



**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ**
—
**FUNDAMENTAL AND APPLIED
PROBLEMS OF PHYSICS**

**ТРУДЫ
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**
—
**PROCEEDINGS
OF INTERNATIONAL CONFERENCE**

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НПО «ФИЗИКА-СОЛНЦЕ»**

**UZBEKISTAN ACADEMY OF SCIENCES
PHYSICAL-TECHNICAL INSTITUTE OF SPA "PHYSICS-SUN"**

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ**

**FUNDAMENTAL AND APPLIED
PROBLEMS OF PHYSICS**



**ТРУДЫ
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

**PROCEEDINGS
OF INTERNATIONAL CONFERENCE**

22 - 23 сентября

Ташкент 2020 г.

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НПО «ФИЗИКА-СОЛНЦЕ»**

Программный комитет

Лутпуллаев С.Л. – Проф., Пред.
Юлдашев Б.С. – Акад. АН РУз
Гуламов К.Г. – Акад. АН РУз
Захидов Р.А. – Акад. АН РУз
Муминов Р.А. – Акад. АН РУз
Мамадалимов А.Т. – Акад. АН РУз
Мукимов К.М. – Акад. АН РУз
Муминов Т.М. – Акад. АН РУз
Мусаханов М.М. – Акад. АН РУз
Расулов У.Х. – Акад. АН РУз
Ашуров М.Х. – Акад. АН РУз

Организационный комитет

Лутпуллаев С.Л., председатель, проф., ФТИ
Олимов Х.К., зам. пред., д.ф.-м.н., ФТИ
Паршиев О.Р., зам. пред., к.ф.-м.н., ИМ
Ахатов Ж.С., зав. лаб., к.т.н., ФТИ
Гулямов А.Г., г.н.с., д.ф.-м.н., ФТИ
Олимов К., зав. лаб., д.ф.-м.н., проф., ФТИ
Турсунов М.Н., г.н.с., д.т.н., ФТИ
Усмонов Ш.Н., зав. лаб., д.ф.-м.н., ФТИ
Саидханов Н.Ш., уч. секр., д.ф.-м.н., проф., ФТИ
Байзаков Б., зав. лаб., к.ф.-м.н., ФТИ
Каримов А.В., зав. лаб., д.ф.-м.н., проф., ФТИ
Абдулхаев О.А., зав. лаб., к.ф.-м.н., ФТИ
Разыков Т.М., зав. лаб., д.ф.-м.н., проф., ФТИ
Абдуллаев Ф., г.н.с., д.ф.-м.н., проф., ФТИ
Абдурахманов А.А., зав. лаб., д.т.н., проф., ИМ
Гуламова Д.Д., зав. лаб., д.х.н., проф., ИМ
Сулейманов С.Х., зав. лаб., к.ф.-м.н., ИМ
Файзиев Ш., зав. лаб., к.т.н., ИМ
Луговой В.В., с.н.с., к.ф.-м.н., ФТИ
Жураев Э.Т., секретарь, ФТИ

**UZBEKISTAN ACADEMY OF SCIENCES
PHYSICAL-TECHNICAL INSTITUTE OF SPA “PHYSICS-SUN”**

Scientific Committee

Lutpullaev S.L. – Prof., Chair
Yuldashev B.S. – Acad. of ASU
Gulamov K.G. – Acad. of ASU
Zakhidov R.A. – Acad. of ASU
Muminov R.A. – Acad. of ASU
Mamadlimov A.T. – Acad. of ASU
Mukimov K.M. – Acad. of ASU
Muminov T.M. – Acad. of ASU
Musakhanov M.M. – Acad. of ASU
Rasulov U.Kh. – Acad. of ASU
Ashurov M.Kh. – Acad. of ASU

Organizing Committee

Lutpullaev S.L., Chair, DSc, Prof., PhTI
Olimov Kh.K., Co-Chair, DSc, PhTI
Parpiev O.R., Co-Chair, PhD, IMS
Akhatov J.S., Head of Lab., PhD, PhTI
Gulyamov A.G., Chief Res., DSc, PhTI
Olimov K., Head of Lab., DSc, Prof., PhTI
Tursunov M.N., Chief Res., DSc, PhTI
Usmonov Sh.N., Head of Lab., DSc, PhTI
Saidkhanov N.Sh., Sci. Sec., DSc, Prof., PhTI
Baizakov B.B., Head of Lab., PhD, PhTI
Karimov A.V., Head of Lab., DSc, Prof., PhTI
Abdulkhaev O.A., Head of Lab., PhD, PhTI
Razykov T.M., Head of Lab., DSc, Prof., PhTI
Abdullaev F., Chief Res., DSc, Prof., PhTI
Abdurakhmanov A.A., Head of Lab., DSc, Prof., IMS
Gulamova D.D., Head of Lab., DSc, Prof., IMS
Suleymanov S.Kh., Head of Lab., PhD, IMS
Fayziev Sh., Head of Lab., PhD, IMS
Lugovoi V.V., Sen. Res., PhD, PhTI
Juraev E.T., Secretary, PhTI

ВВЕДЕНИЕ

Физико-технический институт (ФТИ) АН РУз (г. Ташкент) является одним из старейших институтов Академии наук Республики Узбекистан (АН РУз). В ФТИ в разные периоды его деятельности получили развитие многие научные направления, впоследствии вошедшие в сферу некоторых основных направлений естественно-научного профиля АН РУз. Здесь были начаты исследования в области физической электроники, физики твердого тела, физики полупроводников, ядерной физики, физики высоких энергий и космических лучей, гелиотехники, высокотемпературного материаловедения. На базе научных направлений и подразделений ФТИ были созданы Институт ядерной физики (1956 г.), Институт электроники (1967 г.) и в 1987 г. - НПО "Физика-Солнце" АН РУз. Институт материаловедения организован в 1993 г. на базе ряда лабораторий ФТИ и его Опытного производства с Большой Солнечной Печью (БСП).

Признанием заслуг ученых НПО "Физика-Солнце" АН РУз явилось издание Указа Президента РУз №УП-4512 от 01.03.2013 г. «О мерах по дальнейшему развитию альтернативных источников энергии» и Постановления Президента РУз №ПП-1929 от 01.03.2013г. «О создании Международного института солнечной энергии». За крупный вклад в науку в области физики полупроводников в 2007 г. сотрудники Института академик М.С.Саидов, доктора ф.-м.н. И.Г. Атабаев и А.С. Саидов удостоены Государственной премии Республики Узбекистан в области науки и техники. За разработку и создание современных систем прямого преобразования солнечного излучения в электрическую энергию на основе кремниевых фотопреобразователей, коллектив ученых Института С.Дадумухамедов, Х. Сабиров, М.Н. Турсунов, И.А. Юлдашев во главе с академиком Р.А. Муминовым удостоен в 2013 г. Государственной премии Республики Узбекистан в области науки и техники.

В Институте длительное время работали и работают в настоящее время видные ученые–физики: академик С.А. Азимов - создатель научной школы физики высоких и сверхвысоких энергий; академик У.А. Арифов – создатель школы физической электроники; академики С.У. Умаров, Э.И. Адирович, М.С. Саидов и Р.А. Муминов – основатели различных направлений физики полупроводников, академик С.В. Стародубцев – создатель научной школы физики твёрдого тела и один из организаторов Института ядерной физики, член – корр. АН РУз Г.Я. Умаров – создатель научной школы гелиотехнических исследований, академик Т.Т. Рискиев, создавший совместно с академиком С.А. Азимовым школу высокотемпературного материаловедения, академики К.Г. Гуламов, Б.С. Юлдашев и Т.С. Юлдашбаев, которые развили научную школу физики высоких энергий и космических лучей, созданную академиком С.А. Азимовым.

С 1965 г. ФТИ АН РУз издаёт Международный журнал «Гелиотехника». Журнал переводится на английский язык американской компанией «Аллerton Пресс», издаётся в США под названием «Applied Solar Energy» и распространяется по подписке. Журнал «Applied Solar Energy» индексируется в научной базе “SCOPUS” престижных международных журналов.

В этом 2020 году в Физико-техническом институте АН РУз уже в девятый раз проводится ставшая традиционной международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы физики». На конференцию принимались работы, выполненные за последние три года по следующим направлениям и тематикам: 1. Физика ядра и элементарных частиц (включая их прикладные аспекты, а также физику высоких энергий и космических лучей); 2. Физика полупроводников и твёрдого тела (включая их прикладные аспекты, а также физику плазмы); 3. Возобновляемые источники энергии и их приложения (включая гелиоматериаловедение). Отрадно отметить, что по тематикам конференции было подано около 120 научных работ, включая более 20 статей зарубежных учёных из России, Китая, Пакистана, Казахстана, Азербайджана, Республики Беларусь и других стран. Мы уверены, что международная конференция станет платформой для обмена последними научными достижениями между учёными из разных стран, а также послужит катализатором установления новых научных связей между учёными и, возможно, зарождения будущих международных научных коллабораций.

Организационный комитет

INTRODUCTION

Physical-Technical Institute (PTI) is one of the oldest institutes of the Academy of Sciences of Uzbekistan. During different periods of its activity, many scientific areas were established, which later became the main directions of research in natural sciences of the Uzbek Academy of Sciences (UzAS). Among them are the physical electronics, solid state physics, semiconductor physics, nuclear physics, high energy and cosmic ray physics, solar energy technologies, and high temperature materials science.

On the basis of scientific areas and divisions of PTI, several institutions were created, such as the Institute of Nuclear Physics (1956), Institute of Electronics (1967) and SPA "Physics-Sun" of the UzAS (1987). The Institute of Materials Science, based on a number of laboratories of PTI and its pilot production facility with a Big Solar Furnace (BSF), was established in 1993.

The Decree of the President of the Republic of Uzbekistan "On measures for further development of alternative energy sources" №UP-4512 on 01.03.2013 and the corresponding Resolution of the President of the Republic of Uzbekistan "On the establishment of the International Institute of solar energy" №PP-1929 on 01.03.2013 are recognition of achievements of scientists from SPA "Physics-Sun" of the UzAS. For important contribution to science in the field of semiconductor physics, the Institute scientists - Academician M.S. Saidov, Dr. Sci. A.S. Saidov and Dr. Sci. I.G. Atabaev, were awarded the State Prize of the Republic of Uzbekistan in the field of science and technology in 2007. The team of scientists of the Institute - S. Dadamuhamedov, H. Sabirov, M.N. Tursunov, and I.A. Yuldashev, headed by Academician R.A. Muminov, is awarded in 2013 the State Prize of the Uzbekistan Republic in the field of science and technology for the development and creation of modern systems of direct conversion of solar radiation into electrical energy based on silicon solar cells.

