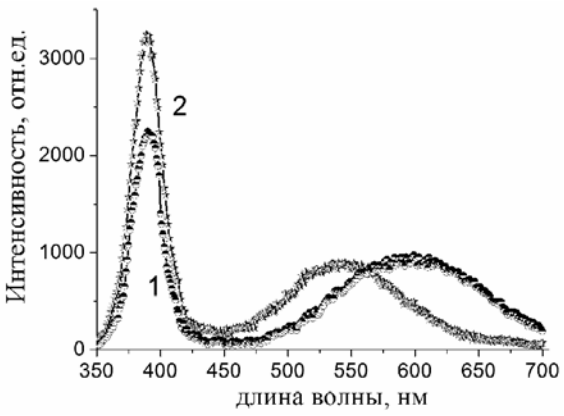


Рис. 2. Спектры люминесценции нанородов ZnO: *1* – свежеприготовленный образец, *2* – образец, подвергнутый отжигу на воздухе при температуре 500°С в течение 1 ч.

Обычно спектр люминесценции материалов оксида цинка, как и нанородов, состоит из двух частей: краевой люминесценции, обусловленной рекомбинацией свободных экситонов в районе 380 нм, и широкой полосы в видимой области, приписываемой дефектам структуры. Последняя полоса люминесценции в зависимости от методов синтеза и способов последующей обработки может содержать фиолетово-голубую (390–460 нм) и/или зеленую (500–520 нм) или/и желто-оранжевую (560–600 нм) и/или красную (650 нм) полосы. Желто-оранжевая полоса люминесценции приписывается междоузельному кислороду или комплексам, связанным с кислородом [8-12]. Она часто наблюдается в материалах оксида цинка, выращенных из водных растворов при относительно низких температурах. В противоположность этому, зеленая ПЛ наблюдается в материалах ZnO, синтезированных в условиях с дефицитом кислорода или после высокотемпературного отжига. Она приписывается дефектам, связанным с вакансией кислорода [1, 13, 14].

Учитывая эти данные, мы также можем отнести наблюдаемые полосы люминесценции к рекомбинации свободных экситонов и структурным дефектам в нанородах ZnO. При этом ПЛ в видимой области спектра, регистрированная в свежеизготовленных нанородах, вероятнее всего, обусловлена междоузельным кислородом или комплексами, связанными с кислородом. В поддержку этой гипотезы свидетельствует тот факт, что исследованные нанороды были синтезированы при низкой температуре в водной среде с избытком кислорода. С этой точки зрения можно объяснить и коротковолновое смещение длинноволновой ПЛ. Причиной смещения максимума ПЛ от 590 нм к 540 нм, на наш взгляд,

является исчезновение дефектов, связанных с междоузельным кислородом или комплексами, образованными с участием кислорода, и создание новых дефектов, обусловленных вакансией кислорода в структуре нанородов ZnO. При атмосферном давлении под воздействием температуры атомы кислорода, расположенные в междоузлиях оксида цинка, относительно легко покидают свои места и выходят наружу. Как было показано, высокотемпературный отжиг на воздухе при температуре 500°C в течение 1 час также приводит к появлению вакансий кислорода с характерной ПЛ в районе 520–540 нм в наночастицах ZnO, синтезированных в водосодержащих растворах [15].

Увеличение интенсивности УФ полосы люминесценции с одновременным подавлением дефектной ПЛ свидетельствует, что в результате высокотемпературного отжига структура нанородов улучшилась и количество центров свечения, обусловленных дефектами, уменьшилась. Как известно, центры свечения, обусловленные дефектами, являются нежелательными каналами утечки для возбуждения в ZnO и их присутствие уменьшает рекомбинационное излучение свободных экситонов [1].

Как было отмечено выше, при одинаковых условиях синтеза (концентрации реагентов, температуры, давление, длительность реакции и т.д.) на подложках, с заранее созданными зародышами нанокристаллов ZnO, синтезируются нанороды, ориентированные преимущественно перпендикулярно к поверхности подложки. Но эти нанороды имеют в несколько раз меньшую длину и диаметр относительно нанородов, синтезированных без участия специально созданных зародышей. Спектр люминесценции свежеприготовленных ориентированных нанородов содержит сильную УФ полосу при 380 нм и относительно слабую полосу в районе 560 нм [7]. Таким образом, УФ полоса в нанородах ZnO, исследованных в настоящей работе, смещена в сторону длинных волн спектра. Такое смещение может быть связано с двумя факторами: квантоворазмерными эффектами из-за большой разницы в размерах нанородов, образованных вследствие гомогенного и гетерогенного роста (на зародышах), и влияющих на экситонную полосу через изменение ширины запрещенной зоны и/или нагревом образцов под воздействием возбуждающего излучения лазера, также приводящего к длинноволновому смещению. Как известно, квантоворазмерные эффекты в наноструктурах ZnO проявляются при размерах меньше 10 нм, и таким образом в нашем случае не могут влиять на спектр люминесценции. Ранее длинноволновое смещение полосы люминесценции под воздействием возбуждающего излучения лазера было обнаружено в наночастицах оксида цинка [16].

Как известно, с уменьшением габаритных размеров материалов меняется соотношение площади поверхности и их объема. Нанороды ZnO с маленьким диаметром имеют большое соотношение площади поверхности к объему, чем нанороды с большим диаметром. Для стержня, имеющего длину h и радиус r, соотношение поверхности стержня к его объему R может быть определено следующим выражением:

$$R = \frac{S}{V} = \frac{2\pi r^2 + 2\pi rh}{\pi r^2 h}.$$

С увеличением размеров нанородов это соотношение уменьшается с ростом удельного веса объема. Теплоотвод с нанородов, находящихся на воздухе, в основном происходит путем конвекции, и большая поверхность способствует

эффективному их охлаждению. Таким образом, можем предположить, что в нанородах с большими габаритными размерами из-за меньшей поверхности эффективность отвода тепла меньше, и они нагреваются больше по сравнению с нанородами меньшего размера при одинаковых плотностях мощности возбуждающего излучения.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературным гидротермальным методом одновременно с нанородами, выращенными на заранее созданных зародышах ZnO и ориентированными перпендикулярно к подложке, синтезированы нанороды ZnO длиной 18–20 мкм, имеющие в поперечном сечении правильную шестигранную форму. Нанороды на подложке расположены хаотично и преимущественно занимают горизонтальное положение, что свидетельствует о гомогенном типе реакции в растворе. Под воздействием УФ излучения нанороды ZnO проявляют люминесценцию с двумя полосами в районе 390 нм и 590 нм. Высокотемпературный отжиг на воздухе при температуре 500°C в течение 1 час приводит к росту интенсивности коротковолновой полосы люминесценции и смещению длинноволновой ПЛ в сторону коротких длин волн, так что ее максимум находится в районе 540 нм. Коротковолновая ПЛ в районе 390 нм идентифицируется как рекомбинация свободных экситонов, а длинноволновые ПЛ при 590 и 540 нм приписываются дефектам, связанным соответственно с междоузельным кислородом и кислородной вакансией.

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта ОТ-Ф2-52 программы фундаментальных исследований Республики Узбекистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
2. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska and Teofil Jesionowski, Materials **7**, 2833 (2014).
3. Y. Kozuka, A. Tsukazaki, and M. Kawasaki, Applied Physics Reviews **1**, 011303 (2014).
4. Zhong Lin Wang, Materials Today **7**, 26 (2004).
5. M. Guo, P. Diao, S. Cai, J. Solid State Chemistry **178**, 1864 (2005).
6. K. Byrappa, M. Yoshimura. Handbook of Hydrothermal Technology (William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, 2001).
7. С.С. Курбанов, Ш.З. Уролов, З.Ш. Шаймарданов, Оптика и спектроскопия (в печати).
8. L. Wu, Y. Wu, X. Pan, F. Kong, Opt. Mater. **28**, 418 (2006).
9. J.W.P. Hsu, D.R. Tallant, R.L. Simpson, N.A. Missert, R.G. Copeland, Appl. Phys. Lett. **88**, 252103 (2006).
10. A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo. Appl. Phys. Lett. **88**, 103107 (2006).
11. X. Liu, X. Wu, H. Cao, R.P.H. Chang, J. Appl. Phys. **95**, 3141 (2004).
12. X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, H.C. Ong, Appl. Phys. Lett. **78**, 2285 (2001).
13. K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, J. Appl. Phys. **79**, 7983 (1996).
14. F.H. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Phys. Status Solidi (b) **226**, R4 (2001).
15. S. Kurbanov, G. Panin, T.W. Kim, T.W. Kang, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, No.7A, 4172 (2007).
16. S.S. Kurbanov, Kh.T. Igamberdiev, T.W. Kang, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 115401 (2010).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.32-36

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КОМПЕНСИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ Si<Mn> И Si<Zn>

С. Зайнабидинов[1], О. Химматкулов[2], И.Г. Турсунов[3]

[1]Андижанский государственный университет, Андижан, Узбекистан
[2]Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан
[3]Национальный университет РУз, Ташкент, Узбекистан
(Получена 07.11.2017)

Компенсацияланган Si<Mn> ва Si<Zn> намуналарининг босимнинг P = 0–5×10^8 Па ва ҳароратнинг T = 273–300 К оралиғида ўтказувчанлик турига, компенсациялаш даражасига боғлиқ ҳолда динамик тензоўтказувчанлиги ўрганилган. Mn ва Zn намунларнинг ионлашиш энергиялари $E_{Mn} = E_c$–0.52 эВ, $E_{Zn} = E_c$–0.54 эВ ва босим коэффициентлари α_{Mn} = 1.81×10^{-11} эВ/Па, α_{Zn} = 1.4×10^{-11} эВ/Па аниқланган.

В работе исследованы динамическая тензопроводимость и физические механизмы её проявления при импульсных воздействиях давления в образцах Si<Mn> и Si<Zn> в зависимости от степени их компенсации и типа проводимости в диапазоне давлений P = 0–5×10^8 Па и температур T = 273–300 К. Определена энергия ионизации уровней Mn и Zn и их барические коэффициенты, которые составили $E_{Mn} = E_c$–0.52 эВ, α_{Mn} = 1.81×10^{-11} эВ/Па, $E_{Zn} = E_c$–0.54 эВ, α_{Zn} = 1.4×10^{-11} эВ/Па соответственно.

Dynamic strain conductivity and physical mechanisms of its manifestation under impulse pressure effects in samples Si<Mn> and Si<Zn> are studied in accordance with the degree of their compensation and the type of conductivity in the range of pressures P = 0–5×10^8 Pa and temperatures T = 273–300 K. The ionization energy of the Mn and Zn levels and their baric coefficients were determined as $E_{Mn} = E_c$–0.52 eV, α_{Mn} = 1.81×10^{-11} eV/Pa, $E_{Zn} = E_c$–0.54 eV, α_{Zn} = 1.4×10^{-11} eV/Pa, respectively.

В работе исследованы динамическая тензопроводимость и физические механизмы её проявления при импульсных воздействиях давления в образцах Si<Mn> и Si<Zn> в зависимости от степени их компенсации и типа проводимости в диапазоне давлений P = 0–5×10^8 Па и температур T = 273–300 К. Определена энергия ионизации уровней Mn и Zn и их барические коэффициенты, которые составили $E_{Mn} = E_c$–0.52 эВ, α_{Mn} = 1.81×10^{-11} эВ/Па, $E_{Zn} = E_c$–0.54 эВ, α_{Zn} = 1.4×10^{-11} эВ/Па соответственно.

Спектр энергетических уровней, концентрация электроактивных атомов марганца и цинка в кремнии зависят от степени компенсации, концентрации исходных мелких примесей, а также от условий диффузионного отжига. Исследования, проведенные нами и рядом авторов [1, 2], электрических свойств кремния, компенсированного марганцем и цинком, показали, что введение марганца в *p*-Si и цинка в *n*-Si приводит к увеличению сопротивления материала и даже к изменению типа проводимости. Эти результаты свидетельствуют о донорной природе марганца и акцепторной природе цинка в кремнии. При этом, подбирая условия легирования и исходные материалы, можно получать

компенсированные образцы Si *p*- и *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho \approx 10^2$–10^5 Ом·см.

Исследования кремния *p*-типа, легированного марганцем, проведённые с помощью нестационарной ёмкостной спектроскопии (DLTS), показали, что в нижней и верхней половине запрещённой зоны быстро охлаждённого *p*-Si<Mn> наблюдаются глубокие уровни (ГУ) марганца с энергиями ионизации E_v+0.17 эВ, E_v+0.22 эВ, E_v+0.33 эВ, E_v+0.44 эВ, E_c–0.5 эВ [3]. С помощью измерений термостимулированной ёмкости были обнаружены два ГУ в *p*-Si<Mn>: E_c–0.55 эВ и E_v+0.27 эВ, которые связаны с комплексом ($Mn^{++}B^-$) и двухратно ионизованным состоянием Mn^{++}. Согласно исследованиям спектров ЭПР в перекомпенсированных образцах *n*-Si<Mn> наблюдаются уровни с энергиями ионизации E_c–0.3 эВ, E_c–0.5 эВ, которые связаны соответственно с междоузельными атомами марганца Mn^0 и присутствием в кристалле примесных кластеров Mn_4 [4]. По исследованиям температурной зависимости коэффициента Холла [1], электрических измерений и оптического поглощения [5, 6] было установлено, что цинк вносит в запрещённую зону кремния акцепторные уровни E_v+0.28 эВ и E_c–0.55 эВ, связанные с центрами замещения, и донорный уровень E_v+0.43 эВ, связанный с междоузельными атомами цинка.

Для исследования тензоэффекта при импульсных режимах воздействия всестороннего давления нами были использованы контрольные Si<B> и сильно компенсированные образцы Si<Mn> и Si<Zn> *n*- и *p*-типа проводимости с одинаковыми геометрическими размерами 2×3×6 $мм^3$ в виде прямоугольных параллелепипедов, эксперименты проводили согласно методу [7].

На рис. 1 приведены кинетические зависимости тока $J(t)$ от времени, состоящие из двух участков, соответствующих по времени приложению и снятию давления в образцах *n*-Si<Mn> с удельным сопротивлением $\rho = 1.6\times 10^5$ Ом·см при воздействии импульсного давления трапециодальной формы с амплитудой $\Delta P = 5\times10^8$ Па и скважностью ~60 с при температуре окружающей среды 293°С. Из рис. 1 видно, что при импульсном воздействии давления $P(t)$ значение тока в образцах начинает резко возрастать и при достижении давлением своего амплитудного значения величина тока также принимает некоторое свое максимальное значение J_{max}. Далее с течением времени величина тока в образцах, релаксируя экспоненциально, уменьшается до своего статического значения $J_{ст}$ (участок I). При этом давление в образцах, как это показано на рис. 1, выдерживается

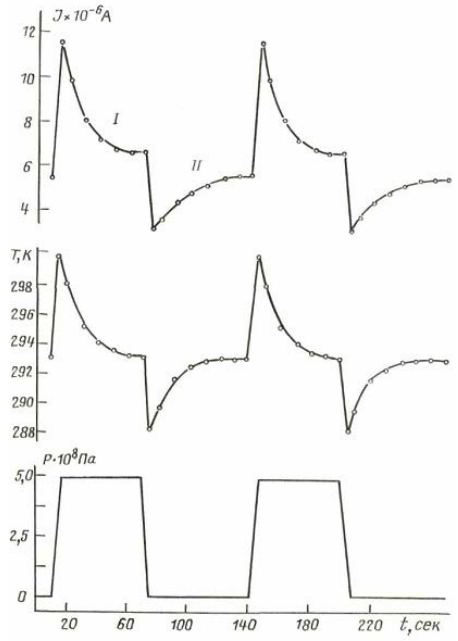


Рис. 1. Кинетические зависимости тока и температуры в образцах *n*-Si<Mn> при импульсном воздействии ВГС.