Many prominent physicists had worked in the past, and are presently working at the institute and they founded the different well-known scientific schools and research directions: academician S.A. Azimov - founder of the scientific school of high-energy and ultra-high-energy physics; academician U.A. Arifov - creator of the School of Physical Electronics; academicians S.U. Umarov, E.I. Adirovich, M.S. Saidov and R.A. Muminov - founders of various research areas in Semiconductor Physics; academician S.V. Starodubtsev – founder of scientific school of solid state physics and one of the founders of the Institute of Nuclear Physics; correspondent-member of UzAS G.Ya.Umarov - founder of the scientific school in applied solar energy research; academician T.T. Riskiev, who created, together with academician S.A.Azimov, the school of high temperature materials science; academicians K.G. Gulamov, B.S. Yuldashev, and T.S. Yuldashbaev, who developed further the scientific school of high energy and cosmic ray physics, founded by academician S.A. Azimov.

Since 1965, PTI publishes the international journal "Applied Solar Energy". The journal is translated into English by the American company "Allerton Press" and is published in the United States and distributed by subscription. The journal "Applied Solar Energy" is indexed in the "SCOPUS" scientific database of the prestigious international journals.

In this 2020 year the Physical-technical institute is organizing for the ninth time the traditional international conference "Fundamental and applied problems of Physics". The works implemented within the last three years in the following fields have been accepted by the conference: 1) Nuclear and elementary particle physics (including its applications, high-energy and cosmic ray physics as well); 2) Physics of semiconductors and solids (including its applications, plasma physics as well); 3) Renewable energy sources and their applications (including helio-material science). We are glad to inform that about 120 scientific articles pertaining to conference topics have been received by the conference, including more than 20 works of foreign scientists from Russia, China, Pakistan, Kazakhstan, Azerbaijan, Republic of Belarus, and other countries. We are quite confident that the current international conference will be the platform for exchange of the latest scientific results among scientists from various countries, and it will possibly foster the creation of the future international scientific collaborations.

The Organizing Committee

**СЕКЦИЯ II.
ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И
ТВЕРДОГО ТЕЛА**



**SECTION II.
SEMICONDUCTOR AND SOLID
STATE PHYSICS**

СОДЕРЖАНИЕ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТЕПЕНЬ ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА УПОРЯДОЧЕНИЯ УГЛЕРОДА В КАРБИДЕ ТИТАНА $TiC_{0.60}$	
И. Хидиров, А.С. Парпиев, Ш.А. Махмудов, В.В. Гетманский.....	12
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ КАРБИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ	
И. Хидиров, А.С. Парпиев, Ш.А. Махмудов, В.В. Гетманский.....	16
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ОБРАБОТАННОГО ПИКОСЕКУНДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ	
О. Турсункулов, Э. Ибрагимова, Б. Собиров, Н. Искандаров, А. Абдреймов.....	19
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	
О. Турсункулов, И. Рахматуллаев, Е. Полатов, Х. Хамидова, А. Абдреймов.....	23
ANISOTROPIC PROPERTIES OF ANTIFERROMAGNETIC MATERIALS AT LOW TEMPERATURES	
A. Khudoyberdiev, A. Rakhimov.....	29
ОСОБЕННОСТИ УПРУГОЙ АНИЗОТРОПИИ КРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА И ФОСФИДА ГАЛЛИЯ	
Ф.Р. Ахмеджанов, З.Т. Азаматов, Ф.Д. Маматджанов, У.Ш. Абдирахмонов.....	30
MAGIC NUMBERS OF SILICON FULLERENES	
S. Usmanova, A. Mukhtarov, M. Mavlonqulova, D. Berdiqulova, H. Akbarov.....	33
UNCONVENTIONAL ISOTOPE EFFECTS ON THE SUPERCONDUCTING CRITICAL TEMPERATURE IN BOSONIC CUPRATE SUPERCONDUCTORS	
Sh. Malikov, D.S. Djumanov, Sh.S. Djumanov.....	36
СТАБИЛЬНЫЕ И НЕСТАБИЛЬНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ, НАВЕДЕННЫЕ ОБЛУЧЕНИЕМ 4 МэВ ЭЛЕКТРОНАМИ	
Э.М. Ибрагимова, М.А. Муссаева, Ш.Г. Саттарова.....	38
TWO-DIMENSIONAL QUANTUM DROPLETS IN BOSE-EINSTEIN CONDENSATE	
Sh.R. Otajonov, E.N. Tsoy and F.Kh. Abdullaev.....	44
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВНЕДРЕННЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА С СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ И КИСЛОРОДОМ В КЛАСТЕРАХ КРЕМНИЯ	
М.Ю. Ташметов, Ш.М. Махкамов, Н.Т. Сулайманов, А.Б. Нормуродов, Ф.Т. Умарова, Т.С. Тиллаев.....	47
ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ ОКСИДА ГРАФЕНА	
Е. Селиверстова, Д. Темирбаева, Г. Омарова.....	51
PHASE TRANSITIONS IN CHAIN STRUCTURE CRYSTALS $TlInSe_2$	
V. Aliyev, E. Kerimova, V. Rustamov.....	54
ВЛИЯНИЕ γ - РАДИАЦИИ НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ МЕДЬЮ И ИРИДИЙ	
М.Ю. Ташметов, Ш. Махкамов, Ш.А. Махмудов, А.А. Сулаймонов, А.К. Рафиков, Н.Ж. Одилова, Ж.З. Мирзарайимов.....	56

МЕХАНИЗМЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ, МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК ПЕРЕХОДОВ И НАНОРАЗМЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В ДЫРОЧНО-ЛЕГИРОВАННЫХ КУПРАТАХ	
С. Джуманов, У.Т. Курбанов, Ж.Ш. Рашидов.....	59
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $TiGaS_2-TiTmS_2$ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $TiGa_{1-x}Tm_xS_2$ ($x=0; 0,001; 0,005; 0,01; 0,02$)	
Э. Керимова, Ф. Сеидов, Н. Гасанов, К. Гусейнова, З. Хахвердиева.....	63
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(TiGaSe_2)_{1-x}Dy_x$ В ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ	
Э. Керимова, С. Мустафаева, К. Гусейнова, Н. Гасанов, Р. Керимов, Ш. Ализаде, А. Заманова	66
МЕХАНИЗМ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В СТЕАТИТОВОЙ КЕРАМИКЕ СНЦ	
И. Нуритдинов, К. Саидахмедов, Ш. Исмоилов.....	70
ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЕ Nd^{3+} ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ Y_2SiO_5 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ	
И. Нуритдинов, З.У. Эсанов.....	73
ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ВGO	
И. Нуритдинов, К. Саидахмедов.....	77
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СИЛИКАТА ГАДОЛИНИЯ (GSO) ОБЛУЧЕННЫЕ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ	
И. Нуритдинов, К. Саидахмедов, С. Байбабаева.....	80
ЗАЩИТА СИСТЕМ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЯ ОТ ИМПУЛЬСНЫХ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ	
А.В. Каримов, О.А. Абдулхаев, А.А. Хакимов, А.З. Рахматов, Д.М. Ёдгорова.....	82
SERS-СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗАПИРЕНА	
М.С. Ким, Р.Х. Джанабекова, Н.Х. Ибраев.....	84
ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ НА АКТИВАТОРНЫЕ ЦЕНТРЫ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $LuAG:Pr$	
А. Исламов, Э. Ибрагимова, Р. Вильданов, И. Хайитов, А. Насиров.....	88
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТОКИ В ОБРАЗЦАХ MgF_2, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ 3-5 МеВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 373–625 К	
М.З. Амонов, Э.М. Ибрагимова, В.Н. Сандалов.....	93
ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОБЛУЧЕННЫХ ГАММА КВАНТАМИ ^{60}Co КРИСТАЛЛОВ $LiF, LiF:Cu$	
Э.М. Ибрагимова, М.З. Амонов, В.Н. Сандалов, М.М. Зиядуллаев.....	97
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ Sb_2Se_3, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ПОДЛОЖКАХ ЩЕЛОЧНОГО СТЕКЛА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОГО ОСАЖДЕНИЯ	
Т.М. Разыков, А. Шукуров, Р. Хуррамов.....	103
МИКРОСТРУКТУРА И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_xSn_{1-x}Se$	
Т.М. Разыков, К.М. Кучкаров, М. Тиванов, Б.А. Эргашев, Р.Т. Йулдошов, Р. Хуррамов,	

Ж. Бекмирзаев, А. Олимов, Д. Исаков, М. Махмудов.....	108
ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $TiGaS_2$ В ПРИМЕНЕНИИ ВИРТУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ К ТВЕРДЫМ РАСТВОРАМ НА ИХ ОСНОВЕ	
Н.З. Гасанов, С.Х. Умаров, Ж.Дж. Ашуров, У.О. Ходжаев, З.М. Нарзуллаева.....	113
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СЭНДВИЧ СЛОЕВ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА НА ОТРАБОТАВШИХ РЕСУРС СИЛИТОВЫХ НАГРЕВАТЕЛЯХ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ	
А. Кутлимратов, У. Рахмонов, С. Очилов.....	117
РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ДЕТЕКТОРОВ И ЭЛЕКТРОННЫХ БЛОКОВ ДЛЯ РАДИОМЕТРА АЛЬФА ИЗЛУЧЕНИЯ	
С. Раджапов, Б. Раджапов, М. Зуфаров.....	122
НОВАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ УСИЛИТЕЛЯ НАПРЯЖЕНИЯ НА ПОЛЕВОМ ТРАНЗИСТОРЕ С УПРАВЛЯЕМЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ УСИЛЕНИЯ	
Б.М. Каманов, О.О. Расулова.....	127
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ Ti-Al ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ	
Ж. Сагдолдина, Б. Рахадиллов, З. Сатбаева, Д. Буйткенов.....	130
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ТРАНСПОРТА ТОКА В $Al-Al_2O_3-p-CdTe-Mo$-СТРУКТУРЕ	
А.К. Утениязов, А.Ю. Лейдерман, Э.С. Есенбаева, А.С. Калилаев.....	134
НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИНОК	
У. Шаропов, М. Шарипов, Д. Саидов, М. Курбанов, М. Пермухаммедова, И. Мирзахмедов...	140
ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕ С ЛАВИННЫМ УМНОЖЕНИЕМ НА БИПОЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ	
А.В. Каримов.....	144
РАДИАЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА	
И. Хромушин, Т. Аксенова.....	150
ИССЛЕДОВАНИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ (ХСП) ПЛЕНОК	
З.Т. Азаматов, Н.Н. Базарбаев, М.Р. Бекчанова, Т.З. Азаматов, А.Б. Бахромов.....	156
ЭЛЕКТРО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР $ZnSe(0.2\%Te)/ZnO$ И НАНОГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ $ZnSe(0.2\%Te)/ZnO:Zn$ ПОСЛЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ	
Д.Б. Элмуротова, Э.М. Ибрагимова, С.З. Турдиева, А.Б. Элмуротова.....	159
СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ	
К. Мукимов, Ш. Шарипов, Т. Асилов, М. Бурунов.....	164
РОТОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В ДИПОЛЯРНОМ КОНДЕНСАТЕ БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНА С УПРАВЛЯЕМОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ	
Б. Турманов.....	170

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КВАЗИДВУМЕРНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА	
П. Байматов, А. Гулямов, Б. Абдулазизов.....	173
ФИЗИКА ОТДЕЛЬНОГО НАНО РАЗМЕРНОГО p-n ПЕРЕХОДА В НЕУПОРЯДОЧЕННОМ КРЕМНИИ	
Э.З. Имамов, Р.А. Муминов, Р. Рахимов, Т.А. Джалалов, А.Э. Имамов.....	179
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ НАНОТРУБКАХ С КОНЕЧНЫМИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ ЯМАМИ	
А. Гулямов, А. Давлатов.....	182
ТЕРМОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ВАРИЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ	
Ш. Усмонов, А. Мягкий, А. Саидов, С. Усмонова.....	188
НИЗКООМНЫЙ ОМИЧЕСКИЙ КОНТАКТ ДЛЯ 4H-SiC	
Х. Жураев, А. Гулямов.....	191
ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА p-n-n⁺-СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА «КРЕМНИЙ-ОЛОВА»	
Х. Мадаминов.....	197
ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (ZnSe)_{1-x-y}(Si₂)_x(GaP)_y ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ, НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ	
А. Саидов, У. Рахмонов, Ш. Усмонов, К. Гаимназаров.....	200
ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СЧВ ПОЛЯ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ p – n ПЕРЕХОДОВ	
Г. Гулямов, А.Г. Гулямов, Б.Б. Шахобиддинов, Г.Н. Мажидова, Ф.Р. Мухитдинова.....	205
ЯРИМЎТКАЗГИЧЛАРНИНГ ФЕРМИ КВАЗИСАТҲЛАРИНИНГ МИКРОТЎЛҚИНЛИ НУРЛАНИШ ТАЪСИРИДА ЎЗГАРИШИ	
Г. Гулямов, А.Г. Гулямов, Б.Б. Шахобиддинов, Г.Н. Мажидова, Ф.Р. Мухитдинова.....	207
СВЕТОВЫЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Au-Zn_xCd_{1-x}S-Mo СТРУКТУРНЫХ ФОТОПРИЕМНИКОВ С ШИРОКИМ СПЕКТРОМ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ	
Р. Кабулов, О. Атабоев, Ф. Акбаров.....	210

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТЕПЕНЬ ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА УПОРЯДОЧЕНИЯ УГЛЕРОДА В КАРБИДЕ ТИТАНА $TiC_{0.60}$

И. Хидиров, А.С. Парпиев, Ш.А. Махмудов, В.В. Гетманский

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан

Ташкент, пос. Улугбек, 100214, Узбекистан, e-mail: khidirov@inp.uz

Аннотация

Показано, что при фазовом переходе типа беспорядок – порядок в карбиде титана $TiC_{0.60}$ при температуре 900 К степень дальнего порядка в течение первые 38 ч. с быстрыми темпами приближается практически к насыщению ($\eta = 0.62$). При этом размеры антифазных доменов, увеличиваясь, нелинейно в зависимости от времени отжига и в течение 240 ч. становится равным ~ 29 нм.

Ключевые слова: карбид титана, полнопрофильный анализ дифрактограммы, фазовые переходы, антифазные домены, степень дальнего порядка.

Гранецентрированный кубический (ГЦК) карбид титана TiC_x переменного состава ($x = 0.50 - 1.00$) обладает большой твердостью и высокой температурой плавления, коррозионной стойкостью в агрессивных средах. Благодаря этим свойствам его применяют в современной технике, промышленности и медицине (Гусев, 2014; Байриков и др., 2011). В области гомогенности ГЦК - карбида титана TiC_x особый интерес представляет состав $TiC_{0.60}$, которому посвящены довольно много работ наиболее важной частью которых является (Гусев, 2014; Гусев, 2010; Ташметов и др., 1997). В этом составе и около этого состава обнаружены фазовые превращения ГЦК неупорядоченной δ - фазы описываемой в рамках пространственной группы (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) в кубическую упорядоченную δ' - фазу (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) в интервале температуре 993 – 873 К. Однако до нашей работы (Хидиров и Парпиев, 2017) не изучена кинетика изменения параметров, характеризующихся данного фазового перехода. Тем не менее, именно кинетика изменения этих параметров представляет практический и научный интерес. Цель данной работы – изучение кинетики роста степени дальнего порядка размера антифазных доменов в карбиде титана $TiC_{0.60}$ при фазовом переходе беспорядок – порядок $\delta \rightarrow \delta'$.

Образец $TiC_{0.60}$ приготовили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошка Ti марки ПТЭМ с чистотой 99,76 мас.% и сажи марки «сабо чистый». Для гомогенизации образец отжигали в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле при температуре 1370 К в течение 24 ч. с последующей закалкой в воде. Термообработку образца проводили в печи типа SNOL. Содержание углерода в конечном продукте определяли методом химического анализа, а также контролировали по минимизации факторов недостоверности определения структуры по нейтронограмме. Нейтронограммы образцов снимали при комнатной температуре на нейтронном дифрактометре, установленном на тепловой колонне ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУ ($\lambda = 0.1085$ нм). Обработку нейтронограмм проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда по программе DBW-3.2 (Young и Wilas, 1982).

Согласно нейтронограмме (Рис. 1,а), полученный образец однофазный и имеет кубическую ГЦК решетку, относящуюся к пространственной группе (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) (структура типа NaCl), параметр решетки $a = 0.4330$ нм ($\Delta a = 0.0002$ нм). Распределение атомов по позициям, установленное методом нейтроноструктурного анализа приведена в табл. 1. Результаты подтверждают данные работы (Хидиров и Парпиев, 2013) о расположении атомов в δ - фазы в рамках (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Кинетику перехода беспорядок – порядок изучали при температура 900 К. Для этого исходный неупорядоченный карбид титана $TiC_{0.60}$ отжигали при температуре 900 К в кварцевой ампуле. Отжиг при данной температуре проводили до 240 ч. с шагом 12 ч. После отжига через каждые 12 ч. закалили образец и мерили нейтронограмму. После выдержки 12 ч. уже на нейтронограмме появляются сверхструктурные отражения, свидетельствующие об упорядочении атомов углерода (Рис. 1, b). Упорядоченная фаза, как установлена в работе (Хидиров и Парпиев, 2013), описывается в рамках (пр.гр. $Fd\bar{3}m$). Структурные характеристики данной фазы также приведены в табл. 1. После изотермического отжига при температуре 900 К с увеличением времени выдержки наблюдается рост интенсивности сверхструктурных максимумов и уменьшение их полуширины (рис. 2).

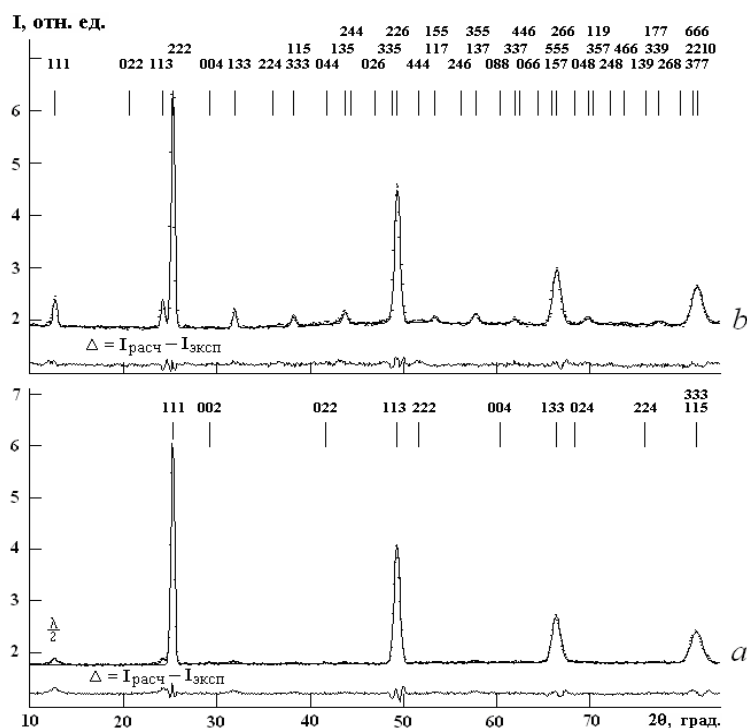


Рис. 1. Нейтронограмма: а-исходного ГЦК неупорядоченного карбида титана $TiC_{0.60}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), б- ГЦК упорядоченного карбида титана $TiC_{0.60}$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) после отжига при температуре 900 К в течение 240 ч. Точки - эксперимент, сплошная линия – расчет в рамках пр. гр., Δ - разность экспериментальных и расчетных значений интенсивностей. Над дифракционными максимумами проставлены индексы Миллера отражающих плоскостей кристаллической решетки.

Таб. 1: Структурные характеристики карбида титана $TiC_{0.60}$ до и после отжига при температуре 900 К за 240 ч.

Исходный неупорядоченный пр. гр. $Fm\bar{3}m$						После отжига при 900 К упорядоченный пр. гр. $Fd\bar{3}m$					
Атом	Позиция	Кол. ат., n	Координаты			Атом	Позиция	Кол. ат., n	Координаты		
			x	y	z				x	y	z
Ti	4 (a)	4	1/2	1/2	1/2	Ti	32 (a)	32	0,247	0,247	0,247
C	4 (b)	2.40	0	0	0	C	16 (c)	14.7	0	0	0
						C	16 (d)	4.5	1/2	1/2	1/2
$V_{эф} = 0.46 \pm 0.03 \text{ \AA}^2$; $R_{wp} = 5.2$; $R_{Br} = 2.65 \%$						$V_{эф} = 0.38 \pm 0.02 \text{ \AA}^2$; $R_{wp} = 4$; $R_{Br} = 6.2 \%$					

Примечание. $V_{эф}$ – эффективный тепловой фактор, обусловленный тепловыми колебаниями атомов. R_{wp} - весовой профильный фактор недоверности характеризует точность совпадения профилей экспериментальной и теоретической нейтронограммы во всем интервале углов рассеяния. R_{Br} – фактор недоверности (Брэгговский).