постоянным. После резкого снятия давления значение тока в образцах также резко уменьшается до значения некоторого своего минимума J_{min}, а далее релаксируя восстанавливает своё исходное, до приложения давления, значение J_0 (участок II). При повторной импульсной нагрузке с той же амплитудой и скоростью изменения в поведении тензопроводимости наблюдается аналогичная картина, которая в качественном и количественном отношении полностью воспроизводится.

Анализ полученных экспериментальных результатов при импульсных воздействиях ВГС показал, что наблюдаемые динамические изменения тока в образцах связаны с синхронными изменениями их температуры (рис. 1, кривая 2), т.е. в процессе импульсного сжатия образцы нагреваются, их температура начинает возрастать, и при достижении максимального давления температура также приобретает максимальное значение T_{max} (участок I). Далее с течением времени образцы вследствие рассеяния тепловой энергии кристалла в окружающую среду начинают охлаждаться, и температура релаксирует до своего первоначального значения T_0. При резком снятии давления образцы, наоборот, начинают охлаждаться, температура понижается до некоторого значения T_{min}, далее релаксируя приобретает своё первоначальное значение T_0 (участок П). Значения тока и температуры в образцах зависят от скорости и амплитуды импульсного давления, а также от условий теплоотвода.

Для выявления физических механизмов проявления динамической проводимости при импульсных режимах воздействия всестороннего гидростатического сжатия нами был исследован тензо-Холл эффект в исследованных образцах Si<Mn> и Si<Zn> с различными степенями компенсации. Измерения коэффициента Холла проводили при импульсных и статических режимах воздействия давления. Измерения при импульсных режимах воздействия давления показали, что изменение тока в образцах обусловлено, в основном, изменением концентрации носителей тока. На рис. 2 приведены кинетические зависимости концентрации носителей тока в образцах *n*-Si<Mn> (кривая 1) и *n*-Si<Zn> (кривая 2) с удельными сопротивлениями соответственно $\rho = 1.62\times 10^5$ Ом·см и $\rho = 4.35\times10^4$ Ом·см. Из рисунка видно, что изменение концентрации носителей тока происходит синхронно с изменением температуры и отражает картину изменения тока в образцах. При этом изменение подвижности носителей незначительно и составляет всего 2–3%.

Следовательно, динамическое изменение тока в компенсированных образцах Si<Mn> и Si<Zn> при импульсных режимах воздействия ВГС можно представить в виде [8]:

$$J = e\mu nU\frac{S}{l}.$$

Учитывая, что $n = n_0\exp\left[-\left(E_i - \alpha_i P/kT\right)\right]$,

$$J = e\mu nU\frac{S}{l} = e\mu n_0 U\frac{S}{l}\exp\left[-\left(E_i - \alpha_i P/kT\right)\right], \quad (1)$$

где U – напряжение, приложенное к образцу, S и l – поперечное сечение и длина образца, e, μ, n – величины заряда, подвижности и концентрации носителей тока, E_i и α_i – энергия ионизации глубоких уровней и барические коэффициенты их изменений при ВГС, P – значение приложенного давления, T – температура образца, k – постоянная Больцмана.

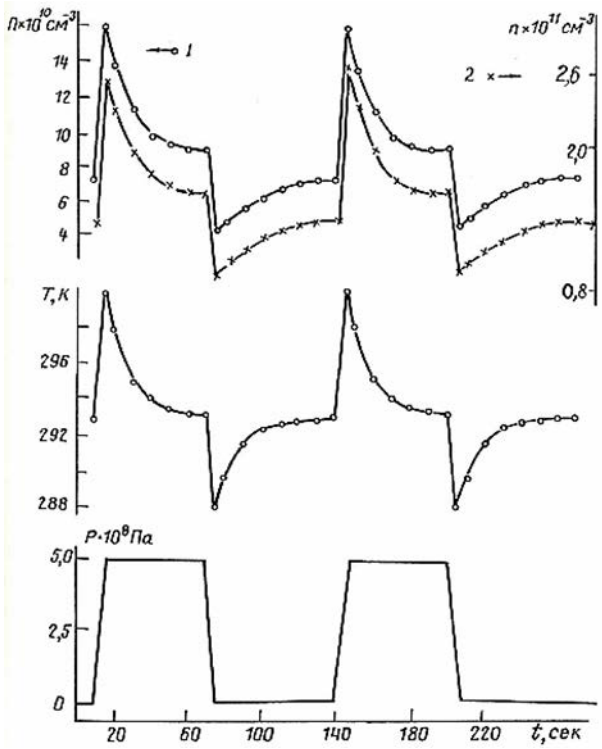


Рис. 2. Кинетические зависимости концентрации электронов в образцах Si<Mn> и Si<Zn> при импульсном воздействии ВГС: *1* – *n*-Si<Mn>, ρ = 1.6×10^5 Ом·см; *2* – *n*-Si<Zn>, ρ = 4.35×10^4 Ом·см.

Логарифмируя и далее дифференцируя по температуре выражение (1), получаем:

$$\frac{\partial \ln J}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(e\mu n_0 U\frac{S}{l}\right)\right] - \frac{1}{k}\left(E_i - \alpha_i P\right)\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right). \qquad (2)$$

Учитывая малость интервала изменений температуры ($\Delta T \sim 10$ К), изменением подвижности носителей тока можно пренебречь, и считая, что

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(e\mu n_0 U\frac{S}{l}\right)\right] = 0,$$

для энергии ионизации примесных уровней E_i имеем:

$$E_i = \alpha_i P - k\frac{\partial}{\partial T}\ln J \Big/ \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right). \qquad (3)$$

Энергия ионизации уровней Mn и Zn и их барические коэффициенты, определённые согласно выражению (3), составили $E_{Mn}=E_c-0.52$ эВ и $\alpha_{Mn}=1.81\times10^{-11}$ эВ/Па, $E_{Zn}=E_c-0.54$ эВ и $\alpha_{Zn}=1.4\times10^{-11}$ эВ/Па, которые хорошо согласуются с данными работ [5, 6].

Таким образом, проведённые исследования динамической проводимости при импульсных режимах воздействия давления в компенсированных и сильно компенсированных образцах Si<Mn> и Si<Zn> показали, что динамическая

тензопроводимость, обусловленная термоэффектом, стимулированным давлением, намного превосходит их статическую тензочувствительность и представляет интерес с точки зрения создания чувствительных датчиков внешнего давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.К. Бахадырханов, Б.И. Болтакс, Г.С. Куликов, Э.М. Педяш, ФТП **4**, №5, 873 (1970).
2. М.К. Бахадырханов, С. Зайнабидинов, Т.С. Комилов, А.Т. Тешабоев, ФТП **8**, №12, 2263 (1974).
3. К.П. Абдурахманов, Х.С. Далиев, А.А. Лебедев, Ш.Б. Утамуродова. В сборнике научных трудов ТашГУ, 84-87 (1985).
4. Ш.И. Аскаров. Автореферат. канд. дисс. (Ленинград, 1982).
5. А. Абдураимов. Автореферат. канд. дисс. (Кишинев, 1990).
6. А. Абдураимов, С.З. Зайнабидинов, О.О. Маматкаримов, И.Г. Турсунов, О. Химматкулов, ФТП **27**, №3, 516 (1993).
7. А. Абдураимов, С.З. Зайнабидинов, О.О. Маматкаримов, О. Химматкулов, Т.Э. Худайбергенов, ПТЭ № 5, 229 (1988).
8. А.А. Полякова. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов (Москва, Энергия, 1979).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.37-42

МЕХАНИЗМ ТОКОПЕРЕНОСА В ПЛЕНОЧНОЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo С УЗКИМ СПЕКТРОМ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Р.Р. Кобулов, М.А. Махмудов, С.Ю. Герасименко, О.К. Атабоев

Физико-технический институт АН РУз, 100084, Ташкент, Узбекистан
krr1982@bk.ru
(Получена 04.10.2017)

300–400 нм нурланиш спектрининг ультрабинафша қисмида тор спектрал фотосезгирликка эга пленкали Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуранинг электрофизик характеристикалари тадқиқ қилинди. Структурада фотоэлектрик хоссалар $Zn_xCd_{1-x}S$ қаттиқ аралашманинг x = 0.6 ва $E_g \approx$ 3.14 эВ параметрлари билан аниқланди. Ушбу структура фақат 300–400 нм спектрал диапазонидаги ультрабинафша нурланишларни сезувчи ва бошқа нурланиш соҳасидаги нурланишларни қайд қилмайдиган ультрабинафша фотоприемникни яратиш имконини беради.

Исследованы электрофизические характеристики пленочной Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуры с узким спектром фоточувствительности в ультрафиолетовой части спектра излучения 300–400 нм. Установлено, что в такой структуре фотоэлектрические характеристики определяются параметрами твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}S$ с x = 0.6 и $E_g \approx$ 3.14 эВ. Данная структура даст возможность создать ультрафиолетовый фотоприемник, чувствительный только к ультрафиолетовому излучению в спектральном диапазоне 300–400 нм, и будет “слепым” к излучениям в другой области излучения.

The electrical characteristics of the Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo film structure with a narrow spectrum of photosensitivity in the ultraviolet part of the radiation spectrum of 300–400 nm are investigated. It is established that in such a structure, the photovoltaic characteristics are determined by the parameters of the solid solution $Zn_xCd_{1-x}S$, x = 0.6 and $E_g \approx$ 3.14 eV. This structure will enable to create ultraviolet photodetector, which will feel only the ultraviolet radiation in the spectral range 300–400 nm, and will be "blind" to radiation in different regions.

I. ВВЕДЕНИЕ

Фоточувствительные полупроводниковые приборы широко используются в системах автоматики, оптической связи, в космической технике и в других областях науки и техники. Соединения A^2B^6 обладают удачным сочетанием электрических и фотоэлектрических свойств. Эти материалы имеют ширину запрещенной зоны, соответствующую полному спектру видимого и ультрафиолетого света, для них характерны прямые оптические переходы, что позволяет получать высокую эффективность генерации электронно-дырочных пар. В настоящее время интенсивные исследования ведутся в области создания высокоэффективных солнечных элементов [1, 2]. Есть большая потребность в высокочувствительных, помехоустойчивых фотоприемниках с фоточувствительностью в ближней ультрафиолетовой области электромагнитного излучения. Такие фотоприемники нужны для помехоустойчивой регистрации и передачи электрического сигнала в приборах, применяемых в медицине, для управления

параметрами технологического процесса, в материаловедении при определении состава вещества и электронной структуры химических элементов [3].

Целью данной работы является создание пленочного инжекционного фотоприемника, чувствительного в ближней ультрафиолетовой области спектра электромагнитного излучения, на основе твердого раствора соединений A^2B^6. Инжекционные фотодиоды, новый класс фотоприемников с внутренним усилением, ранее были созданы и исследованы на основе многих полупроводников (легированный германий и кремний, арсенид галлия, антимонид индия, твердые растворы соединений A^3B^5 и другие материалы) [4, 5]. Инжекционный фотодиод представляет собой диод с длинной базовой областью из высокоомного полупроводника. Длина базы в несколько раз превышает длину диффузионного смещения неосновных носителей тока. В таких диодах *p*-*n*-переход включается в пропускном направлении. Инжекционный фотодиод работает в режиме высоких уровней инжекции, при этом проводимость базовой области определяется инжектированными носителями. Для создания эффективных инжекционных фотодиодов на основе соединений A^2B^6 необходимо синтезировать материалы с улучшенными свойствами [6]. Данная работа посвящена исследованию механизма токопереноса в инжекционных Au-*n*-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структурах, фоточувствительных в ближней УФ области спектра излучения, с целью установления оптимального технологического режима выращивания слоев твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}S$ для создания инжекционных фотоприемников с высокой фоточувствительностью.

II. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ

Для проведения исследований были изготовлены Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуры путем напыления золота (Au) в вакууме ~10^{-5} Торр на поверхность пленок твердого раствора (ТР) $Zn_xCd_{1-x}S$ с удельным сопротивлением $\rho \approx 10^{10}$ Ом·см. Поликристаллические крупноблочные пленки $Zn_xCd_{1-x}S$ выращивали методом газотранспортной эпитаксии в потоке водорода путем испарения из двух разных источников ZnS и CdS на подложку из молибдена. Температуру в испарителях поддерживали при определенных значениях, связанных с температурой испарения ZnS и CdS. Пленки $Zn_xCd_{1-x}S$ имеют столбчатую структуру зерен с размерами 10–20 мкм. Зерна полностью охватывают всю толщину пленки. Светочувствительная область элемента имеет площадь ~0.7 $см^2$.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) изготовленных структур измеряли в прямом и обратном направлении тока в темноте при комнатной температуре (T = 300 К). Спектральную зависимость фоточувствительности измеряли на монохроматоре ЗМР-3 также при комнатной температуре. Источником излучения служила ксеноновая лампа типа ДКСШ-1000, работающая в режиме минимально допустимой мощности, которая обеспечивала световой поток 53000 лм и яркость до 120 $Мкд/м^2$ в центре светового пятна. Интенсивность падающего излучения измеряли при помощи термоэлемента с кварцевым окошком РТН-10с.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена спектральная зависимость фоточувствительности Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуры, приведенная в относительных единицах. Из рисунка видно, что кривая спектрального распределения фоточувствительности

расположена в ближней ультрафиолетовой области от 300 нм до 400 нм. Анализ спектра фоточувствительности фотоэлектрическим методом [7] наводит на мысль, что фототок в этой области связан с поглощением квантов излучения в слое с шириной запрещенной зоны $E_{g1} \approx 3.14$ эВ. В данной структуре основной фотоактивной областью является слой $Zn_xCd_{1-x}S$ с $E_{g1} \approx 3.14$ эВ, при этом величина $x=0.6$ [8].

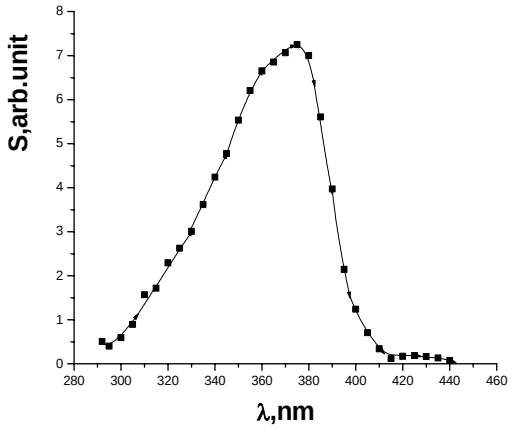


Рис. 1. Спектральное распределение фоточувствительности Au-*n*-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуры при комнатной температуре (T=300 К).

На рис. 2 представлена в полулогарифмическом масштабе прямая (В) и обратная (А) ветви вольтамперной характеристики Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуры.

Прямым направлением тока (J_d) в структуре считалось, когда к контакту Au прикладывался положительный «+» потенциал и обратным (J_r), когда приложен отрицательный «–» потенциал. Анализ ВАХ показывает, что структура обладает выпрямляющим свойством и его коэффициент выпрямления, определяемый как отношение прямого и обратного тока при фиксированном напряжении $K = J_{direct}/J_{reverse}$ (V = 1 В), составляет более двух порядков (см. рис. 2).