Такие изменения свидетельствуют о росте степени дальнего порядка и размера антифазных доменов в упорядоченной δ -фазе. На (рис.3, а) представлена временная зависимость отношения интенсивности сверхструктурного отражения $I(111)$ к интенсивности структурного отражения $I(222)$, которое пропорционально степени дальнего порядка. Степень дальнего порядка по углеродной подрешетке определили по формуле (Гусев, 2007):

$$\eta = \frac{p - x}{1 - v} \quad (1)$$

где x - концентрация углерода, p - вероятность заполнения октаэдрических позиций упорядочения 16 с, v - относительная доля число октаэдрических междуузлий типа 16 с и 16 d.

На (рис. 3, б) представлен график зависимости степени дальнего порядка от времени выдержки при температуре 900 К до 240 ч. Как видно. из (рис. 3, б), степень дальнего порядка η при 900 К в течение 38 ч. с быстрым темпом приближается практически к насыщению ($\eta_{нас} = 0.65$).

Следовательно, для получения карбида титана $TiC_{0.60}$ с максимально возможной степенью дальнего порядка при 900 К достаточно время выдержки 40 ч. Она значительно меньше, чем теоретически максимально возможная степень дальнего порядка. Отметим, что теоретически при данной концентрации углерода степень дальнего порядка должна была быть $\eta_{теор.}^{макс.} = 0.80$.

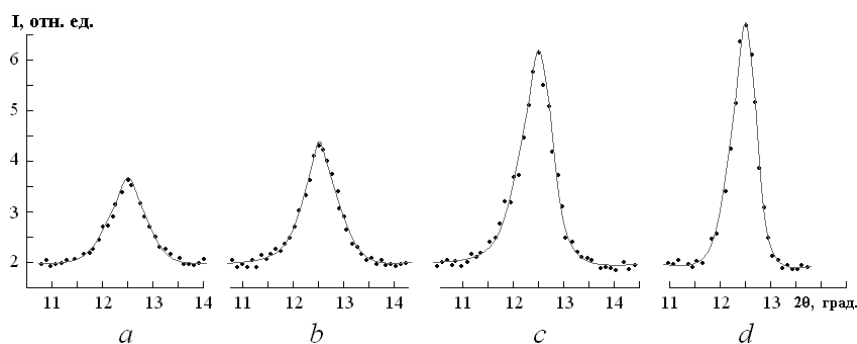


Рис. 2. Сверхструктура (111) на нейтронограмме $TiC_{0.60}$ после выдержки при температуре 900 К в течение: 12 ч. (a), 24 ч. (b), 48 ч. (c) и 240 ч. (d).

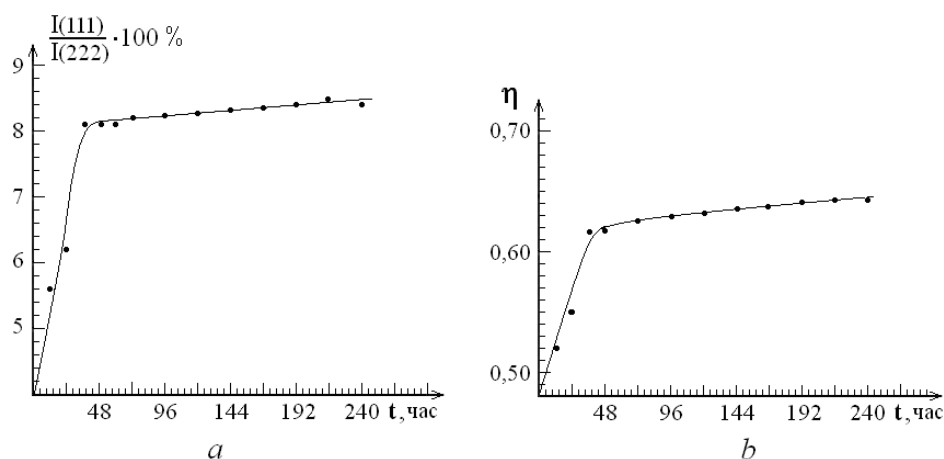


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей дифракционных отражений (a) $I(111)$ и $I(222)$ – и степени дальнего порядка (b) от времени выдержки при температуре 900 К.

По полуширинам сверхструктурного отражения (111) и структурного отражения (222) определили размер антифазных доменов по следующей формуле (Горелик и др., 1970):

$$D = 0,94\lambda / \beta \cos\theta, \quad (2)$$

где λ - длина волны нейтронов в Å, β - полуширина сверхструктурного отражения с учетом аппаратного уширения в рад., θ - угол Вульфа-Брэгга. Величина β определялась согласно по формуле:

$$\beta = \frac{1}{2}(B - b + \sqrt{B(B - b)}) \quad (3)$$

Обычно принято измерять ширину линии b в радианах (угол измеряется по шкале 2θ) на половине высоты дифракционного пика относительно фона. Зависимость полуширины сверхструктуры (111) и размера антифазных доменов от времени выдержки при температуре 900 К представлена на рис. 4. Как видно из рис. 4, АФД в зависимости от времени выдержки нелинейно растёт от 11.4 до 29 нм.

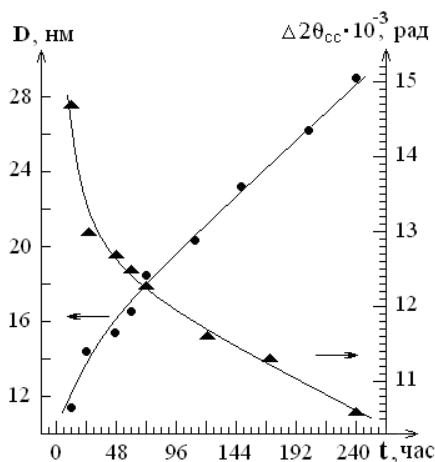


Рис. 4. Временная зависимость полуширины сверхструктурного отражения (111) на нейтронограмме карбида титана и размеров антифазных доменов D при температуре 900 К.

Выводы

Изучена кинетика роста степени дальнего порядка при фазовом переходе беспорядок-порядок в ГЦК карбиде титана $TiC_{0,60}$ при 900 К. Показано, что степень дальнего порядка η при 900 К в течение 38 ч. быстрыми темпами приближается практически к насыщению ($\eta = 0.62$), а при дальнейшем увеличении времени отжига до 240 ч. с очень медленным темпом достигает значение насыщения ($\eta = 0.65$), которое значительно меньше, чем теоретически возможное максимальное значение степени дальнего порядка ($\eta_{теор. макс.} = 0.80$).

Установлено, что в ходе упорядочения ГЦК карбида титана $TiC_{0,60}$ при температуре 900 К размеры антифазных доменов увеличиваясь нелинейно в зависимости от времени, в течение 240 ч. становится равными ~ 29 нм.

Список литературы

- Young R. A., Wilas D. B., 1982. Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430-438.
- Байриков И. М., Амосов А. П., Тюмина О. В. и др., 2011. Экспериментальная оценка биосовместимости нового СВС - материала на основе карбида титана со сквозной пористостью на культурах мезенхимальных стволовых клеток костного мозга человека. *Вопросы челюстнолицевой, пластической хирургии, имплантологии и клинической стоматологии.* 1-2, 23-27.
- Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А., 1970. Рентгенографический и электроно-оптический анализ. М.: Металлургия.
- Гусев А. И., 2014. Нестехиометрия и сверхструктуры. *Успехи физических наук.* **184**, 9, 905-945.
- Гусев А. И., 2010. Упорядочение нестехиометрических соединений МХу с образованием сверхструктур M_2X . *Физика твердого тела.* **52**, 9, 1804-1808.
- Гусев А. И., 2007. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. - Москва, Россия: Изд. Физматгиз.
- Ташметов М. Ю., Эм В. Т., Савенко Б. Н., 1997. Влияние металлоида на структуре упорядочения карбида титана. *Физика твердого тела.* **39**, 12, 2207-2209.
- Хидиров И., Парпиев А. С., 2017. Кинетика упорядочения в карбиде титана $TiC_{0,60}$. *Узбекский физический журнал.* **15**, 2, 109-113.
- Хидиров И., Парпиев А. С., 2013. Нейтронографическое исследование образования упорядоченных антифазных доменов в кубическом карбиде титана $TiC_{0,60}$. *Кристаллография,* **58**, 3, 438-442.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ КАРБИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

И. Хидиров, А.С. Парпиев, Ш.А. Махмудов, В.В. Гетманский

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан
Ташкент, 100214, Узбекистан, e-mail: khidirovi@yandex.ru

Аннотация

Проанализированы литературные данные и приведены результаты оценки высокотемпературной зависимости теплоемкости C_V карбидов титана и циркония, проведенной на основе данных нейтроноструктурного анализа. Предложено внести правку в формулу Неймана - Коппа в дебаевском приближении для описания высокотемпературной зависимости теплоемкости карбидов титана и циркония. В предложенной формуле учитывается степень термического возбуждения, увеличивающаяся скачками с повышением температуры через определенный интервал.

Ключевые слова: карбиды титана и циркония, теплоемкость, дебаевское приближение, температура Дебая, высокая температура, степень теплового возбуждения.

В связи с практическим значением карбидов переходных металлов IV группы (Тот, 1974) важное значение имеет изучение его свойства, в частности, теплоемкость C_V . Теплоемкость кристалла можно определить, пользуясь температурой Дебая. Целью данной работы является изучение зависимости высокотемпературной теплоемкости (C_V) карбидов титана и циркония от комнатной температуры до вблизи температуры плавления $T = 3000$ К через температуру Дебая, определенную методом нейтронографии.

Дифракция нейтронов наиболее чувствительна для определения положения легких атомов (С, N, O и H) в решетке в присутствии атомов металла. В частности, модули амплитуд когерентного рассеяния нейтронов b на ядрах атомов титана и углерода сравнимы ($b_{Ti} = -0.34 \text{ \AA} \cdot 10^{-5}$ нм и $b_C = 0.665 \cdot 10^{-5}$ нм, соответственно (Нозик и др., 1979)). Кроме того, амплитуда когерентного рассеяния нейтронов не зависит от угла отражения, а также влияние экстинкции, преимущественной ориентации и поглощение незначительны. Из-за этих преимуществ данные нейтронографии имеют высокую точность и достоверность. Поэтому для изучения высокотемпературной зависимости C_V карбидов титана TiC и циркония ZrC мы использовали температуру Дебая, определенную методом нейтронографии 860 К (Хидиров и Парпиев, 2011) и 710 К (Каримов и др., 1977), соответственно.

Теплоемкость C_V карбидов титана и циркония рассчитывали в дебаевском приближении в интервале 300–3000 К через температуру Дебая по формуле Неймана-Коппа (Kittel, 2005):

$$C_V = n3R \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right) = (1+x)3R \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right), \quad (1)$$

где $n = (1+x)$ – количество атомов в формульной единице (для карбидов (Ti и Zr $n = 2$), R – универсальная газовая постоянная.

Рассчитанные нами данные по формуле Неймана-Коппа (1) представлены в графическом виде на рис. 1,б и рис. 2, б. На рис. 1, а и рис. 2, а также представлены экспериментальные данные, установленные в (Стормс, 1970). Как видно из этих графиков, данные, полученные в дебаевском приближении не описывает температурную зависимость теплоемкости карбида титана и циркония примерно выше температуры 1500 К до температуры 3000 К: наблюдается сильное расхождение расчетных данных от экспериментально установленных кривых (рис. 1, а и рис. 2, а). Поскольку карбиды титана и циркония имеют гранецентрированную кубическую (простую) структуру, то для его теплоемкости должна хорошо работать формула (1) в дебаевском приближении. Однако, как видно из рис. 1 и рис. 2, для высокотемпературной теплоемкости карбидов дебаевское приближение более-менее правильно работает только в интервале температур $T = 300 \div 1400$ с расхождением в среднем ≈ 8 %. При дальнейшем увеличении температуры это расхождение растёт. Оно особенно быстро растёт начиная с условия примерно $T/\theta \approx 1.77$. При дальнейшем увеличении температуры это расхождение растёт. Оно особенно быстро растёт после 1500 К. Начиная с температуры 2300 К, расхождение, составляя более 20 %, при 3000 К составляет 34 %. Таким образом, правило Неймана-Коппа, основанное на теории теплоемкости Дебая, с увеличением температуры

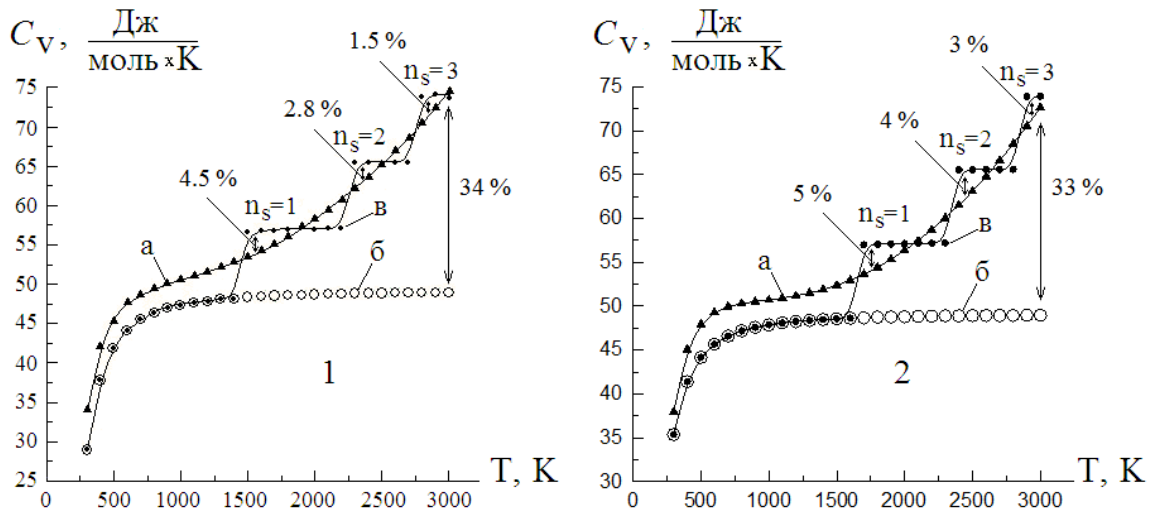


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости карбидов $TiC_{0.97}$ (1) и $ZrC_{0.97}$ (2) : а- по справочным данным (Стормс, 1970), б - по данным, рассчитанным в дебаевском приближении (по формуле (1)), в - по данным, рассчитанным по формуле (Хидиров и др., 2019).

неудовлетворительно объясняет экспериментальные данные. Согласно теории Дебая, что в области высоких температур энергия решетки растет пропорционально температуре. Для одного моля кристалла: $E_p = 3N_A kT = 3RT$. Отсюда вытекает, что при высоких температурах $C_V = dE_p/dT$ должна остаться постоянной. Однако, как наблюдается в экспериментах, при температурах $T > \theta$ C_V растет нелинейно (рис. 1 и рис. 2, кривые а). По-видимому, следует предположить, что решетка при высоких температурах $T \geq \theta$ тоже, как и при низких температурах, согласно принципу квантовой механики, может принимать только кратные значения энергии $E_s = n_s RT$, где n_s - степень термического возбуждения, ответственного за фонон-фононное рассеяние. Степень термического возбуждения принимает дискретные значения $n_s = 1, 2, 3, \dots$, через определенные температуры. Причем этот принцип квантования действует до температуры плавления. Исходя из этого соображения, формулу (1) для высокотемпературной теплоемкости для одного моля вещества предлагаем написать более в общем виде для соединений с количеством n атомов в его химической формуле в следующем виде

$$C_V = 3nR \left[\left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right) \right] + n_s R \quad (2)$$

Если рассчитать теплоемкость по формуле (2), то наблюдается существенное уменьшение большого расхождения между ранее установленными экспериментальными данными в температурной зависимости теплоемкости. По-видимому, в карбиде титана уже с температуры $T \approx 500$ К некоторое небольшое количество атомов имеют степень возбуждения $n_s = 1$ и их количество постепенно растет до температуры 1780 К пока не все атомы имеют степень возбуждения $n_s = 1$. Судя по рис. 1, по-видимому, при температуре 1780 К количество термически возбужденных атомов со степенью возбуждения $n_s = 1$ достигает максимального значения. Далее при повышении температуры один за другими постепенно возбуждаются атомы со степенью возбуждения $n_s = 2$ и так далее. Таким образом, в интервале температур 500 – 1780 К $n_s = 1$, в интервале 2300 - 2700 К все атомы кристалла постепенно приобретают термическое возбуждение со степенью возбуждения $n_s = 2$, а в интервале температур 2800 – 3000 К ещё постепенно возбуждается $n_s = 3$ (рис. 1.). В таком предположении получено хорошее согласие в интервале 1400 – 3000 К между значениями, полученными в литературе, и нами по формуле (2) (Хидиров и др., 2019). Отметим, что при этом во всем температурном интервале расхождение ΔC_V составляет в среднем 2.7 Дж/моль·К или $\sim 5\%$. Принципиальное различие между формулой Неймана-Коппа (1) в Дебаевском приближении и формулой (2), предложенной нами в том, что в предложенную нами формулу при температурах $T > \theta$ через каждый определенный температурный интервал добавляется величина R (для энергии RT), умноженная на степень теплового возбуждения n_s , независимо от деталей кристаллической структуры. В результате при различных интервалах температуры изменение теплоемкости должно иметь ступенчатый характер, соответствующий различному числу степени теплового возбуждения кристалла. При каждом увеличении n_s на единицу должен наблюдаться резкий скачок теплоемкости, рассчитанной по формуле (2). Однако как видно из графиков (рис. 1 и 2), экспериментально

наблюдаемая высокотемпературная зависимость теплоемкости не имеет ступенчатый характер, а является гладкой кривой. Дело в том, что рост экспериментально наблюдаемой теплоемкости отстает от роста теплоемкости, определенной по формуле (2). Это можно объяснить тем, что с увеличением температуры при определенной температуре все атомы кристалла сразу не переходят на соответствующую степень термического возбуждения, а переходят постепенно. В результате на эксперименте рост температурной зависимости теплоемкости отстает от роста степени теплового возбуждения из-за постепенного возбуждения атомов кристалла один за другими в определенном интервале температуры. Это обуславливает температурный рост экспериментально наблюдаемой теплоемкости по гладкой кривой. Обращает на себя внимание тот факт, что, чем выше температура, тем быстрее наступает термодинамическое равновесное состояние, соответствующее определенному термическому возбужденному состоянию фононов по всему кристаллу (уменьшается длина отрезка линии, соответствующая определенному возбужденному состоянию).

Аналогичная картина наблюдается также и для $C_V(T)$ карбида циркония.

Выводы

Рассчитана молярная теплоемкости C_V карбидов титана и циркония по формуле Неймана-Коппа в дебаевском приближении в интервале температур 300-3000 К через температуру Дебая θ , определенную методом дифракции нейтронов. Установлено, что формула Неймана-Коппа в дебаевском приближении не описывает температурную зависимость теплоемкости карбидов титана и циркония выше температуры ~ 1500 К.

Установлена высокотемпературная зависимость теплоемкости C_V карбида $TiC_{0.97}$ и предложена эмпирическая формула, описывающая наблюдаемую высокотемпературную зависимость C_V в интервале температур 300 - 3000 К. В предложенной формуле при температурах $T > \theta$ в формулу, описывающую закон Неймана-Коппа для C_V необходимо добавить член, состоящий из произведения универсальной постоянной R и степени возбуждения n_s , обусловленной фонон-фононным взаимодействием. n_s принимает дискретные значения $n_s = 0, 1, 2, 3$ в интервале температур 300–3000 К. Такой член обусловлен эффектом квантования внутренней энергии кристалла. На примере TiC и ZrC сделаны выводы о том, что внутренняя энергия кристалла квантована от $T = 0$ до температуры плавления.

Хотя внутренняя энергия и теплоемкость кристалла растут скачками с повышением температуры, на эксперименте рост температурной зависимости теплоемкости отстает от роста степени теплового возбуждения из-за постепенного возбуждения атомов кристалла один за другими в определенном интервале температуры. Это обуславливает температурный рост экспериментально наблюдаемой теплоемкости по гладкой кривой.