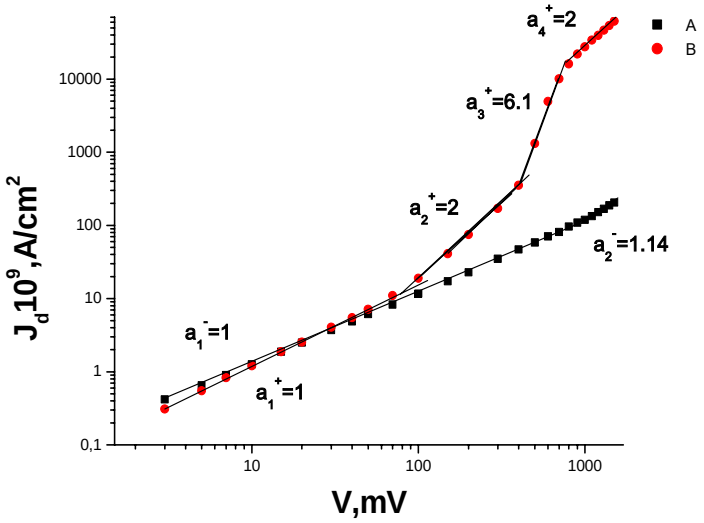


Рис. 2. Прямая (В) и обратная (А) ветвь ВАХ Au-*n*-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуры при комнатной температуре (T=300 К)

Проанализируем прямую ветвь ВАХ Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуры, измеренную на постоянном токе в темноте при комнатной температуре (рис. 2, кривая В). Как видно из рис. 2, прямая ветвь ВАХ, построенная в двойном логарифмическом

масштабе, состоит в основном из четырех участков, которые хорошо укладываются на прямые линии, т.е. они описываются степенными зависимостями $J = AV^{\alpha}$.

На первом участке прямой ветви ВАХ ток в структуре линейно растет с приложенным напряжением, т.е. α=1 (закон Ома). Из этого участка можно определить удельное сопротивление базы, которое равно $\rho = 1\times10^{10}$ Ω·см. Так как для твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}S$ с x = 0.6 μ_n = 70 см^2/(В·с) [8], то концентрация электрически активных доноров равна $N_D = 9\times10^6$ см$^{-3}$.

После линейного участка ВАХ следует участок квадратичного роста тока $J = AV^2$ [4], который возникает при модуляции проводимости базы инжекцией из контактов.

$$V = B_0\sqrt{J}, \qquad (1)$$

$$B_0 = \sqrt{\frac{8\omega^3}{9q\mu_n\mu_p\tau_p N_D}},$$

где μ_p, τ_p − подвижность и время жизни дырок, μ_n − подвижность электронов, J – плотность тока, ω – толщина базы, N_D – равновесная концентрация носителей. Используя формулу (1), из второго участка определим $\mu_p\tau_p$, которое равно 1.34×10^{-7} см^2/В.

На третьем участке прямой ветви ВАХ α = 6.1. Согласно теории [9], участок резкого роста тока типа $J = AV^{\alpha}$, где $\alpha \geq 2$ наблюдается в длинных диодах, в базе которых в рекомбинационных процессах, наряду с точечными дефектами-примесями, участвуют сложные комплексы, внутри которых происходит электронный обмен. Согласно этой теории, скорость рекомбинации имеет следующее аналитическое выражение:

$$U = N_R\frac{c_n c_p(np - n_i^2)}{c_n(n+n_1) + c_p(p+p_1) + \alpha\tau_i np}, \qquad (2)$$

где N_R − концентрация рекомбинационных центров (комплексов), n, p – концентрации электронов и дырок, n_i – собственная концентрация в полупроводнике, c_n, c_p – коэффициенты захвата электронов и дырок, n_1, p_1 – равновесные концентрации электронов и дырок в условиях, когда уровень Ферми совпадает с уровнем примеси (так называемые статические факторы Шокли-Рида), τ_i – время, учитывающее те или иные процессы электронного обмена внутри рекомбинационного комплекса, a – коэффициент, зависящий от конкретного типа примесных или дефект-примесных комплексов (см. [9]).

В знаменателе выражения (2), когда реализуется неравенство

$$c_n(n+n_1) + c_p(p+p_1) < \alpha\tau_i np,$$

ВАХ диодной структуры описывается следующим аналитическим выражением [9]:

$$V = \frac{(b+1)\omega^2 N_R}{N_D\mu_n\tau_i} + \frac{\omega\sqrt{J}}{q\mu_n(b+1)C} - \frac{2(b+1)\omega^2 N_R c_n}{N_D\mu_n a\tau_i^2 C\sqrt{J}} = A + B\sqrt{J} - \frac{D}{\sqrt{J}}, \qquad (3)$$

где N_D − концентрация мелких донорных примесных центров.

Зависимость (3) позволяет описать любое значение наклона ВАХ типа $J = AV^{\alpha}$, в том числе участка резкого роста. Из третьего участка ВАХ, в котором

величина степени $\alpha \approx 6.1$, были определены при помощи формулы (3) такие параметры, как N_R/τ_i, $p(0)$, $c_n/\alpha\tau_i$, где N_R − концентрация комплексов, τ_i − время задержки внутри комплекса, p − концентрация инжектированных неосновных носителей в базу, c_n – коэффициент захвата электронов. Для этого составили уравнение прямой линии для двух заданных экспериментальных точек (J_1,V_1 и J_2,V_2) и определили значение напряжения

$$V = V_1 - \frac{V_1 - V_2}{J_2 - J_1}\, J_1. \tag{4}$$

Значение (4) приравниваем значению $A = (b+1)\omega^2 N_R / N_D \mu_p \tau_i$ из формулы (3), где $b = \mu_n/\mu_p = 10$ [8]. Для определения параметров $p(0)$, $c_n/\alpha\tau_i$ из этого участка выбирали три экспериментальные точки (J_1,V_1, J_2,V_2, J_3,V_{13}) и для них составляли уравнения для определения коэффициентов B и D.

$$B = \frac{V_2 - V_1}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}} - \frac{D\left[(1/\sqrt{J_1}) - (1/\sqrt{J_2})\right]}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}, \tag{5}$$

$$D = \frac{(V_3 - V_2) - (V_2 - V_1)\left((\sqrt{J_3} - \sqrt{J_2})/(\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1})\right)}{\left((1/\sqrt{J_2}) - (1/\sqrt{J_3}) - ((1/\sqrt{J_1}) - (1/\sqrt{J_2}))(\sqrt{J_3} - \sqrt{J_2})/(\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1})\right)}. \tag{6}$$

Эти значения приравнивали к их аналитическим значениям в формуле (3). При помощи формулы $p(i) = C\sqrt{J}$ оценивали концентрацию инжектированных электронов $\cdot\, p(i)$ в начале и в конце этих участков. Найденные значения параметров структуры из третьего участка прямой ветви ВАХ следующие: $N_R/\tau_i = 3.8\times 10^{13}$ cm^{-3}s^{-1}, концентрация инжектированных носителей (дырок) в начале и в конце участка: $p(1)=1.6\times10^8$ cm^{-3}, $p(2)=3\times10^8$ cm^{-3}, $c_n / a\tau_i = 1.2\times10^7$ cm^{-3}.

После третьего участка следует участок с квадратичной зависимостью $J \approx V^2$. Он проявляется, когда последнее слагаемое в знаменателе (2) начинает играть определяющую роль и выполняется неравенство $c_n(n+n_1) + c_p(p+p_1) > \alpha\tau_i np$ и скорость рекомбинации выходит на полное насыщение $U = N_R/\tau_i$. При этом ток, как функция напряжения, подчиняется закономерности [9]:

$$V = \frac{(b+1)\omega^2 N_R}{2N_D\mu_p\tau_i} + \frac{\omega\sqrt{J}}{q\mu_p(b+1)C} = \frac{A}{2} + BC\sqrt{J}\,. \tag{7}$$

Составив уравнение прямой для двух экспериментальных точек и определив постоянную A, соответствующую значению первого члена в выражении (7), найдем $N_R/\tau_I = 5.8\times10^{15}$ cm^{-3}s^{-1}

Для определения концентрация инжектированных носителей $p(i)$ выберем из данного участка три экспериментальные точки (J_1,V_1, J_2,V_2, J_3,V_{13}) и составим три уравнения. Концентрация инжектированных носителей в начале участка составляет $p(1)=1.6\times10^8$ cm^{-3} и в конце участка $p(3)=3\times10^8$ cm^{-3}.

Проанализируем также обратную ветвь ВАХ Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуры, измеренную на постоянном токе в темноте при комнатной температуре (рис. 2, кривая А). Как видно из рис. 2, обратная ветвь ВАХ, построенная в двойном логарифмическом масштабе, состоит в основном из одного линейного участка с

$\alpha = 1$, т.е. участка, где механизм токопереноса описывается законом Ома. Расчеты показали, что удельное сопротивление базы в этом случае равно $\rho = 8\times10^9$ Ω·см, концентрация равновесных носителей имеет величину $n = N_D = 1.1\times10^7$ см$^{-3}$. Некоторое различие в величинах равновесных носителей, определенных из омического участка прямой и обратной ветви ВАХ связано с тем, что в процессе роста фотоактивного слоя $Zn_xCd_{1-x}S$ ближе к подложке (Mo) формируется слой с относительным избытком CdS, а ближе к контакту Au формируется слой с избытком ZnS. Таким образом, слои во фронтальной части более широкозонные, с большим удельным сопротивлением, а в тыльной части узкозонные, с малым удельным сопротивлением, что и объясняет некоторое большее значение расчетной величины концентрации равновесных носителей из обратной ветви ВАХ.

Проведенные исследования ВАХ в широком диапазоне тока от напряжения показывают, что в исследуемой диодной структуре в рекомбинационных процессах одновременно участвуют простые локальные центры и сложные комплексы, внутри которых происходит электронный обмен. Причем с ростом плотности тока возрастает доля сложных комплексов в рекомбинационных процессах.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo-структуре с узким спектром фоточувствительности в ближней УФ области (0.3–0.4 нм) спектра излучения, фотоэлектрические и электрические характеристики определяются кинетическими параметрами фотоактивного слоя ТР $Zn_xCd_{1-x}S$: $x = 0.6$; $E_g = 2.14$ эВ, удельное сопротивление базы $\rho = 10^{10}$ Ω·см, концентрация равновесных носителей $n = N_D = 1\times10^7$ см$^{-3}$. Произведение времени жизни на подвижность дырок $\mu_p\tau_p = 1.34\times10^{-7}$ см^2/В.

Путем анализа ВАХ Au-$Zn_xCd_{1-x}S$-Mo структуры определены кинетические параметры структуры на различных участках ВАХ как в прямом, так и в обратном направлении тока. ВАХ в прямом и обратном направлении тока объясняются, исходя из теории инжекционного усиления тока в длинных диодах [4]. Оценены величины концентраций инжектированных носителей для 3-го и 4-го участков прямой ветви ВАХ: $p(1)=1.6\times10^8$ см$^{-3}$ (начало 3-го участка) и в конце участков $p(3)=3\times10^8$ см$^{-3}$.

Работа выполнена по гранту ФА-А3-Ф024α Фонда прикладных исследований АН Узбекистана.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Durose, P.R. Edwards, D.P. Holliday, J. Cryst. Growth. **197**, 733 (1999).
2. M.K. Herdon, A. Gupta, V.I. Kaydanov, R.T. Collins, Appl. Phys. Lett. **75**, 3503 (1999).
3. А.Н. Зайдель. Основы спектрального анализа (Москва, Наука, 1965).
4. И.М. Викулин, Ш.Д. Курмашев, В.И. Стафеев, ФТП **42**(1), 113 (2008).
5. В.И. Стафеев. Фотоприёмники ИК диапазона на основе $Cd_xHg_{1-x}Te$, на примесных полупроводниках (Ge и Si) и УФ диапазона на основе соединений A_3B_5. 35 лет работы в НИИ прикладной физики (1970-2005) (Москва, Орион, 2008).
6. Ш.А. Мирсагатов, А.Ю. Лейдерман, О.К. Атабоев, ФТТ **55**(8), 1524 (2013).
7. K. Ohata, I. Saraie, J. Tanaka, Jap. J. Appl. Phys. **12**, 1198 (1973).
8. Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин, Полупроводниковые твердые растворы и их применение $A^{II}B^{VI}$. Справочные таблицы под. ред. В.Г. Средина (Москва, 1982).
9. А.Ю. Лейдерман, М.К. Минбаева, ФТП **30**(10), 1729 (1996).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.43-50

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ЭФФЕКТА УМЕНЬШЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМОНОВ В Si (111) ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ С БОЛЬШОЙ ДОЗОЙ

Ж.Б. Хужаниязов, А.С. Рысбаев, И.Р. Бекпулатов, Р.Ф. Файзуллаев

Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан
bekpulatov85@rambler.ru
(Получена 12. 07.2017)

Мақолада катта дозаларда (D>10^{16} см$^{-2}$) B, Ba ва ишқор элементлари Si (111) кремний монокристаллига киритилганда, валент электронларнинг юзавий ва ҳажмий плазмали тебраниш частотаси камайишига назарий тушунтириш берилган. Si (111) нинг плазмонларни энергияси камайиш эффекти ион имплантация таъсирида Si (111) кристаллини тузилиши бузилганлиги учун валент электронларнинг тебраниши сўниши билан боғланади.

В работе дано теоретическое объснение экспериментально обнаруженному эффекту уменьшения энергии возбуждения поверхностных и объёмных плазменных колебаний валентных электронов кремния Si (111) при имплантации ионов B, Ba и щелочных элементов с большой дозой D > 10^{16} см$^{-2}$. Наблюдаемый эффект уменьшения энергии плазмонов Si (111) объясняется сильным затуханием колебаний валентных электронов вследствие сильного разупорядочения кристаллической структуры Si (111) вплоть до полной аморфизации.

A theoretical explanation of decreasing energy excitation of surface and volume plasma oscillations of valence electrons in silicon Si (111) at implantation of ions B, Ba and alkaline elements with large dose D>10^{16} cm^{-2} found out experimentally has been given. Observable effect of decreasing plasmon energy in Si(111) has been explained by strong attenuation of valence electron's oscillations owing to strong disordering crystal structure Si(111) up to full amorphization.

В последнее десятилетие наноматериалам уделяется особое внимание исследователями практически всех специальностей, причем с каждым годом число публикаций по этой тематике растет в геометрической прогрессии. Такой интерес связан, в первую очередь, с тем, что исследования в этой области привели к открытию многих уникальных свойств вещества в нанокристаллическом состоянии. Это позволило не только создать совершенно новые поколения материалов и устройств, но и изменить многие представления ученых об окружающем нас мире [1-2].

Наибольший интерес наносистемы представляют в связи с проявлением в них эффектов размерного квантования. К таким эффектам относят образование квантовых точек, когда размеры частиц полупроводника соизмеримы с де-бройлевской длиной волны электрона; изменение ширины запрещенной зоны за счет локализации экситонов; окраска металлических частиц из-за плазмонного резонанса. Размерные эффекты наиболее ярко выражены в нанокластерах, частицах с размерами менее 5 нм.

Проведенные ранее нами [3-5] экспериментальные исследования спектров характеристических потерь энергии электронов с E_p=30–300 эВ, отраженных от кремния, имплантированного ионами B^+, Ba^+ и щелочных элементов с дозой D>D_a,

показали, что важнейшей особенностью этих спектров является уменьшение энергии поверхностных и объемных плазмонов с ростом дозы облучения матрицы примесными ионами. В данной работе мы попытались теоретически объяснить наблюдаемый в эксперименте эффект уменьшения энергии плазмонов Si (111) при имплантации ионов с большой дозой.