Список литературы

- Kittel, Ch., 2005. Introduction to solid state physics. 8 th edition New York.
- Каримов И., Эм В.Т., Хидиров И. и др., 1977. Определение температуры Дебая и статистических искажений в карбидах переходных металлов IV-V групп методом дифракции нейтронов. Физика металлов и металловедение. **44**, 1, 184-186.
- Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К., 1979. Нейтроны и твердого тела. Структурная нейтронография, т. 1. М.: Атомиздат.
- Стормс Э., 1970. Тугоплавкие карбиды. – М: Атомиздат.
- Тот Л., 1974. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир.
- Хидиров И., Гетманский В.В., Парпиев А.С., Махмудов Ш.А., 2019. О теплоемкости карбида титана TiC_x . Альтернативная энергетика и экология. 01-03, 56-66.
- Хидиров И., Парпиев А. С., 2011. Раздельное определение амплитуды тепловых колебаний и статических искажений атомов в карбидах титана методом дифракции нейтронов. Кристаллография. **56**, 3, 504-508.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ОБРАБОТАННОГО ПИКОСЕКУНДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

О. Турсункулов¹, Э. Ибрагимова^{1,2}, Б. Собиров¹, Н. Искандаров¹, А. Абдреймов¹

¹Центр передовых технологий при Министерстве инновационного развития РУз,
Ташкент, 100174, Узбекистан, e-mail: oybtm09@gmail.com

²Институт ядерной физики АН РУз,
Ташкент, 100214, Узбекистан

Аннотация

В данной работе изучены процессы формирования микроотверстий на поверхности монокристаллической кремниевой пластины с применением импульсного лазерного облучения. Показано, что после воздействия пикосекундным лазерным излучением с длиной волны излучения $\lambda = 266$ нм, энергией в импульсе 1.6 мДж при частоте повторения 50 Гц на поверхности кремния образуется микроотверстие размером 40 мкм.

Ключевые слова: кремний, лазерное излучение, микроотверстие, морфология поверхности

1. Введение

В настоящее время актуальны разработки лазерных технологий получения решеток с микроотверстиями, диаметр которых менее 100 мкм [1-4], которые необходимы для микрофильтр, фильтрации плотных включений в жидкостях [5], впрыскивания топлива в камеру сгорания [6], пульверизации эмульсий в разных отраслях промышленности (авиационная, автомобильная, пищевая, фармацевтическая, металлургическая). В микроэлектронной промышленности представляет интерес провести исследования разработать технологию получения решеток микроотверстий на полупроводниковом монокристалле без значительного повреждения пластины. Так как наличие таких решеток микроотверстий даст возможность получить новую картину процессов диффузии примеси вдоль отверстий, а также явлений пропускания света в солнечных элементах. До сих пор в технологии лазерного микро сверления в полупроводниках широко не исследовалась. Целю настоящей работы является разработка технологии получения микроотверстия на поверхности монокристаллического кремния с использованием пикосекундного импульсного лазерного излучения.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала для микро сверления была использована монокристаллическая кремниевая шайба размером 12 см и толщиной до 1,5 мм. Методом скарибирования из данной шайбы вырезана пластинка размером 2x2 см. Размеры пластин, толщина и прочность достаточна для закрепления в держатель в систему обработки пикосекундного импульсного лазера. Перед проведением воздействия импульсного лазерного облучения была отшлифована и отполированы боковые поверхности после процесса скарибирования и излома на шлифовальном станке TM-1F Power Tool, а также локальные участки фронтальной поверхности. Затем в ультразвуковой ванне была проведена последовательная очистка поверхности кремния, сперва в этиловом спирте и дистиллированной воде по 15 минут при комнатной температуре. Далее образец высушивался в сушильной камере в течение 3 часов при температуре 70°C. Поверхность образца была зеркальной, края ровные. После пробоподготовки, для получения микроотверстия на поверхность проводилась обработка пикосекундным импульсным лазером. Эксперименты проводились с использованием пикосекундного полупроводникового лазера с диодной накачкой модели - DPSS PL2231-50-SH/TH/FH (производитель – EKSPLA). Воздействие лазера проведена на 4 гармонике в котором, длина волны излучения $\lambda = 266$ нм, энергия в импульсе составляла 1.6 мДж, частота повторения 50 Гц. Для проведения экспериментальных работ был установлен столик для крепления мишени с 3 микровинтами перемещений в плоскостях XYZ с минимальным шагом 10 мкм. Был использован алгоритм компьютерной программы синхронного управления лазерными импульсами и микроперемещениями между отверстиями. При этом продолжительности времени импульсной лазерной обработки на каждое отверстие составляло 5 с, т.е. количество импульсов на каждое отверстие составляло 250 импульсов. При выходе лазерного луча была установлена кварцевая линза с фокусным расстоянием $F=7.5$ см.

Изучение микроструктуры поверхности образцов осуществляли с помощью оптической микроскопии с использованием поляризационного микроскопа Axio Scope (AXIO) со встроенной цифровой камерой AXIOCam ERc5S. Оптическая часть микроскопа представлена объективами, окулярами и осветительной системой, которая в свою очередь состоит из расположенных под предметным столиком конденсора Аббе, зеркала, имеющего плоскую и вогнутую сторону, а также отдельного или встроенного осветителя. Объективы ввинчиваются в револьвер, а соответствующий окуляр, через который наблюдают изображение, устанавливается с противоположной стороны тубуса. Морфологические исследования образца проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM - EVO MA 10. В сканирующем микроскопе пучок электронов сфокусирован на образце в небольшое пятно, которое перемещается по поверхности с помощью отклоняющих катушек. Эта поверхность в сильно увеличенном виде изображается на экране катодно-лучевой трубки. Токи, проходящие через сканирующие катушки, проходят и через соответствующие катушки, отклоняющие луч в катодно-лучевой трубке, а электроны, испускаемые образцом, собираются, усиливаются и используются для модуляции яркости луча в катодно-лучевой трубке. Кроме того, падающий пучок электронов вызывает испускание вторичных электронов, оже-электронов и характеристического рентгеновского излучения. Анализ этих излучений позволяет получить дополнительную информацию о составе поверхности образца, изображение которой дает сканирующий электронный микроскоп. В частности, составы структур определялись с помощью энерго-дисперсионным элементным анализатором марки Energy-Dispersive x-ray spectrometer (EDX - Oxford Instrument)– Aztec Energy Advanced X-act SDD. Рентгеновские исследования образцов выполнялись на рентгеновской дифрактометре «Panalytical Empyrean» оснащенной Cu трубкой ($K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$). Измерения проводились при комнатной температуре в интервале углов 2θ , в диапазоне от 5° до 90° . Весь контроль за работой оборудования осуществляется посредством компьютера на программе Data Collector. Имеется возможность одновременного измерения и обработки данных на программе High Score с базой данных PDF 2013.

3. Результаты и их обсуждение

Микроструктура поверхности кремниевой пластины перед проведением облучения импульсным лазером представлена на рис 1 (а, b). Согласно изображению оптического микроскопа, поверхность исходного однородна и зеркально гладкая. Как показывает из увеличенного в масштабе 2 мкм изображение сканирующего электронного микроскопа отдельных участках присутствуют незначительные вкрапления, неравномерно распределенные на поверхности образца рис. 1 (b).

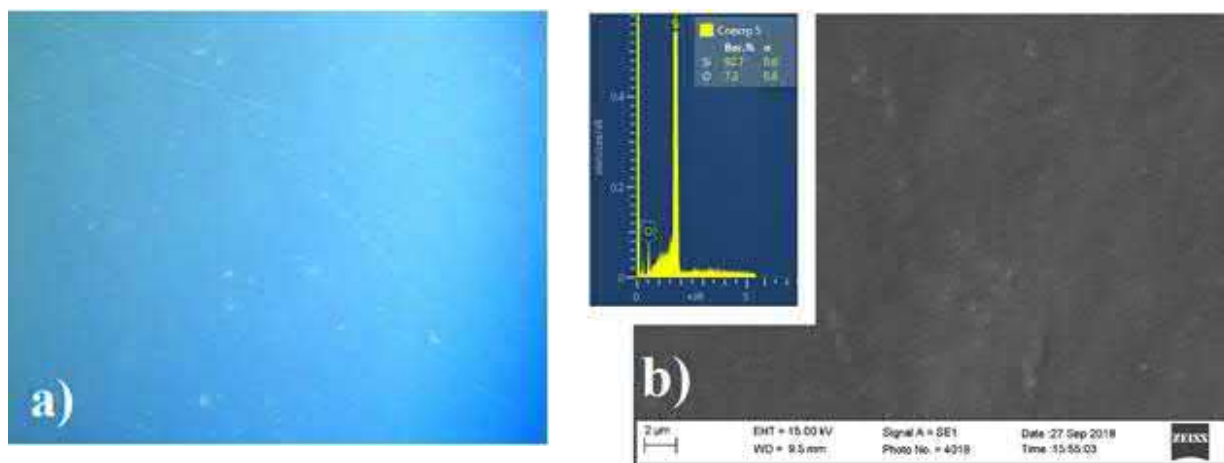


Рис. 1. Изображения поверхности исходных пластин молибдена полученных на (а) оптическом микроскопе увеличение в 20х; SEM (b) увеличение в масштабе 2 мкм

В целом морфология образцов идентична по всей поверхности. Поэтому перед началом процесса лазерной обработки поверхность была очищена для устранения поверхностных дефектов и других неоднородностей. Для микросверления отверстия, был выбран локальный участок в центре образца кремния, за счет перемещения пластины по осям X и Y.

Микроструктура поверхности монокристаллического кремния после облучения импульсным лазером представлена на рис. 2 (а, b). Как видно из рисунка 1 (а) на поверхность оксида кремния после облучения импульсным лазером с длиной волны 266 нм на 4 гармонике сформировалось

сквозное отверстие в форме неровного размером 40мкм на удлиненной части и 25 мкм по ширине (рис. 2 b). Вдоль границы отверстия присутствуют видимые разрушения оксида и деструктуризация самого оксида кремния. Поэтому элементный состав на локальной участке облученного образца показывает уменьшение кислорода которая достигает 1.9 процентов (рис. 2 (a) левый верхний угол).