Существующие представления о процессе однократных характеристических потерь энергии налетающих электронов средних энергий с их последующим отражением от мишени основываются на таком теоретическом описании процесса испускания электроном плазмона в акте неупругого столкновения с электронами среды и столкновения с некогерентно и упруго рассеивающими центрами, в котором законы сохранения энергии и импульса выполняются в каждом акте рассеяния. Такие представления справедливы только тогда, когда можно пренебречь всеми диссипативными процессами, сопровождающими электронный транспорт.

Однако в реальности имеет место электронное поглощение, которое связано с процессами диссипации энергии и импульса быстрого электрона в процессе его движения в среде. Для описания таких диссипативных процессов в [6] рассмотрен мнимый потенциал волнового поля быстрого электрона. Этот мнимый потенциал для электронов средних энергий определяется в основном тремя процессами диссипации энергии и импульса: выходом электрона из когерентного состояния за счет испускания плазмонов, за счет потери энергии при возбуждении электронно-дырочных пар, за счет малоуглового некогерентного упругого рассеяния на атомах. В соответствии с «оптической» теоремой [6] величина мнимого потенциала Γ пропорциональна концентрации атомов n и мнимой части $\mathrm{Im}f(0)$ амплитуды электронного рассеяния на нулевой угол. Для средних энергий электронов $E\approx$100–300 эВ отношение $\Gamma/\hbar\omega_p \approx 0.7–1.0$. Следовательно, в каждом акте неупругого рассеяния электрона имеет место отклонение от условий выполнения законов сохранения на величину Γ, сравнимую с плазменной энергией $\hbar\omega_p$.

Однотипное в генетическом плане явление перенормировки энергии объемного плазмона в переходном металле хорошо известно и достаточно подробно проанализировано в монографии Пайнса [7], а также в работах [8-10]. Суть этого явления заключается в том, что уменьшение энергии плазмона по отношению к плазменной частоте колебаний *s*-электронов обусловлено влиянием поляризации *d*-электронов, зона которых расположена ниже уровня Ферми на расстоянии, превышающем энергию плазменного колебания *s*-электронов.

Аналогичную ситуацию в плане перенормировки энергии объемного плазмона, вероятно, следует ожидать и в ионно-имплантированном полупроводнике, где за счет экранировки, связанной с поляризацией остовных электронов примесного иона, плазменная частота слоя постепенно с ростом дозы облучения будет уменьшаться по отношению к своему значению в матрице.

Для определения спектра энергетических потерь первичного пучка в ионно-имплантированном Si мы будем исходить из следующей простейшей структуры приповерхностной области. Имеется нарушенный слой толщиной α, он граничит с ненарушенным чистым Si, занимающим остальное полупространство (рис. 1). На рисунке $\alpha>z>0$ – область нарушенного слоя, $z>\alpha$ – область чистого материала.

Чистый материал можно характеризовать объемной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_0(\omega)$

$$\varepsilon_0(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{(\omega - i\nu)^2}, \qquad (1)$$

в которой ω_{p0}^2 – квадрат плазменной частоты валентных электронов чистого Si, ν – затухание в системе колеблющихся валентных электронов, ω – текущая частота, на которой исследуется отклик среды на внешнее воздействие.

В длинноволновом пределе диэлектрическая проницаемость ионно-легированного полупроводника может быть записана в виде суммы

$$\varepsilon(\omega, z) = \varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_s(z), \qquad (2)$$

где $\varepsilon_0(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость исходного чистого полупроводника, а

$$\varepsilon_S(z) = \frac{4\pi e^2}{m} N_{imp}(z) \sum_{1>\upsilon} \frac{Z_{eff,1}}{\omega_{1c}^2 - \omega_{pe}^2} \qquad (3)$$

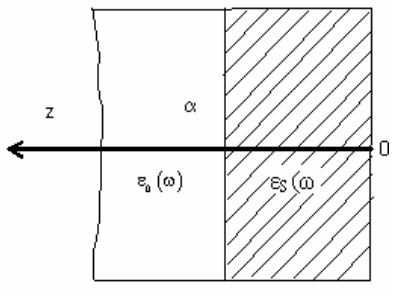


Рис. 1. Двухжидкостная модель электронного газа.

представляет собой статическую поляризацию остовных электронов примесных ионов. Сумма распространяется на все заполненные оболочки примесного иона, расположенные ниже валентной зоны, т.е. предполагается, что $\omega_{1c}^2 >> \omega_{pv}^2$, $\omega_{pv}^2 = 4\pi e^2 N_v / m$ – квадрат плазменной частоты валентных электронов полупроводника, ω_{1c}^2 – квадрат частоты перехода остовных электронов с l-й оболочки примесного иона в зону проводимости полупроводника, $N_{imp}(z)$ – координатный профиль распределения внедренной примеси по глубине, $Z_{eff,l}$ – эффективное число электронов, принимающих участие в переходе $1 \to c$. Здесь следует отметить, что разбиение $\varepsilon(\omega, z)$, даваемое формулой (3), является в некотором роде условным, поскольку функция $\varepsilon_0(\omega)$ в общем случае зависит от внедренной примеси. Такая зависимость имеет место хотя бы в силу того, что постоянная решетки полупроводника меняется при легировании, а вместе с ней меняется и ω_{pv}^2, определяющая $\varepsilon(\omega)$. Доза облучения $D = \int_0^\infty dz N_{imp}(z)$ является параметром, заданным по условиям эксперимента. Последующее теоретическое рассмотрение будет справедливо при не слишком больших дозах облучения D, таких, что распределение $N_{imp}(z)$ имеет четко выраженный максимум при $z = z_{\max} > v / \omega_{pv}$, т.е. когда можно говорить о локальной ДП $\varepsilon(\omega, z)$.

Рассмотрим спектральную интенсивность испускания объемного плазмона налетающим электроном в среде с ДП $\varepsilon(\omega, z)$ при условии нормального падения на поверхность. В работе [11] изложен метод расчета сечения возбуждения объемного плазмона быстрой заряженной частицей в пространственно неоднородной среде, которой является полубесконечный кристалл. Для рассматриваемой здесь ситуации спектральная интенсивность возбуждения плазмонов имеет вид

$$I_\omega = -\frac{2}{(2\pi)^3 \hbar^2 \upsilon^2} \int dq \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \exp\left[-i\frac{\omega}{\upsilon}(z - z')\right] \operatorname{Im} D(z, z', q, \omega), \qquad (4)$$

так что эта интенсивность может быть определена, если известна функция Грина $D(z, z', q, \omega)$ электрического поля внутренних электронов ионно-имплантированного полупроводника. В формуле (4) $\hbar\omega$ и q – переданные среде энергия и волновой вектор, υ – скорость налетающего электрона.

Для среды с локальной ДП $\varepsilon(\omega,z)$ уравнение для функции $D(z, z')$ будет иметь вид

$$\frac{d}{dz}\left[\varepsilon(\omega,z)\frac{dD}{dz}\right]-q^2\varepsilon(\omega,z)D=0,\quad z>0,$$
$$\frac{d^2D}{dz^2}-q^2D=4\pi e^2\hbar\delta(z-z'),\quad z<0 \tag{5}$$

в том случае, когда координата $z'<0$, т.е. находится в вакууме. Решение этого уравнения, соответствующее системе плазменных возбуждений, испускаемых налетающим электроном при приближении к поверхности среды в вакууме, может быть представлено в виде

$$D_1(z,z',q,\omega)=\frac{4\pi e^2\hbar\varepsilon_0(\omega)\exp(q(z+z'))}{q\left(1+\varepsilon_0(\omega)+q\int\limits_0^\infty dx\left[\dfrac{\varepsilon_0(\omega)}{\varepsilon(x,\omega)}-1\right]\right)},\quad z \text{ и } z'<0. \tag{6}$$

Излучение объемных плазмонов в среде с локальной ДП $\varepsilon(\omega, z)$ электроном, находящимся в вакууме, является по своей природе переходным. Как было показано в [12], переходный механизм испускания объемных плазмонов является существенным в диапазоне E_p=30–300 эВ. Выражение для интенсивности $I_{\omega 1}$, соответствующее вакуумной функции $D_1(z, z', q, \omega)$, получено нами в следующей форме

$$I_{\omega 1}=\frac{2e^2}{\pi\hbar v^2}\mathrm{Im}\left\{\varepsilon_0\frac{\dfrac{\pi\nu}{2\omega}(1+\varepsilon_0)+Z_{\mathrm{int}}(\omega)\ln\dfrac{\nu(1+\varepsilon_0)}{\omega Z_{\mathrm{int}}(\omega)}}{(1+\varepsilon_0)^2+\dfrac{\omega}{\nu^2}Z_{\mathrm{int}}^2(\omega)}\right\}. \tag{7}$$

Прежде всего следует учесть, что входящий в формулу (7) Z_{int} можно представить следующим образом:

$$Z_{\mathrm{int}}(\omega)=\int\limits_0^\infty dz\left[\frac{\varepsilon_0(\omega)}{\varepsilon(\omega,z)}-1\right]=\int\limits_0^\infty\frac{dz\varepsilon_S(z)}{\varepsilon_0(\omega)+\varepsilon_S(z)}+i\pi\varepsilon_0(\omega)\left[-\varepsilon_0(\omega)\right]\times$$
$$\times\left[\varepsilon_0(\omega)+\varepsilon_S(z_{\max})\right]\frac{1}{\left|d\varepsilon_S(z/dz)\right|_{z=z_0(\omega)}}, \tag{8}$$

где $z_0(\omega)$ – корень уравнения $\varepsilon(\omega, z)=0$. Величина $|d\varepsilon_S/dz|$, присутствующая в знаменателе мнимой части этого интеграла, может быть представлена в виде произведения, если доза облучения не слишком большая, а такова, что распределение $N_{\mathrm{imp}}(z)$ содержит максимум при $z=z_{\max}>\nu/\omega_{p\nu}$.

$$|d\varepsilon_S(z)/dz|=|z_0(\omega)-z_{\max}|\,F(z_0(\omega)),\qquad z=z_0(\omega). \tag{9}$$

О функции $F(z)$ можно сказать, что она не содержит нулей при $z>0$, переходный механизм испускания объемных плазмонов имеет вероятностный характер, что приводит к существованию максимума в сечении переходного

возбуждения объемного плазмона. С учетом сказанного выше не представляет труда определить условие существования максимума

$$\left[z_0(\omega)-z_{\max}\right]^2 \cong \frac{\pi^2\omega^2\varepsilon_S^2(z_{\max})}{\nu^2\left\{\left[1-\varepsilon_S(z_{\max})\right]^2+\frac{\omega^2}{\nu^2}\left[\int_0^\infty \frac{dz\varepsilon_S(z)}{\varepsilon_S(z)-\varepsilon_S(z_{\max})}\right]^2\right\}F^2(z_0)}. \qquad (10)$$

Анализ черенковского процесса генерации объемного плазмона электроном, находящимся в среде, показал, что пик спектра описывается выражением, содержащим интеграл, в котором χ есть пространственное затухание волнового поля налетающего электрона в среде

$$\mathrm{Im}\int_0^\infty dz\exp(-2\chi z)\frac{1}{\varepsilon(\omega,z)}=\frac{\pi\left[-\varepsilon_0(\omega)+\varepsilon_S(z_{\max})\right]}{\left|d\varepsilon_S/dz\right|_{z=z_0}}\exp\left[-2\chi z_0(\omega)\right], \qquad (11)$$

Как условие (10), так и выражение (11) показывают, что оба процесса генерации объемного плазмона содержат пик при условии $z_{\max}=z_0(\omega)$ или $\varepsilon_0(\omega)+\varepsilon_S(z_{\max})=0$. Следовательно, положение пика объемного плазменного резонанса в ионно-имплантированном полупроводнике приходится на низкочастотный край диапазона возбуждаемых частот, определяемых неравенством $\varepsilon_S(z_{\max})\le\varepsilon_0(\omega)\le 0$. Поскольку с ростом дозы облучения величина $\varepsilon_S(z_{\max})$ увеличивается, сдвиг пика в сторону меньших энергий также возрастает по отношению к положению $\hbar\omega_{рез}$ в чистом полупроводнике.

Известно, что спектр объемных плазмонов определяется функцией $J_m/\varepsilon(\omega)$, энергетическое положение максимума которой соответствуют пику объемных плазмонов. В нарушенном слое диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ отличается от $\varepsilon_0(\omega)$ двумя факторами. Во-первых, внедренные ионы Ba, образующие соединение с Si, дают вклад в плазменные колебания с частотой $\omega_p<\omega_{p_0}$ и затуханием $\gamma<<\omega_p$. Во-вторых, в системе валентных электронов в области нарушенного слоя увеличивается затухание, так что

$$\varepsilon_S(\omega)=1-\frac{\omega_{p_0}^2}{(\omega-i\gamma)^2}-\frac{\omega_p^2}{(\omega-i\gamma)^2}, \qquad (12)$$

причем $\gamma>\nu$, что является следствием аморфизации, существование которой подтверждают опыты по дифракции медленных электронов. В результате такой аморфизации сильно возрастает концентрация примесей и нарушений, приводящих к затуханию плазменных колебаний валентных электронов.

Если в чистом Si спектр потерь определяется функцией $J_m/\varepsilon_0(\omega)$, то в ионно-имплантированном Si этот спектр определяется функцией $J_m/\varepsilon(\omega)$. Максимум функции $J_m/\varepsilon_0(\omega)$ располагается при $\omega=\omega_p$, пока $\nu/\omega_p<<1$. Максимум функции $J_m/\varepsilon(\omega)$ может быть сдвинут относительно $\omega=\omega_p$ как в область больших частот, так и в область меньших частот в зависимости от величины отношения γ/ω_p. Чем больше γ/ω_p, тем сильнее сдвигается максимум в область частот, меньших ω_p. На рис. 2 показаны спектры $J_m/\varepsilon(\omega)$ для $A=\omega_{p_0}^2/\omega_p^2=0.6$ и величины $\gamma/\omega_p=0.05$. Сдвиг максимума спектра в область $\omega<\omega_p$ присходит при $\gamma/\omega_p\ge 1$, т.е. при достаточно сильном разрушении структуры в области нарушенного слоя. Таким

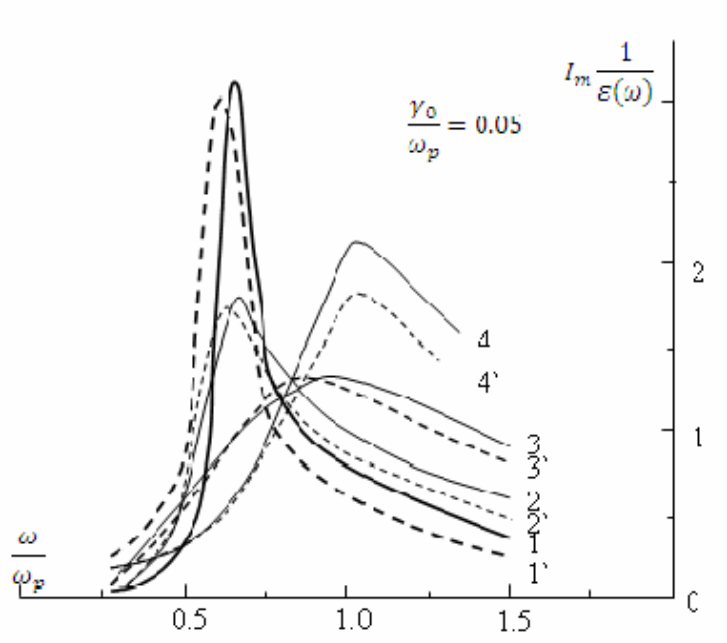


Рис. 2. Зависимости $J_m / \varepsilon(\omega)$ от ω/ω_p для Si, имплантированного ионами Ba^+ с E_0=0.5 кэВ. Кривым 4-1 соответствуют значения $A = \omega_{p_0}^2 / \omega_p^2 = 0.6$ и γ/ω_p = 0.05, 1.0, 1.5, 2. Кривые 4′-1′ соответствуют Si, имплантированному ионами Na^+, а кривые 4-1 – ионами Ba^+ дозой 10^{14}, 10^{15}, 10^{16} и 10^{17} $см^{-2}$ соответственно.

образом, характерной чертой, присущей спектру ХПЭ для объемного плазмона в нарушенном слое, является сильное затухание в системе валентных электронов, которое одного порядка с отношением плазменных частот в металлическом Ba, Na и в чистом Si. Относительный вес, с которым входят спектры $J_m / \varepsilon_0(\omega)$ и $J_m / \varepsilon(\omega)$ в сечение возбуждения объемных плазмонов падающим электроном, может быть определен из теории возбуждения плазмонов в пространственно неоднородной среде. Ясно только то, что вес спектра объемных потерь в нарушенном слое должен сильно зависеть от соотношения толщины этого слоя α и длины λ_c, на которой падающий электрон выходит из когерентности.

Для оценки влияния ионной имплантации на свойства поверхностного плазмонного резонанса достаточно исследовать характер испускания таких плазмонов при движении налетающего электрона в вакууме еще до пересечения им границы среды. Дело в том, что при движении электрона в вакууме отсутствует канал черенковского возбуждения объемного плазмона, поэтому вероятность возбуждения поверхностного плазмона в вакууме больше, чем при его движении в полупроводнике.

Спектральное распределение интенсивности возбуждения поверхностного плазмона определяется уже известным выражением (6). Анализ этого выражения показал, что пик спектра поверхностного резонанса имеет место при

$$\varepsilon_0(\omega) + 1 \approx -\frac{3}{8}\frac{\omega_{p_0}^2}{\nu^2}\left[\int_0^\infty dz \varepsilon_S(z)\right]^2, \qquad (13)$$

если иметь в виду, что максимальная добавка $\varepsilon_S(z_{max})$, связанная с ионным легированием, много меньше единицы.

Из дисперсионного уравнения (13) следует, что положение пика поверхностного резонанса оказывается чувствительным к профилю распределения внедренной примеси. Аналогичное утверждение справедливо и для положения пика объемного плазмона, что было показано ранее. Закономерности сдвига пика поверхностного плазмона с ростом дозы облучения, т.е. с увеличением величины $\varepsilon_S(z_{max})$ в сторону меньших энергий, близки к таковым для объемного плазмона.

В качестве демонстрации оценим сдвиг энергетического положения пика объемного плазмонного резонанса с ростом дозы облучения кремния ионами натрия [13].

При имплантации ионов натрия в кремний вклад в статическую поляризацию дают 4 электрона оболочки $L_{2.3}(Z_{L2.3}=4)$ с энергией перехода $h\omega_{L1,c} \cong 31$ эВ и 2 электрона оболочки $L_1(Z_{L1}=2)$ с энергией перехода $h\omega_{L1,c} \cong 62$ эВ. Функцию $\varepsilon_S(z)$ можно записать в виде $\varepsilon_S(z) \cong 0.45C(z)$, где $C(z)=N_{imp}(z)/N_{Si}$, а N_{Si} есть концентрация атомов Si в элементарной ячейке, равная $N_{Si}=5\times10^{22}$ см$^{-3}$. Выражение для диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0(\omega)$ для Si было взято в виде $\varepsilon_0(\omega) = (1-\omega_{p_1}^2)/(\omega^2-\omega_g^2)$, где $h\omega_{pv}$ = 16.6 эВ, а величина $h\omega_g \cong 4$ эВ. Для расчета зависимости энергии пика объемного плазмона от дозы облучения ионами натрия нами были использованы экспериментальные данные о величине $C(z_{max})$ для $Na^+ \rightarrow Si$ при энергии ионов E_0=0.5 кэВ, полученные из анализа распределений $N_{imp}(z)$. Эти значения $C(z_{max})$ приведены в таблице.

Таблица. Зависимость энергии пика, соответствующего возбуждению объемного плазмона в Si, от дозы облучения ионами Na^+ с энергией 0.5 кэВ.

	D, см^2	$C(z_{max})$	z_{max}, Å	$\varepsilon_S(z_{max})$	$\hbar\omega_{рез}$, эВ	
					Эксперимент	Расчёт
Na^+	0	-	-	0	17.0	17.1
	10^{14}	0.12	33	0.092	16.75	16.72
	10^{15}	0.18	27	0.079	16.0	16.4
	10^{16}	0.32	21	0.141	15.0	16.0
	10^{17}	0.42	20	0.234	14.0	14.1
Ba^+	0	-	-	0	17.0	17.1
	10^{14}	0.10	29	0.042	16.8	16.9
	10^{15}	0.16	25	0.84	16.6	16.7
	10^{16}	0.28	21	0.154	15.7	15.4
	10^{17}	0.45	21	0.273	13.8	13.4

В этой же таблице приведены экспериментальные и расчетные данные о значениях энергии пиков спектра потерь энергии электронов, обусловленных возбуждением ими объемных плазмонов в структуре $Ba^+ \rightarrow Si$. Из сравнения сдвигов пика с ростом дозы облучения видно, что расчетные значения составляют 99% при дозе 10^{15} см$^{-2}$ и 76% при дозе 10^{16} см$^{-2}$ от значений экспериментально наблюдаемых величин сдвигов энергий пиков объемных плазмонов. Можно предположить, что причиной расхождения между расчетными и экспериментальными значениями сдвигов пиков спектра является увеличение постоянной решетки при имплантации

ионов примеси, что приводит, в свою очередь, к уменьшению энергии плазмонных колебаний валентных электронов. Однако теоретическая оценка такого эффекта представляет собой сложную задачу.

Таким образом, представленная теоретическая модель достаточно хорошо объясняет наблюдаемый в эксперименте эффект уменьшения энергии $\hbar\omega_v$ и $\hbar\omega_S$ плазмонов Si при имплантации больших доз ионов B, Ba и щелочных элементов сильным затуханием колебаний валентных электронов вследствие разупорядочения кристаллической структуры Si (111) вплоть до полной аморфизации. В то же время результаты настоящей работы показывают, что эффект статической поляризации остовных электронов примесных ионов существенно влияет на сдвиг энергий пиков потерь на возбуждение плазмонов в ионно-легированном полупроводнике [14, 15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного гранта фундаментальных исследований Ф-2-31 Республики Узбекистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова (Москва, Физматлит, 2010).
2. И.П. Суздалев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (Москва, Ком. Книга, 2006).
3. А.И. Гусев. Наноматериалы, структуры, технологии (Москва, Физматлит, 2005).
4. C.P. Poole, F.J. Owens. Introduction to Nanotechnology (Wiley Interscience, 2003).
5. В.В. Климов. Наноплазмоника (Москва, Физматлит, 2009).
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория (Москва, Физматлит, 1963).
7. Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах (Москва, 1965).
8. В.Д. Горбаченко, М.В. Жарников, Е.Г. Максимов, С.Н. Рашкеев, ЖЭТФ **88**, 2, 677 (1985).
9. В.Д. Горбаченко, М.В. Жарников, Е.Г. Максимов, К.А. Молдосанов, ЖЭТФ **86**, 2, 597 (1984).
10. M. Strum, Adv. Phys. **31**, № 1, 1 (1982).
11. Б.Н. Либенсон, В.В. Румянцев, ЖЭТФ **86**, 1715 (1984).
12. В.В. Румянцев, Б.Н. Либенсон, ЖЭТФ **83**, 247 (1982).
13. А.С. Рысбаев, М.Т. Нормурадов, Ж.Б. Хужаниязов, И.Р. Бекпулатов, А.М. Рахимов. В трудах XXIV Международной конференции «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 7–12 июля 2014, 172)
14. A.S. Rysbaev, J.B. Khujaniyazov, A.M. Rakhimov, I.R. Bekpulatov, Technical Physics **59**, № 10, 1526 (2014).
15. A.S. Rysbaev, J.B. Khujaniyazov, M.T. Normuradov, A.M. Rakhimov, I.R. Bekpulatov, Technical Physics **59**, № 11, 1705 (2014).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.51-57

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА CdTe С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ФАЗАМИ, СОЗДАННЫМИ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ Ba^+

Ё.С. Эргашов, Б.Е. Умирзаков

Ташкентский государственный технический университет, 100095 Ташкент, Узбекистан
yergashev@mail.ru
(Получена 29.01.2018)

Ba^+ ионларини E_0 = 15 ва 30 кэВ энергияларда имплантация қилиш усулидан фойдаланган ҳолда уч қатламли $CdTe/Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te/CdTe$ тизим олиниб, ион имплантация қилишнинг оптимал режимлари ва қиздирилишдаги шаклланиши аниқланди. Ион бомбардимон жараёнида CdTe сирт қатламларида ионларнинг дозасига боғлиқ равишда сирт тартибсизланиши ва сирт қатламларининг бойитилиши кўрсатилган. Ионлар билан легирланган қатламлар таркиби ва электрон тузилиши оптимал температурада қиздирилгандан сўнг ўрганилган.

С использованием метода имплантации ионов Ba^+ с E_0=15 и 30 кэВ получена трехслойная система $CdTe/Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te/CdTe$ и определены оптимальные режимы ионной имплантации и отжига их формирования. Показано, что в процессе ионной бомбардировки приповерхностного слоя в зависимости от дозы ионов CdTe сильно разупорядочивается и различные слои обогащаются. Изучены состав и электронная структура ионно-легированных слоев до и после прогрева при оптимальной температуре.

With using the method of Ba^+ ion's implantation with E_0=15 and 30 keV the triplex system $CdTe/Cd_{0,5}Ba_{0,5}Te/CdTe$ has been received. The optimum modes of ionic implantation and annealing of their formation are defined. It is shown that subsurface layers of CdTe are strongly disordered with increasing dose of ions up to 10^{15} cm^{-2}. The structure and electronic properties of ion-implantated layers are investigated before and after annealing.

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для получения наноразмерных структур на различной глубине полупроводников широко используются методы ионной имплантации, лазерной обработки и СВЧ-облучения [1-5]. Эти структуры имеют большие перспективы при создании новых приборов микро-, нано- и оптоэлектроники. В частности, гетероструктуры на основе CdTe могут быть использованы в качестве эффективных детекторов излучения в широком частотном диапазоне, включая солнечный [2, 6, 7].

Нами ранее методом низкоэнергетической (E_0=0.5–2 кэВ) ионной бомбардировки на поверхности пленки CdTe/Mo(111) получены наноразмерные фазы Cd, Te и Ba и изучено их влияние на морфологию и электронные свойства поверхности пленки [8-9]. Показано, что при имплантации ионов Ba^+ дозой $D \leq 5\times10^{15}$ $см^{-2}$ поверхность обогащается атомами Ba и Te, а при $D>5\times10^{15}$ $см^{-2}$ атомами Ba и Cd. Эти изменения происходят до дозы $D=6\times10^{16}$ $см^{-2}$. При этом поверхностные концентрации Ba, Te и Cd соответственно составляют 40–45, 45–50 и 10–15 ат.%. Постимплантационный отжиг этого образца приводит к формированию

наноэпитаксиальной пленки типа $Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te$ толщиной 20–30 Å. Ширина запрещенной зоны E_g трехкомпонентной пленки $Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te$ в зависимости от его толщины меняется в пределах 1.6–1.8 эВ [9]. Что касается получения наноразмерных фаз в приповерхностном слое, то такие исследования проведены только для монокристаллов Si [10]. Данная работа посвящена получению наноразмерных структур типа CdBaTe в приповерхностном слое CdTe имплантацией ионов Ba^+ в сочетании с отжигом и изучению их состава и электронных свойств.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являются монокристаллические образцы CdTe(111) толщиной ~0.6 мм. Термическую очистку и ионную имплантацию образцов проводили при вакууме не хуже 10^{-6} Па. Исследования проводили с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), дифракции быстрых электронов (ДБЭ), также снимали зависимость интенсивности I проходящего через образец света от его энергии при вакууме ~10^{-7} Па. Профили распределения атомов по глубине определяли методом ОЭС в сочетании с послойным травлением ионами Ar^+ с E_0=2–3 кэВ под углом 5–10° относительно поверхности образца.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для получения наноразмерных фаз и нанослоев в приповерхностной области CdTe имплантацию ионов Ba^+ проводили с энергией $E_0 \geq 10$ кэВ [10]. На рис. 1 приведены зависимости поверхностной концентрации атомов Cd, Te и Ba от дозы ионов для CdTe(111), имплантированного ионами Ba^+ с E_0=15 кэВ. Из рис. 1 видно, что сначала с ростом дозы ионов до $D=10^{14}$ см$^{-2}$ концентрация Cd увеличивается на 10–15 ат.%, в интервале $D=10^{14}$–10^{16} см$^{-2}$ резко уменьшается до ~8–10 ат.%, затем при $D \geq 5\times10^{16}$ см$^{-2}$ заметно не меняется. Поверхностная концентрация Te сначала при $D \approx (2–3)\times10^{14}$ см$^{-2}$ проходит через минимум (~40 ат.%), затем при $D \approx 5\times10^{16}$ см$^{-2}$ через максимум (~85–90 ат.%).

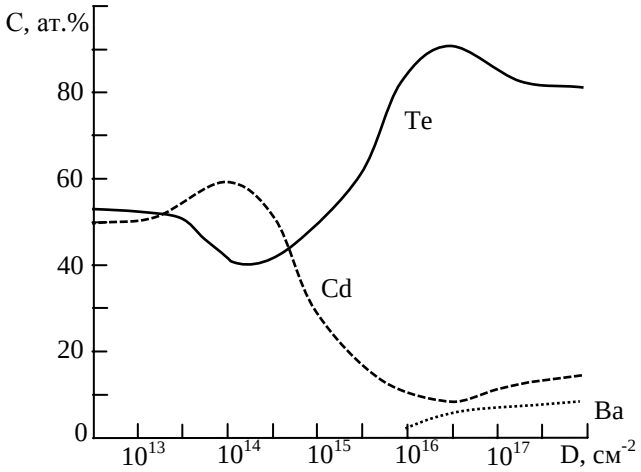


Рис. 1. Зависимость поверхностной концентрации атомов Cd, Te и Ba от дозы облучения для CdTe, имплантированного ионами Ba с E_0=15 кэВ.

Начиная с D=10^{16} см$^{-2}$ на поверхности появляются атомы Ba и при D≈10^{17} см$^{-2}$ концентрация C_{Ba} составляет 5–6 ат.%. При $D \approx 10^{17}$ см$^{-2}$ поверхностные концентрации Te, Cd и Ba устанавливаются соответственно на уровне 82–84 ат.%, 10–12 ат.%, 6–8 ат.%. Дальнейшее увеличение D не приводит к заметному изменению состава поверхности. Поверхностные слои CdTe, начиная с дозы ионов d~10^{15} см$^{-2}$, полностью разупорядочиваются.