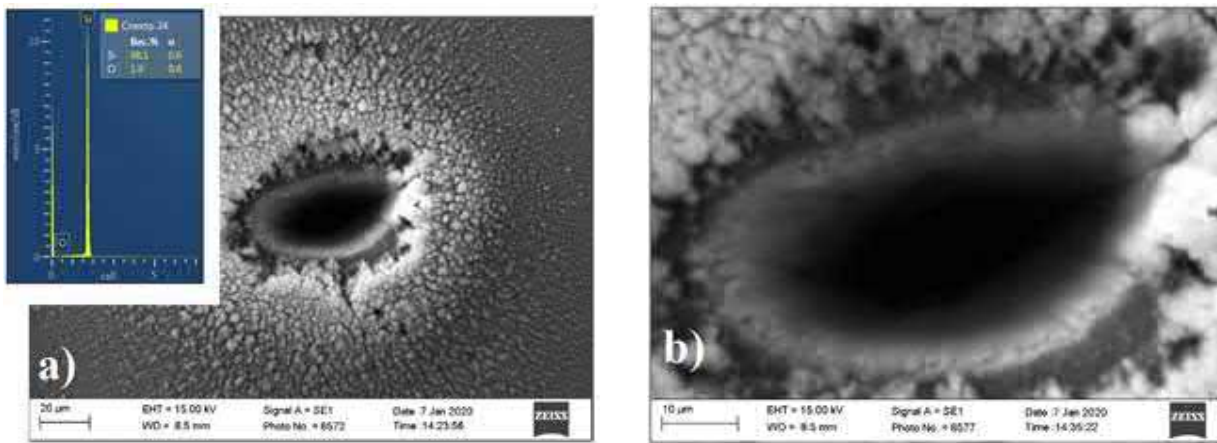


Рис.2 Изображения полученные с помощью SEM/EDS поверхности монокристаллического кремния после лазерной обработки а) масштаб 20мкм (элементный анализ на левом верхнем углу); б) масштаб 10 мкм.

По-видимому, воздействие лазерного излучения фиксированного диапазона с поверхностью оксида полупроводника происходит частичное поглощение излучения, вследствие чего полупроводник нагревается [7]. Затем плавится приповерхностный слой с последующим удалением оксидной пленки, формируется плазма и происходит интенсивное испарение материала в кратковременный промежуток [8].

Кроме того, как видно из рисунка 3 (а) вдоль микроотверстия облученного кремния, наблюдается неоднородное распределения испаряемого материала, размеры которых варьируются от 10 мкм до 1 мкм. Возможно, излучение пикосекундного импульсного лазера поглощается решеткой кремния, за время которого происходит испарение вещества из отверстия с разлетом микрокапель на площади диаметром до 500 мкм и более (см. рисунок 3(а)). В любом случае на поверхности кремния не наблюдается трещины, сколы или разломы, которые образуются при использовании промышленного лазера, применяемого для резки полупроводниковых материалов. Согласно данным дифракционных пиков основная фаза состоит из оксида кремния. Сравнение полученных пиков проводилось с базой данных PDF-2- 2013. Рентгеноструктурный и элементный анализ идентифицировал структуру оксида кремния и отсутствие других примесей рисунок 3 (b).

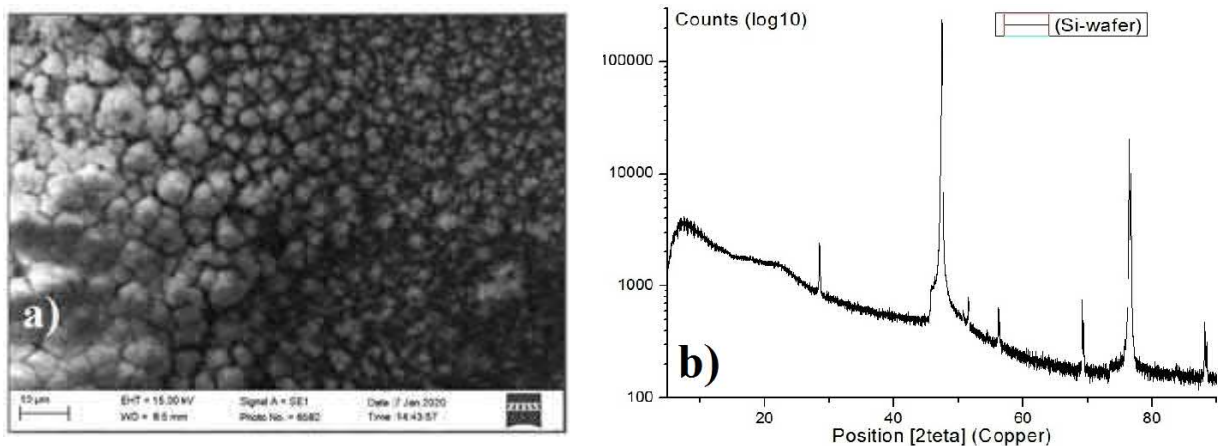


Рис. 3. Изображения полученные с помощью SEM/EDS поверхности кремния в масштабе 10 мкм (а); б) рентгенограмма оксида кремния до облучения импульсным лазером.

Исходя из вышеизложенного показано, что импульсная лазерная обработка основана на абляции материала в тонком поверхностном при котором происходит радиальное распространение энергии в плоскости перпендикулярной пучку, что деформирует контур отверстия. Следует отметить что микросверление с промышленным лазером применяемая для резки или

скрайбирования полупроводников приводит к образованию трещин или сколов вдоль отверстия. В тоже время импульсный пикосекундный лазер позволяет избежать этих дефектов.

4. Заключение

Таким образом воздействуя на поверхность импульсным лазером с последующим перемещением образца можно получить однородные микроотверстия, или контролируемые микрокристаллиты за счет интенсивной лазерной абляции поверхности металла. Таким образом была проведено облучение поверхности пикосекундным лазером и сформирована микроотверстие диаметром 40мкм. Вследствие этого в будущем возникнет возможность разработать технологию получения равномерных решеток сквозных микроотверстий с контролируемым диаметром в автоматическом режиме перемещения пластин и фокусированной пикосекундной лазерной абляции на пластинках молибдена. Результаты исследования выполнялись в рамках диссертационной работы О.М. Турсункулова. Данная работа выполнена в рамках Проектов прикладных исследований ПЗ-2017092438 и проекта ПЗ-20170919163 финансируемого Министерством инновационного развития РУз.

Список литературы

- [1] Tursunkulov O.M., Ibragimova E.M., Ulugmuradov S.E., Sobirov B.R., 2019. Fabrication and characterization ordered micro-holes on Aluminum and Nickel films by Nd:YAG picosecond pulsed laser. International Conference «Integrated innovative development of Zarafshan region: achievements, challenges and prospects», 27-28 November 2019, Navoi, Uzbekistan. 470-476.
- [2] Rajan K., Prabhushankar N., Nagarajan N. A., 2016. Review of current micro drilling processes” ISSN 2348-7968, IJSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, **3**, 1, 60-64.
- [3] Irfan Md., Syed Nawazish Mehdi., 2014. Analysis of stresses in Microdrills”, International Journal of Engineering Science and Innovative Technology, **3**, 4, 199-205.
- [4] Tai T.Y., Masusawa T., 2007. et. al., Drilling Microholes in Hot Tool Steel by Using Micro-Electro Discharge Machining, Materials Transactions, **48**, 2, 205-210.
- [5] Jackson M.J., O’Neill W., 2003. Laser micro drilling of tool steel using Nd:YAG lasers, Journal of Materials Processing Technology, **142**, 517-525
- [6] Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка способов лазерного микро-сверления решеток в металлах и диэлектриках» 2018. ПЗ-20170919163, Центр передовых технологий при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан, Руководитель Э.М. Ибрагимова, Ташкент, 40 стр.
- [7] Peter Mulser, Dieter Bauer, 2010. High Power Laser–Matter Interaction. ed. Springer, 416
- [8] Рудаков В. И., 2006. Плазменные и лазерные методы обработки материалов. Оренбург: ОГУ, 545.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

О. Турсункулов¹, И. Рахматуллаев¹, Е. Полатов², Х. Хамидова¹, А. Абдреймов¹

¹Центр передовых технологий при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан
Ташкент, 100174, Узбекистан, e-mail oybtm09@gmail.com

²АО «UZKIMYOSANOATLOYIHA»

Чирчик, Узбекистан

Аннотация

В данной работе проведен сравнительный анализ морфологии и элементного состава внешней поверхности и внутреннего скота промышленного катализатора применяемых для конверсии метана. Показано что, исследуемый катализатор имеет пористую морфологию, причем во внутренней части поры имеют неоднородную и протяженную форму. На внешней и внутренней поверхности неоднородно располагаются микрочастицы никеля размеры которых варьируются в пределах от 1 до 10 мкм.

Ключевые слова: катализатор, оксид алюминия, никель, поперечный скот, морфология поверхности, элементный состав.

1. Введение

В последние десятилетия, благодаря стремительному развитию промышленности, появлению новых материалов и совершенствованию научно-технических решений в области неорганического материаловедения, все более привлекательным и оправданным становится применения гетерогенных каталитических процессов при повышенных температурах и давлениях (Сеттерфилд, 1984, Крылов, 2004). Гетерогенные катализаторы в промышленных масштабах широко используются в химической, нефтегазовой, фармацевтической, металлургической отраслях (Джемилев и др., 1999, Spivey James, 1987). При выборе сырья для промышленных катализаторов необходимо чтобы исследуемый материал обладал набором свойств, к которым относятся (Мухленов и др., 1989, Колесников, 2004):

- морфология: пористая структура и ее размеры, внешняя и внутренняя микроструктура;
- химические: состав, состояние элементов, строение активных центров;
- физические: прочность, насыпной вес, фракционный состав и форма гранул, эрозионные свойства;
- эксплуатационные: активность, селективность, стоимость, экологичность производства.

Исходя из этого, наиболее целесообразный и реальный путь ее решения заключается в поиске и теоретическом обосновании закономерностей отдельных классов и типов каталитических процессов, выявлении взаимосвязи между физико-химическими свойствами поверхности, ее кристаллохимическим строением и каталитической активностью и селективностью (Spivey James, 1987, Колесников, 2004). Независимой задачей является изучение структуры поверхности и поверхностных процессов, для чего используется комплекс современных взаимодополняющих физических и химических методов исследования. Целью настоящей работы является исследование морфологии, состава и структуры алюминий-никелевых катализаторов марки ГИАП-8.