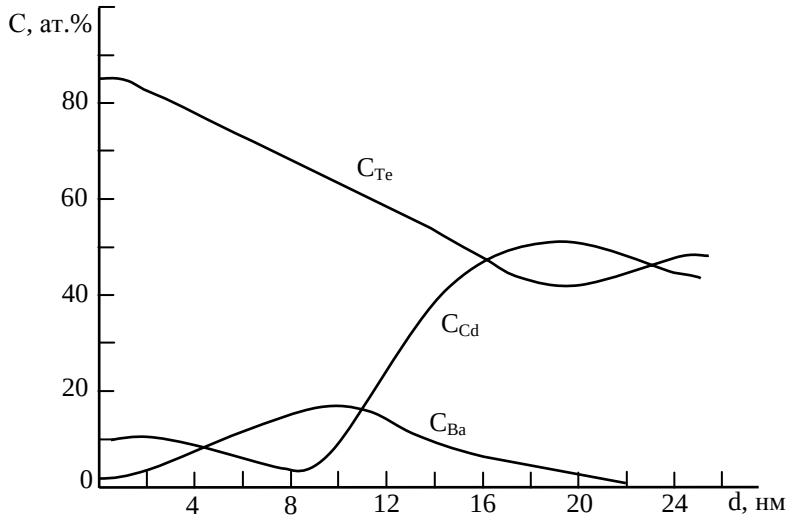


Рис. 2. Концентрационные профили распределения атомов Cd, Te и Ba по глубине CdTe, имплантированного ионами Ba с E_0=15 кэВ при дозе D=10^{17} см$^{-2}$.

На рис. 2 приведены концентрационные профили распределения атомов Cd, Te и Ba по глубине для CdTe, имплантированного ионами Ba^+ с E_0=15 кэВ при D=$D_н$=10^{17} см$^{-2}$ ($D_н$ – доза насыщения). Из рис. 2 видно, что до глубины d≈2 нм концентрации всех элементов заметно не меняются, затем с ростом d их концентрации немонотонно изменяются: $C_{Te}(d)$ проходит через минимум при d≈18–20 нм, C_{Ba} – через максимум при d≈10 нм, а C_{Cd} проходит сначала через минимум при d≈8 нм, а затем через максимум при d≈18–20 нм. При d≈24 нм концентрация Ba уменьшается до нуля, а концентрации Te и Cd соответственно составляют 50–52 ат.% и 48–50 ат.%. Анализ результатов ОЭС показал, что на различных глубинах ионно-легированного слоя сохраняется высокая концентрация Te. По-видимому, при ионной бомбардировке разложение CdTe сопровождается преимущественной диффузией атомов Cd и Te к поверхности и внедрением Ba в приповерхностном слое. Основная часть атомов Cd испаряется (распыляется) с поверхностных слоев, а атомы Te – испаряются незначительно, так как они находятся в виде Te_2. Следовательно, поверхностные слои с толщиной ~2–3 нм обогащаются теллуром. В этих слоях также содержится некоторое количество Cd (10–12 ат.%), и они образуют соединения типа Cd+Te. В интервале $d \approx$ 2–12 нм преимущественно образуются соединения типа Ba+Te, в интервале $d \approx$ 12–20 нм – Ba+Cd+Te, а при $d \geq$ 20–22 нм – CdTe. В ионно-легированном слое в зависимости от глубины также содержатся несвязанные атомы Cd, Te и Ba.

На рис. 3 приведены изменения интенсивности I света при прохождении через нелегированный и легированный ионами Ba^+ (E_0=15 кэВ, D=10^{17} см$^{-2}$) образцы CdTe, в интервале $h\nu$≈0.2–1.7 эВ. В случае чистого CdTe зависимость $I(h\nu)$ до $h\nu$≈1.35 эВ существенно не меняется, а в интервале 1.35–1.45 эВ резко уменьшается. Экстраполяция этой кривой к оси $h\nu$ дает оценочные значения ширины запрещенной зоны, которая примерно равна 1.48 эВ. В случае ионно-имплантированного CdTe при $h\nu$≈0.2 эВ значение I составляет 0.7 В, интервале $h\nu$=0.25–0.35 эВ уменьшается до 0.25, затем монотонно уменьшается и при $h\nu$≈1.4 эВ равняется нулю.

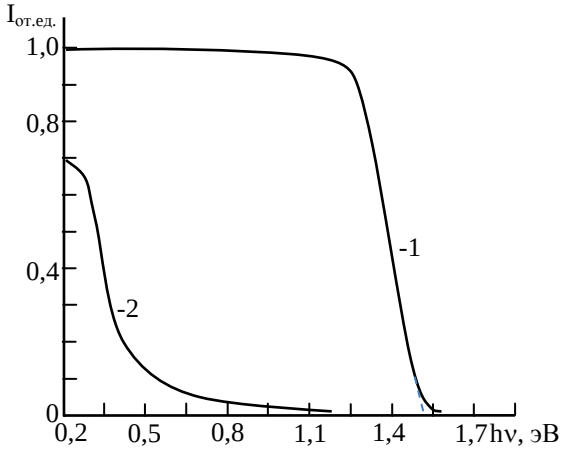


Рис. 3. Зависимость интенсивности проходящего через образец света от энергии фотонов: *1* – для нелегированного CdTe, *2* – для CdTe, имплантированного ионами Ba^+ с E_0= 15 кэВ и дозой D=10^{17} см$^{-2}$.

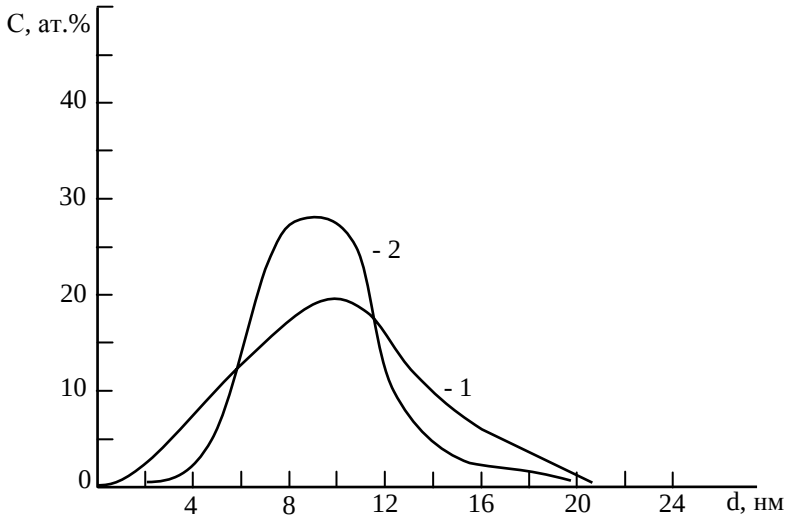


Рис. 4. Концентрационные профили распределения атомов Ba по глубине для CdTe, имплантированного ионами Ba^+ с E_0=15 кэВ и дозой D=10^{17} см$^{-2}$: *1* – до прогрева; *2* – после прогрева при T=1000 К.

Постимплантационный отжиг в зависимости от температуры приводит к перераспределению атомов Ba, Cd и Te в ионно-легированном слое и кристаллизации разупорядоченных слоев. Отжиг при каждой температуре проводили в течение 30 мин. Полная кристаллизация наблюдается при T = 1000 К. При этом концентрация Ba в максимуме увеличивается до 25–28 ат.%, общая концентрация Ba (площадь под кривой $C_{Ba}(d)$) немного уменьшается и положение максимума смешается к поверхности (рис. 4). При этом на глубине d = 8–9 нм формируется слой $Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te$ толщиной ~6–8 нм. Ссылаясь на результаты работы [10], можно полагать, что E_g этого слоя составляет ~1.7–1.8 эВ. В результате образуется трехслойная система $CdTe/Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te/CdTe$. Между этими слоями содержится переходный слой типа $Cd_{1-x}Ba_xTe$ (x=0–0.5).

Аналогичные результаты получены при увеличении энергии до ~30 кэВ. В таблице приведены значения d_m (глубина, которая соответствует максимуму распределения Ba), C_m (концентрация Ba в максимуме), Δd (полуширина кривой распределения – толщина слоя $Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te$), полученные для CdTe, имплантированного ионами Ba^+ с энергиями 15 и 30 кэВ при $D = D_н$ до и после прогрева (в случае E_0 = 30 кэВ доза насыщения ~3×10^{17} см$^{-2}$, $T_{опт}$ = 1100 К).

Таблица. Значения d_m, C_m, Δd и x для CdTe, имплантированного ионами Ba^+.

Параметр	Прогрев	E_0, кэВ	
		15	30
d_m, нм	до прогрева	9–10	16–18
	после	8–9	16–18
C_m, ат.%	до	20–22	13–15
	после	26–28	18–20
Δd, нм	до	12	20
	после	7–8	9–10

Из таблицы видно, что с ростом энергии ионов максимум распределения смещается в сторону больших энергий, полуширины кривой распределения увеличиваются, а концентрация бария в максимуме уменьшилась. Для E_0=30 кэВ значение d_m до и после прогрева не отличаются друг от друга. Это объясняется тем, что с ростом энергии ионов толщина поверхностной пленки Te_2 уменьшается и при E_0=30 кэВ составляет всего ~0.5 нм. После прогрева концентрация Ba в вакууме увеличивается почти в 2 раза и образуется слой $Cd_{0.6}Ba_{0.4}Te$ толщиной ~20 нм.

IV. ОБСУЖДЕНИЕ И АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе ионной имплантации бинарных материалов происходит разложение их на составляющие, внедрение легирующей примеси и разупорядочение приповерхностных слоев. Наибольшее изменение наблюдается на глубине материала, соответствующей максимуму распределения имплантированных ионов. В случае CdTe, имплантированного ионами Ba^+ с E_0=15 кэВ максимум распределения Ba наблюдается на глубине 8–10 нм. При низких дозах ионов ($D\leq10^{15}$ см$^{-2}$) эти процессы происходят на отдельных участках CdTe [8, 9]. С ростом дозы ионов размеры этих участков увеличиваются и, начиная с D=10^{16} см$^{-2}$, происходит перекрывание их границ, следовательно формируется сплошной ионно-

имплантированный слой. При низких дозах ионов после разложения часть атомов Te и Cd вновь образует соединение Cd+Te, а другая часть атомов Te образует соединения типа Te_2, а Cd диффундирует к поверхности. При $D=10^{15}$ см$^{-2}$, наряду с диффузией атомов Cd к поверхности, происходит их частичное распыление. С ростом дозы ионов распыление C_{Cd} увеличивается и поверхностная область толщиной d=2–3 нм обогащается молекулами Te_2. При $D\geq10^{16}$ см$^{-2}$ C_{Cd} практически не меняется. Однако вследствие появления и увеличения концентрации Ba на поверхности C_{Te} незначительно уменьшается. Начиная с дозы ионов $D=(8–10)\times10^{16}$ см$^{-2}$ поверхность практически не меняется, т.е. эта доза является дозой насыщения.

При дозе насыщения концентрация Ba в области максимума распределения увеличивается до 18–20 атомных процентов, что приводит к уменьшению в этих слоях концентрации атомов Cd и Te (рис. 2). При d=18–20 нм $C_{Cd}(d)$ проходит через максимум, $C_{Te}(d)$ – через минимум. Так как на этой глубине C_{Ba} приближается к нулю, то можно полагать, что в процессе ионной бомбардировки Cd диффундирует не только на поверхность, но и в глубь мишени.

По всему ионно-легированному слою и вблизи него часть атомов Te образует нестехиометрические соединения с атомами Cd и Ba. В интервале d=0–2 нм преимущественно образуются соединения типа Cd+Te, в интервале d=2–10 нм – Ba+Te, в интервале d=10–16 нм – Ba+Te и Ba+Cd+Te, при $d\geq16$ нм – Cd+Te. Эти соединения обладают свойствами полупроводника, поэтому через ионно-легированный образец проходит свет с энергией $h\nu\leq1.3–1.4$ эВ (рис. 3). Резкое уменьшение интенсивности проходящего света начинается с $h\nu$=0.3–0.35 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны пленки Te. На поверхности содержится также некоторое количество соединений типа Cd+Te, а в приповерхностном слое – Ba+Te, Ba+Cd+Te. Ширины запрещенных зон этих соединений, по-видимому, больше, чем E_g пленки Te_2, следовательно, свет проходит через этот образец до $h\nu$=1.2–1.3 эВ. Смещение положения максимума кривой $C_{Ba}(d)$ на 1–2 нм после прогрева при T=1000 К, по-видимому, связано с некоторым испарением Te_2 и Ba с поверхностных слоев (рис. 4).

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые изучено изменение состава, структуры и электронных свойств поверхности и приповерхностных слоев CdTe при имплантации ионов Ba^+ с E_0>10 кэВ. Показано, что ионно-легированные слои имеют сложный, изменяющийся по глубине и составу характер и обладают свойствами узкозонного полупроводника, ширина запрещенной зоны которого изменяется в пределах 0.3–1.2 эВ. После прогрева при T=1000 К CdTe, имплантированного дозой насыщения, в приповерхностном слое образуются соединения типа $Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te$ и формируется трехслойная система $CdTe/Cd_{0.5}Ba_{0.5}Te/CdTe$. Глубина формирования трехкомпонентного соединения и его ширина зависят от энергии ионов: при E_0 = 15 кэВ d_m=9–10 нм, Δd=7–8 нм; при E_0 = 30 кэВ d_m=16–18 нм, Δd=9–10 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н. Бабенцов, А. Байдуллаева, А.И. Власенко и др., Физика и техника полупроводников **27**, №10, 1618 (1993).

2. В.П. Махний, Физика и техника полупроводников **39**, №7, 826 (2005).
3. M.K. Herndon, A. Gupta, V.I. Kaydanov, R.T. Collins, Appl. Phys. Lett. **75**, 3503 (1999).
4. Y.S. Ergashov, D.A. Tashmukhamedova, E. Rabbimov, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques (Russia) **9**, №2, 350 (2015).
5. D.A. Tashmukhamedova, M.K. Ruzibaeva, F.G. Djurabekova, S.B. Danaev, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **326**, 322 (2014).
6. C.H. Lee, S.W. Park, Jaesun Lee, Y.M. Moon, et al., J. Electron. Mater. **27**, № 6,. 668 (1998).
7. А. Фаренбрух, Р. Бьюб. Солнечные элементы: теория и эксперимент (Москва, Мир, 1987).
8. Y.S. Ergashov, D.A. Tashmukhamedova, F.G. Djurabekova, B.E. Umirzakov, Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics **80**, № 2, 138 (2016).
9. З.Э. Мухтаров, З.А. Исаханов, Б.Е. Умирзаков, Т. Кодиров, Ё.С. Эргашев, Журнал технической физики **85**, № 12, 146 (2015).
10. Y.S. Ergashov, D.A. Tashmukhamedova, B.E. Umirzakov, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques **11**, №. 2, 480 (2017).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.58-65

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОДЕСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ИМИПРАМИНА И АМИТРИПТИЛИНА С ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО ВОЛЬФРАМА

Г.Т. Рахманов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан
rakhmanov.gt@gmail.com
(Получена 21.06.2017)

Ушбу ишда имипрамин ва амитриптилин молекулаларининг оксидланган волфрам сиртидаги адсорбцияси ва сиртий ионлашувини (СИ) стационар ва ностационар шароитларда ўрганиш натижалари келтирилган. Бунинг учун ионлар манбайи суюқ азот билан совутиладиган, қора камерали юқори вакуумли масс-спектрометр қурулмаси қулланилган. Энг яхши ионлашадиган молекулаларнинг реакция диссоциацияланиш маҳсулотларининг таркиби ва структураси аниқланган ва у азот асосли моддалар сиртий ионлашув қоидасига мослиги исботланган. Кучланишни модуляциялаш методи билан биринчи бор СИ коэффициенти β ва термик десорбцияланиш кинетик характеристикалари олинди: десорбцияланиш K^+, K^0 ва K_i^d диссоциацияланиш реакцияси тезликлари, мос жараёнлар активация энергиялари E^+, E^0 ва E_i^d. Аниқланган β ва термик десорбцияланиш кинетик характеристикалари СИ термик мувозанатдаги жараён эканлиги хақидаги тассавурларга мос келади.

В работе приведены результаты исследования адсорбции и поверхностной ионизации (ПИ) молекул имипрамина и амитриптилина на окисленном вольфраме в стационарных и нестационарных условиях. Для этого использована высоковакуумная масс-спектрометрическая установка с «черной» камерой, все стенки которой могли охлаждаться жидким азотом. Выявлены состав и структура наиболее эффективно ионизирующихся продуктов диссоциации исходных молекул, согласуемых с правилами образования ПИ азотистых оснований. Методом модуляции напряжения впервые определены коэффициент ПИ β и кинетические характеристики термической десорбции: константы скоростей десорбции K^+, K^0 и химических превращений K_i^d, энергии активации десорбции ионов E^+, нейтралов E^0 и E_i^d. Полученные β и величины кинетических характеристик термодесорбции согласуются с предыдущими результатами, соответствуя представлениям о ПИ как о термически равновесной десорбции ионов.

The results of investigation of the adsorption and surface ionization (SI) of imipramine and amitriptyline molecules on oxidized tungsten in stationary and non-stationary conditions are presented. High-vacuum mass-spectrometric apparatus with a "black" chamber was used; all of whose walls could be cooled with liquid nitrogen. The compositions and structures of the most efficiently ionizing dissociation products of the initial molecules, consistent with the rules for the formation of SI of nitrogenous bases, are revealed. The SI β coefficient and the kinetic characteristics of the thermal desorption: constants of the desorption rate K^+, K^0, and the chemical transformation K_i^d, the activation energy of desorption of the ions E^+, neutral E^0 and E_i^d were determined for the first time by the voltage modulation method. The obtained β and the values of the kinetic characteristics of the thermal desorption are consistent with the previous results, corresponding to the concepts of SI as a thermally equilibrium desorption of ions.

I. ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение и развитие нового эффективного способа ионизации органических и биорганических соединений не только расширило представления о самом явлении, но существенно увеличило возможности его практического использования, не только как эффективного способа получения положительных ионов, но и для определения свойств полиатомных молекул и кинетических характеристик их взаимодействия с поверхностью. Кинетические характеристики термодесорбции являются важнейшими характеристиками взаимодействия частиц с твердым телом [1, 2, 3].

В настоящей работе для определения кинетических характеристик термодесорбции при адсорбции молекул имипрамина и амитриптилина с поверхности окисленного вольфрама (W_xO_y) был использован изотермический метод нестационарных процессов ПИ и метод модуляции напряжения.

Пусть на эмиттер поступает не изменяющийся во времени постоянный поток молекул. На поверхности эмиттера эти молекулы могут частично превращаться в *i*-типы частиц. На рис. 1 показано изменение концентрации и тока во времени, когда на отрезке времени между эмиттером и вытягивающим электродом подается задерживающая ионы разность потенциалов *U*. Концентрация ионизованных частиц, образованных при химических превращениях, возрастает, а при изменении полярности электрического поля концентрация адсорбированных частиц начинает падать. Поэтому в коллекторной цепи возникает всплеск ионного тока *i*-частиц с последующим уменьшением тока, как показано на рис. 1.

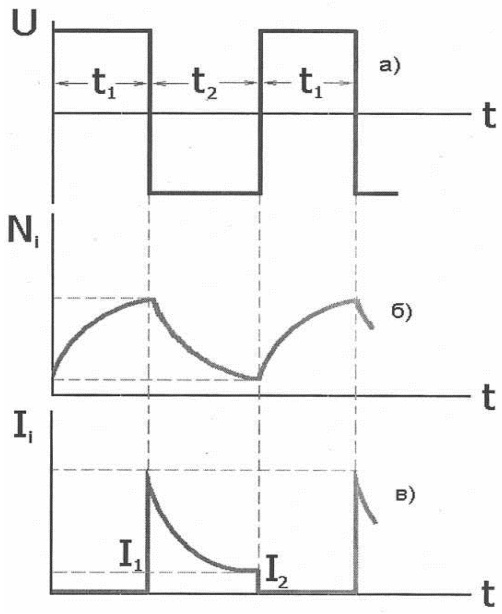


Рис. 1. Иллюстрация к методу модуляции напряжения: а) форма модулирующего напряжения; б) изменение во времени концентрации адсорбированных частиц на поверхности эмиттера; в) форма импульсов тока десорбирующихся ионов; *T*=const; ν=const.

Изменение поверхностной концентрации $N(t)$ определяется уравнением непрерывности:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \nu - K(T)N(T), \tag{1}$$

где ν – поток частиц, поступающих на поверхность, T – температура адсорбента и $K(T)$ – сумма констант скоростей всех гетерогенных процессов, влияющих на поверхностную концентрацию ионизируемых частиц.

В случае ПИ продуктов химических превращений исходных молекул на поверхности изменение поверхностной концентрации i-тых частиц $n_i(t)$ следует уравнению

$$\frac{dn_i(t)}{dt} + K_i(T)n_i(t) = \nu_i(t), \tag{2}$$

где $K_i(T) = K_i^+ + K_i^0 + \sum K_{Mi}^d$, а эффективной поток i-тых частиц на поверхности $\nu_i(T) = N(t)K_{Mi}^d$, $N(t)$ – концентрация исходных молекул, а K_{Mi}^d – константа скорости реакции диссоциации исходной молекулы с образованием i-ой частицы.

Решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$n_i(t) = n_i e^{-K(T)t} + (N_1 - N_0)\frac{K_{Mi}^d}{K_i(T) - K(T)}\left(e^{-K(T)t} - e^{-K_i(T)t}\right) + \frac{K_{Mi}^d N_i}{K_i(T)}\left(1 - e^{-K_i(T)t}\right). \tag{3}$$

Изменение тока со временем определяется следующим образом:

$$\Delta I = eC_i e^{\left(\frac{-E_i^+}{kT}\right)} K_{Mi}^d \left(\frac{N_0}{K_i(T) + K_i^d(T)} - \frac{N_i}{K_i(T)}\right)e^{-K_i(T)t} + \frac{N_1 - N_0}{K_i(T) - K(T)}\left(e^{-K(T)t} - e^{-K_i(T)t}\right). \tag{4}$$

Из уравнения (4) видно, что изменение тока ионов i-тых частиц ΔI в общем виде не следует экспоненциальному закону и зависит как от K_M, так и от K_i. Однако можно выделить случаи, когда изменение тока ΔI_i описывается экспонентой

$$\Delta I \approx \Delta n_i = \Delta n_{\max} \exp(-K_i(T)t). \tag{5}$$

Для этого необходимо, чтобы при изменении полярности электрического поля не было увеличения поверхностной концентрации исходных молекул $N(t)$. Это возможно, если $K_M^+ << K_M^0 + K_M^d$, и исходные молекулы не десорбированы в виде ионов из-за относительно высокого значения потенциала ионизации и превращения их на поверхности в другие частицы путем ПИ. Это часто встречаемый в практике ПИ органических молекул случай, когда в виде ионов с большой эффективностью десорбируются продукты диссоциации молекул, а не ионы исходных молекул [4].

В этом случае по зависимостям $\ln \Delta I_i - f(t)$ можно определить кинетические характеристики термодесорбции продуктов химических превращений на поверхности в виде ионов и нейтральных частиц.

Помимо этого, используя метод модуляции напряжения, можно определить одну из важнейших характеристик ПИ – коэффициент поверхностной ионизации β [5]:

$$\beta = \frac{i_{\max} - i_0}{i_{\max}} = \frac{\Delta i_{\max}}{i_{\max}}. \tag{6}$$

Определяя при каждой температуре константу скорости термодесорбции $K(T)$ и коэффициент ПИ по графикам Аррениуса, можно определить кинетические

характеристики термодесорбции радикалов, продуктов химических превращений в адсорбированном слое в виде ионов и нейтральных частиц.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для экспериментов используется высоковакуумная масс-спектрометрическая установка [6]. Эмиттером (адсорбентом) служит вольфрамовая лента толщиной 10 мкм, длиной 40 мм и шириной 1 мм. После высокотемпературного отжига текстурированную ленту окисляли в режиме [7]. Ионная работа выхода – $\varphi_u^* \cong 6.5$ eV и электронная – $\varphi_e^* \cong 5.8$ eV. Температуру эмиттера измеряли микропирометром ВИМП-015М. Потоки адсорбата получили путем испарения веществ из кнудсеновских ячеек, выполненных из кварцевого стекла.

В отличие от [5-8] эмиттер был помещен в «черную» камеру, все стенки который охлаждались жидким азотом. Поэтому на эмиттер поступали только молекулы «прямосмотрящие» из отверстия кнудсеновской ячейки на центральную часть эмиттера. Остальные и рассеянные молекулы замораживались на стенке «черной» камеры. Остаточное давление в приборе было $\sim 10^{-6}$ Pa.

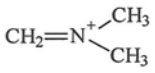
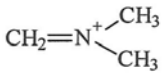
Методика модуляции напряжения у поверхности эмиттера, как в [7, 8], была с регулируемым временем запирания ионов, со временем установления сигнала задержки не более 10^{-5} сек. Принимались специальные меры для предотвращения «отравления» эмиттера продуктами разложения на нем исследуемых молекул [4]. Для этого использовались минимальные потоки исследуемых молекул на поверхность, была предусмотрена также возможность подачи на поверхность эмиттера потока кислорода ($\sim 5\times10^{13}$ мол/см^{2}с), осуществлялся контроль возможности отравления путем сравнения сложных исследуемых молекул с результатами, в том числе полученными ранее, при адсорбции молекул с существенно меньшим числом атомов углерода, например, результаты адсорбции триэтиламина и триметиламина с получением ионов $CH_2{=}N^+(CH_3)_2$.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определены кинетические характеристики термодесорбции радикалов $(CH_3)_2NCH_2$ при адсорбции молекул имипрамина и амитриптилина на поверхности (W_xO_y). В качестве объекта исследований нестационарных процессов органических соединений методом модуляции напряжения были выбраны молекулы имипрамина и амитриптилина, так как их ПИ в стационарных условиях были хорошо изучены [6]. В качестве адсорбатов были выбраны молекулы азотистых оснований, которые в соответствии с установленными закономерностями ПИ органических соединений [4, 5] адсорбируются с помощью неподеленной пары электронов атома азота, образуя координационную связь с поверхностью. Оттягивание неподеленной пары электронов азота к эмиттеру приводит к образованию на атоме азота частичного положительного заряда. Последнее вызывает ослабление β-связей (C-H и C-C) относительно атома азота. Разрыв этих связей приводит к образованию на поверхности эмиттера радикалов $(M\text{-}H)_{ads}$ и $(M\text{-}R)_{ads}$, которые имеют невысокое значение потенциала ионизации (<6.5 eV) [8] и легко отдают электрон эмиттеру и десорбируются в виде валентно-насыщенных устойчивых ионов с 4-х валентным положительно заряженным

атомом азота. Плотность тока таких ионов, например, при адсорбции третичных алкиламинов и их производных, на окисленном вольфраме составляет до ~5 А/Торр·см^2. Поэтому выбранные вещества (см. таблицу) должны были ионизироваться с высокой эффективностью с образованием ионов продуктов диссоциации исходных молекул. Опыты показали, что, действительно, главными являются линии ионов $(M\text{-}R_1)^+$, указанные в таблице. В масс-спектре имипрамина из-за наличия в молекуле второго гетероатома азота, в отличие от [8], кроме главной линии ионов $(M\text{-}R_1)^+$ с m/e=58 а.е.м., присутствовала интенсивная (до ~30% от интенсивности m/e=58 а.е.м.) линия ионов $(M\text{-}R_2)^+$ с m/e=208 а.е.м. Кроме того, в масс-спектрах имипрамина и амитриптилина присутствуют линии ионов $(M\text{-}H)^+$ с интенсивностью в несколько процентов от $(M\text{-}R)^+$.

Таблица. Кинетические характеристики взаимодействия многоатомных частиц с поверхностью окисленного вольфрама.

Вещество	Десорбируемые ионы	Диапазон температуры, (К)	E^+, eV	lg$C$	E^{0*},eV	lg$D$	β^*
Имипрамин $C_{19}H_{24}N_2$ (M=280)		730-788	1.65	12.5	1.75	13.1	0.86
Амитриптилин $C_{20}H_{23}N$ (M=277)		720-788	1.65	12.6	1.7	13.1	0.70

Ниже приведены структурные формулы имипрамина и амитриптилина:



Масс-спектры, полученные при ионизации молекул на поверхности окисленного вольфрама, и температурные зависимости тока ионов радикалов $(CH_3)_2N{=}CH_2$ приведены на рис. 2-4.

Полученные масс–спектры, а также температурные зависимости тока ионов с массовым числом m/z=58 а.е.м. в пределах ошибок хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [6].

После выяснения эффективной ионизации продуктов химических превращений выбранных молекул нами были проведены эксперименты по определению кинетических характеристик термодесорбции диссоциативной поверхностной ионизации молекул методом модуляции напряжения.

Типичные графики зависимостей $\ln\Delta I_i = f(t)$ для разных T эмиттера представлены на рис. 5.

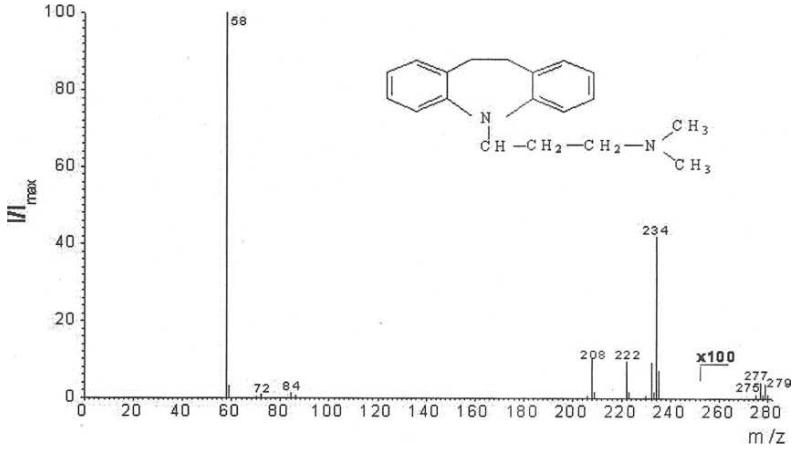


Рис. 2. Масс-спектр ПИ имипрамина на окисленном вольфраме (*T*э=1000K).

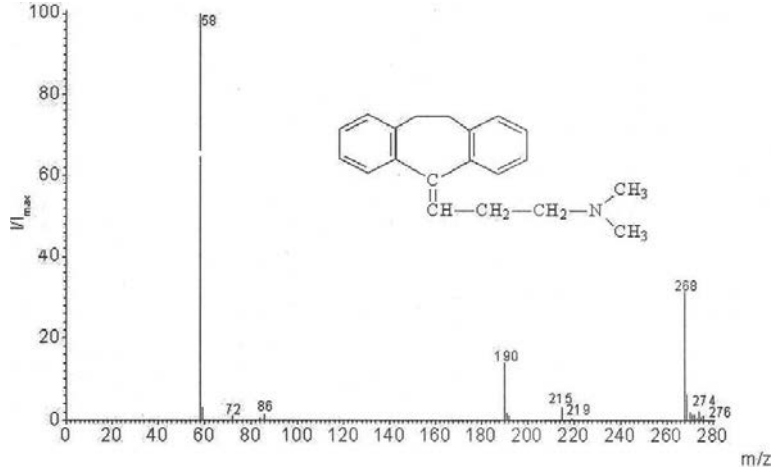


Рис. 3. Масс-спектр ПИ амитриптилина на окисленном вольфраме (*T*э = 1000 K).

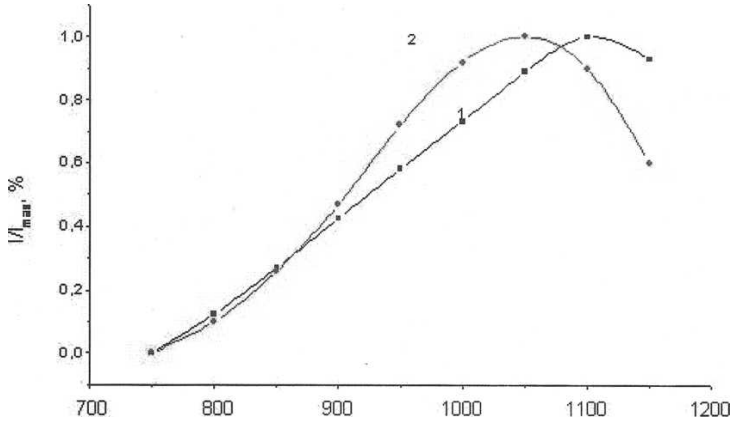


Рис. 4. Температурные зависимости тока ионов $(CH_3)_2N^+=CH_2$ при адсорбции молекулы имипрамина (*1*) и амитриптилина (*2*).

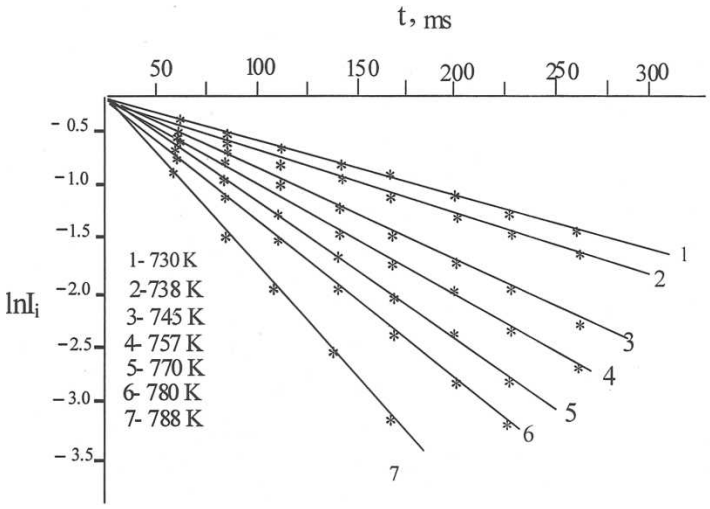


Рис. 5. Зависимости $\ln I_i(t)=f(t)$ при адсорбции молекул имипрамина в ММН.

По наклону графиков были определены средние времена жизни $\tau_i(T)$ или константы скоростей термодесорбции $K_i(T)$ [7]. При каждой температуре эмиттера по осциллограммам были определены максимальное i и минимальное i_0, т.е. ток в стационарном режиме, и по соотношению (6) были вычислены коэффициенты ионизации $\beta(T)$. Затем, зная константы скоростей $K_i(T)$ и коэффициент ионизации β, были построены графики зависимостей $\ln\left[K_i(T)\beta^*(T)\right]=f(5040/T)$ и $\ln\left[(1-\beta_i(T)\dfrac{K(T)}{\beta_i(T)}\right]$, т.е. графики Аррениуса (рис. 6-7). По наклону графиков Аррениуса определены энергии термодесорбции радикалов $(CH_3)_2N{=}CH_2$ при адсорбции молекул имипрамина и амитриптилина на поверхности окисленного вольфрама, значения их соответствующих экспоненциальных множителей. Полученные результаты приведены в таблице.

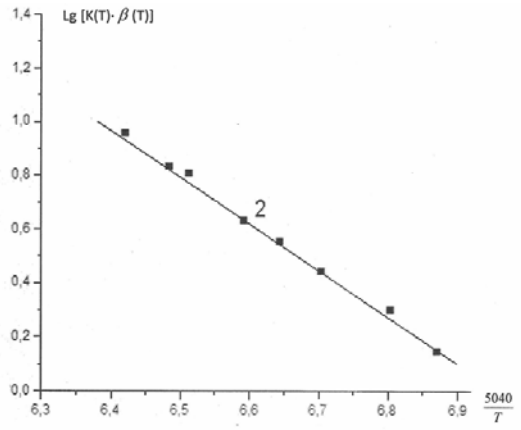


Рис. 6. Зависимость $\ln\left[K(T)\beta(T)\right]=f(5040/T)$ при ионизации молекул имипрамина для ионов $(CH_3)_2NCH_2$ в условиях ММН.

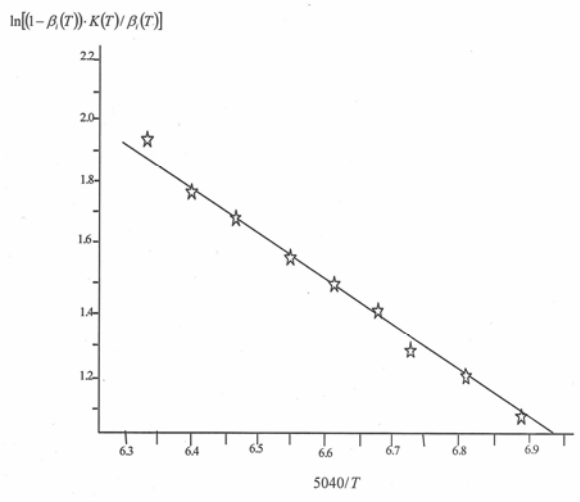


Рис. 7. Зависимость $\ln\left[(1-\beta_i(T)\frac{K(T)}{\beta_i(T)}\right] = f(\frac{5040}{T})$ для нейтральных частиц $(CH_3)_2NCH_2$ при ионизации молекул амитриптилина.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение адсорбции и диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул имипрамина и амитриптилина на поверхности окисленного вольфрама методом модуляции напряжения позволяет определить константу скоростей K^+ и энергию активации десорбции в виде ионов E^+ продуктов диссоциации исходных молекул, кинетические характеристики термодесорбции нейтральных частиц, а также предэкспоненциальные множители. Суммарная константа скоростей K^+ и энергия активации E^+, определенные для радикалов $(CH_3)_2NCH_2$ при адсорбции молекул имипрамина и амитриптилина, хорошо согласуются с предыдущими результатами, полученными для тех же радикалов, “рождённых” другими исходными молекулами [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация (Москва, Наука, 1969).
2. Э.Г. Назаров, У.Х. Расулев. Нестационарные процессы поверхностной ионизации (Ташкент, Фан, 1991).
3. Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, Б.Н. Шустров, Докл. АН СССР **172**, 885 (1967).
4. U.Kh. Rasulev and E.Ya. Zandberg, Progress in Surface Science **28**, №3/4, 181 (1988).
5. E.Ya. Zandberg, E.G. Ionov, U.Kh. Rasulev, Sh.M. Khalikov, Sov. Phys. Techn. Phys. **23**, № l, 79 (1978).
6. E.Ya. Zandberg, E.G. Nazarov, U.Kh. Rasulev, Sov. Phys. Techn. Phys. **25**, №8, 1024 (1980).
7. E.G. Nazarov, U.Kh. Rasulev, G.T. Rakhmanov, Sov. Techn. Phys. Let. **13**, №3 145 (1987).
8. E.Ya. Zandberg, E.G. Nazarov, U.Kh. Rasulev, Sov. Phys. Techn. Phys. **25**, №4, 4374 (1980).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.66-68

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

МАГНИТНЫЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ

Н.А. Тайланов[1], С.А. Саттаров[2], У.Ю. Юлдашев[2], Б.И. Хамдамов[2], М.Х. Самадов[3]

[1]Джизакский педагогический институт, Джизак, Узбекистан
[2]Джизакский политехнический институт, Джизак, Узбекистан
[3]Национальный университет РУз, Ташкент, Узбекистан samadov.maqsud@mail.ru
(Получена 06.10.2017)

Ўта-ўтказгичларда магнит оқимининг кириш динамикаси вольт-ампер характеристиканинг ночизиқли ҳолати учун назарий жиҳатдан ўрганилган. Ўта-ўтказувчан намуна параллел магнит майдонида жойлашган деб фараз қилиниб, магнит оқимининг ўта-ўтказгичга кириш формуласи ҳосил қилинган. Фазо ва вакт бўйича эволюция жараенинини ифодаловчи аниқ ечим олинган.

В работе рассматривается диффузионная задача о проникновении магнитного потока в сверхпроводник с учетом нелинейной вольтамперной характеристики сверхпроводников, справедливой в области малых полей и в режиме крипа потока. Получено точное аналитическое решение, описывающее пространственную и временную эволюции проникновения магнитного поля в сверхпроводник.

In this work the theoretical investigation of dynamics of magnetic flux prenetration into superconductors with nonlinear voltage-current characteristics and in conditions of creeping flow has been presented. The exact analytical solution describing the spatial and temporal prenetration of magnetic field in superconductors is obtained.

Изучение динамики проникновения магнитного потока в глубь сверх-проводника с нелинейной вольтамперной характеристикой в режиме крипа потока является важной задачей технической сверхпроводимости. Математически задача может быть сформулирована на основе системы нелинейных эволюционных уравнений для электромагнитного поля с учетом нелинейного соотношения между полем и током в сверхпроводнике [1-5].

В данной работе рассматривается диффузионная задача о проникновении магнитного потока в сверхпроводник с учетом нелинейной вольтамперной характеристики сверхпроводников, справедливой в области малых эклектических полей и в режиме крипа потока. Получено точное аналитическое решение, описывающее пространственную и временную эволюцию проникновения магнитного и электрического полей и плотность тока.

Для моделирования процесса эволюции возмущений электромагнитного поля в пространстве и времени используется система уравнений макроскопической электродинамики [1]. Взаимосвязь между магнитной индукцией $\vec{B}$, электрическим полем $\vec{E}$ и плотностью транспортного тока $\vec{j}$ устанавливается уравнениями Максвелла:

$$\text{rot}\,\vec{B} = 4\pi\vec{j}/c\,, \tag{1}$$

$$\text{rot}\vec{E} = -(1/c)(d\vec{B}/dt)\,. \tag{2}$$

Движение вихревых нитей со скоростью v приводит к возникновению электрического поля

$$\vec{E} = v\vec{B}/c\,. \tag{3}$$

Согласно теории Андерсона [5], термоактивационное движение вихрей может быть описано соотношением

$$v = v_0 \exp(-U/k_BT)\,, \tag{4}$$

где v_0 – скорость вихрей при $T = 0$; U – энергия активации при тепловом движении вихрей, которая зависит от механизма пиннинга; T – температура и k_B – постоянная Больцмана. Энергия активации $U = U(\vec{j},\vec{B},T)$ зависит от температуры T, индукции магнитного поля $\vec{B}$ и плотности тока. Феноменологическое равенство для функции $\vec{E}(\vec{j})$ может быть выбрано в виде

$$\vec{E} = v_0 |B| \left|\vec{j}/j_c\right|^n \vec{j}\,.$$

При n=1 последнее уравнение описывает режим вязкого течения потока. При достаточно больших значениях n последнее определяет критическое состояние Бина $j_B = j_c(B_e)$ [1]

$$j_c(B) = j_0(B_0/B)^\gamma\,, \tag{5}$$

где j_0 и B_0 – характеристические значения плотности тока и индукции магнитного поля; γ – безразмерный параметр, характеризующий пиннинг; $0<\gamma<1$.

Из концепции критического состояния непосредственно следует параллельность плотности тока и электрического поля $\vec{j} \parallel \vec{E}$. Для такой геометрии пространственная и временная эволюции индукции магнитного поля $\vec{B}$ описываются следующим диффузионным уравнением

$$\frac{db}{dt} = \frac{d}{dt}\left[b^{\gamma n+1}\left|\frac{db}{dt}\right|^{n-1}\frac{db}{dt}\right], \tag{6}$$

где мы ввели следующие безразмерные параметры: $b = B/B_0$, $x_p = \mu_0 j_0 x/B_0$, $t = t/\tau_0$, $j = j/j_0$, $\varepsilon = E/v_0 j_0$, $B_0 = \mu_0 j_0 v_0 \tau$. Для решения задачи (1)-(4) будем использовать инварианты вида

$$b(x,t) = t^\alpha f(x/t^\beta)\,. \tag{7}$$

Здесь параметры α и β удовлетворяют соотношению $\alpha+1 = \beta+\alpha(\gamma n+1)+\alpha n+\beta n$. Подставляя решение (7) в уравнение (6), получим следующее дифференциальное уравнение для новой функции $f(z)$

$$\frac{d}{dz}\left[f^{\gamma n+1}\left|\frac{df}{dz}\right|^n\right] + \frac{1}{2n+\gamma n+1}\frac{d}{dz}\left[z\frac{df}{dz}\right] = 0\,. \tag{8}$$

Дальнейшее интегрирование уравнения (8) с учетом граничных условий (7) приводит к следующему решению задачи

$$f(z) = f(z_0)\left[1-(z/z_0)^{(n+1)/n}\right]^{1/(\gamma+1)}, \tag{9}$$

где

$$f(z_0)=\left[n\frac{\gamma+1}{n+1}\left(\frac{z_0^{n+1}}{2n+\gamma n+1}\right)^{1/n}\right]^{1/(\gamma+1)}.$$

Полученное решение (9) описывает проникновение магнитного потока в глубь сверхпроводника в интервале $0 < x < x_p$ в режиме крипа потока со степенной вольтамперной характеристикой. Таким образом, мы изучали задачу о проникновении магнитного поля в высокотемпературный сверхпроводник второго рода, который находится в режиме крипа потока во внешнем магнитном поле. Показано, что магнитное поле на границе сверхпроводника возрастает с течением времени в режиме с обострением.

ЛИТЕРАТУРА

1. C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. **8**, 250 (1962).
2. P.W. Anderson, Y.B. Kim, Rev. Mod. Phys. **36**, 3456 (1964).
3. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. Fluid Mechanics (Pergamon, Oxford, 1987).
4. J. Gilchrist, C.J. Van der Beek, Physica C **27**, 231 (1994).
5. Samarskii, V.A. Galaktionov, S.P. Kurdjumov, and A.S. Stepanenko. Peaking Regimes for Quasilinear Parabolic Equations (Nauka, Moskow, 1987).

ISSN 1025-8817

O‘ZBEKISTON FIZIKA JURNALI

1957 yilda tashkil topgan
Yilda 6 marta chiqadi

UZBEK JOURNAL OF PHYSICS

УЗБЕКСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Founded in 1957
Published 6 times a year

Основан в 1957 г.
Выходит 6 раз в год

Volume 20 **Number 1** **January-February 2018**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Э.А. ЗАХИДОВ (главный редактор),
Д.Т. АЛИМОВ, М.Х. АШУРОВ, Х. Б. АШУРОВ (зам. гл. редактора),
С.А. БАХРАМОВ, Э.М. ИБРАГИМОВА, С.Л. ЛУТПУЛЛАЕВ,
Р.А. МУМИНОВ (зам. гл. редактора), Г.И. МУХАМЕДОВ, У.Х. РАСУЛЕВ,
У.С. САЛИХБАЕВ, Ф.Т. УМАРОВА (ответственный секретарь),
У.Н. ТАШКЕНБАЕВ, Ш.А. ЭГАМБЕРДЫЕВ

Адрес редколлегии:
100125 Ташкент, Мирзо Улугбекский р-н, ул. Дўрмон йўли, 33
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз
Тел.: 998-71-262-31-69, 998-90-325-15-31; Fax: 998-71-262-32-54

O‘zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi
Академия наук Республики Узбекистан

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2018