2. Методика эксперимента

Для изучения морфологии была выбрана серия образцов из промышленной партии катализатора ГИАП-8. Представленные промышленные катализаторы марки ГИАП-8 которые используются для конверсии метана при температуре от 800 до 1120°C. Катализатор имеет следующий состав оксид алюминия 93% и оксид никеля 7%. Была изучена морфология внешней поверхности и поперечного скота. Морфологические исследования образца проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM - EVO MA 10. В сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) пучок электронов сфокусирован на образце в небольшое пятно, которое перемещается по поверхности с помощью отклоняющих катушек. Эта поверхность в сильно увеличенном виде изображается на экране катодно-лучевой трубки. Падающий пучок электронов вызывает испускание вторичных электронов, оже-электронов и характеристического рентгеновского излучения (Joseph и др., 2003, Patrick, 2009). Анализ этих излучений позволяет получить дополнительную информацию о составе поверхности образца, изображение которой дает сканирующий электронный микроскоп. В частности, составы структур определялись с помощью

энерго-дисперсионным элементным анализатором марки Energy-Dispersive x-ray spectrometer (EDX - Oxford Instrument) – Aztec Energy Advanced X-act SDD.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. *Внешняя поверхность катализатора.* На рисунке 1 (а, б) представлена микроструктура внешней поверхности (а) в масштабе 200 мкм (б) в масштабе 100 мкм, на различных участках образца. Как видно из данного рисунка внешняя поверхность катализатора однородна, видимых протяженных трещин, разломов и неоднородностей не обнаружено. В тоже время на поверхности имеются углубленные вкрапления различных форм и размеров, обусловленные процессами прессования и термического отжига (см. рисунок 2 а). Также наблюдается образования неоднородных бугорков и впадин. Возможно поверхность образцов имеют строение плотноупакованных компонент, спрессованных и термически обработанных из вязкого раствора.

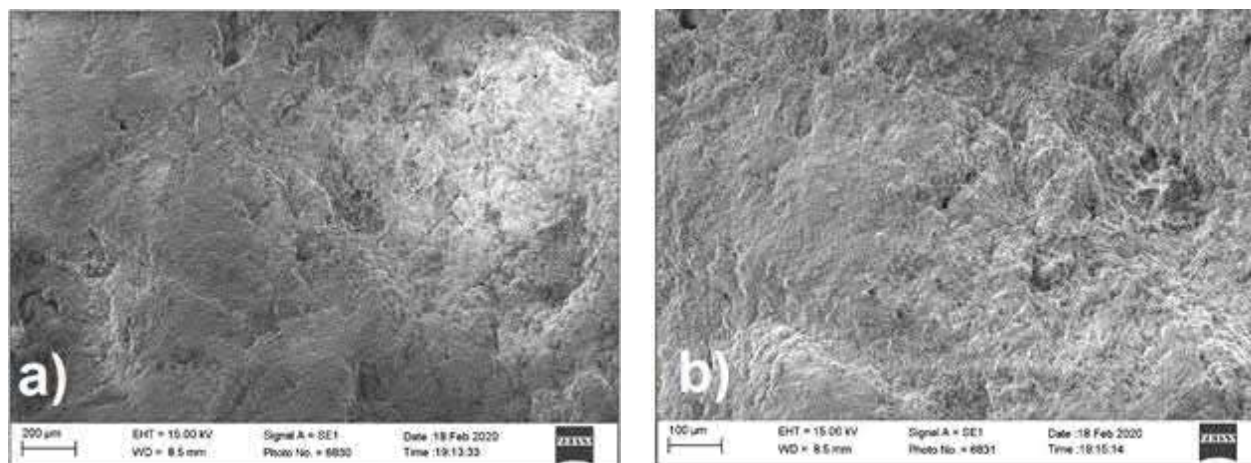


Рис.1 Изображения СЭМ внешней поверхности катализаторов (а) с масштабом 200 мкм и (б) увеличение в масштабе 100 мкм

На выбранном участке внешней поверхности исследуемого алюминий-никелевого катализатора был проведен элементный анализ в выделенных локальных областях. Как видно из рисунка 2 (а), (б), (с) и (д) на одном участке концентрация исходных компонент незначительно варьируется в зависимости от выбранного локального участка Спектров 1,2 и 3. Результаты элементного анализа также показаны в табличной форме представленная в таблице 1. Разница в соотношении AlO:Ni обусловлена технологическим процессом помолки и смешивания при изготовлении промышленных катализаторов.

Таблица 1: Локальный элементный состав внешней поверхности катализатора на различных участках образца.

Элемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3	
	Вес. %	Сигма	Вес. %	Сигма	Вес. %	Сигма
Al	47.41	0.67	54.94	0.85	46.26	0.71
O	42.37	0.69	37.06	0.80	47.88	0.75
Ni	10.22	0.76	8.00	0.90	5.86	0.74
Сумма:	100.0		100.00		100.00	

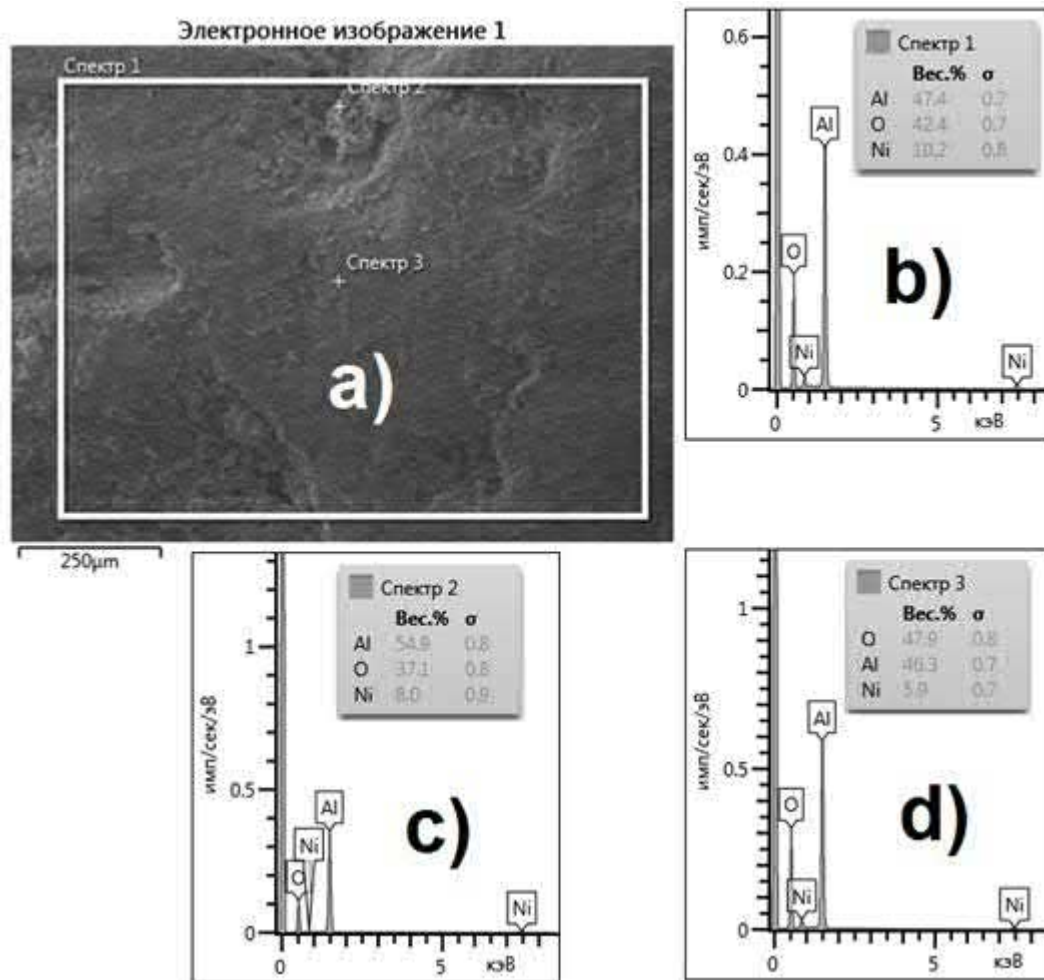


Рис.2 Изображение СЭМ (а) и локальные участки (b), (c) и (d) элементного состава внешней поверхности катализатора на различных участках (спектр 1 интегрированный участок).

Представляет интерес исследовать морфологию распределения никеля на внешней поверхности катализатора, являющаяся составной компонентой катализатора играющая важную роль в ее каталитической активности. На рис 3 (а) (b) представлена изображение СЭМ и локальный участок внешней части катализатора с максимальной концентрацией никеля.

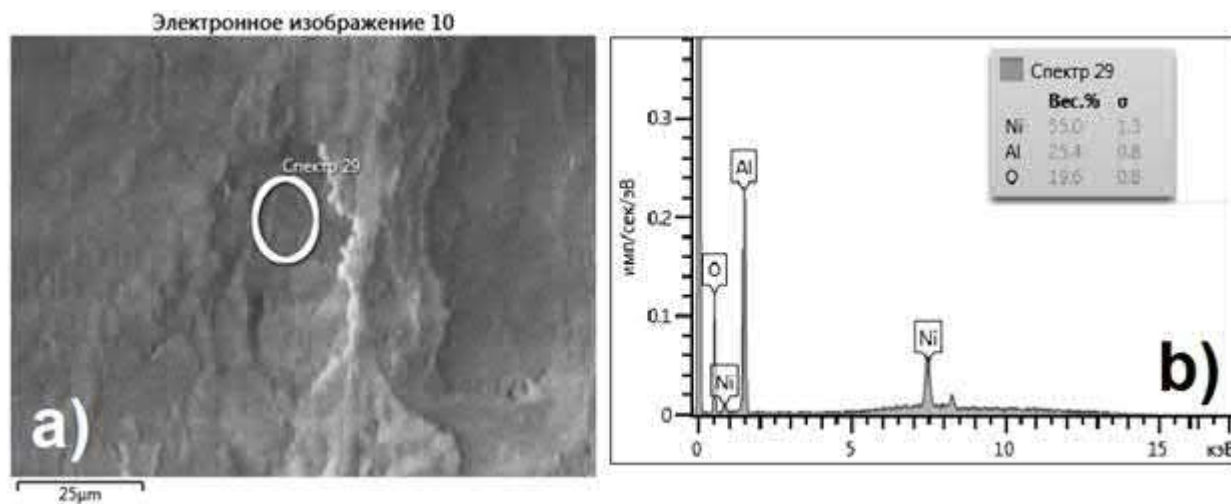


Рис.3 Изображение СЭМ (а) и локальный элементный состав (b) внешней поверхности катализатора с высокой концентрацией никеля.

Как видно из рисунка 3 микрочастицы никеля окружены плотноупакованными зернами оксида алюминия, причем на поверхностной части катализатора распределение никеля неоднородно. На некоторых участках поверхности, никель сконцентрирован в форме микрокристаллитов. Для исследования профили распределения и формы зерен никеля наиболее приемлемо проводить исследование морфологии в режиме детектирования отраженными (обратно-рассеянными) электронами (BSD - backscattered electrons detector), так как относительно алюминия никель имеет большую атомную массу. В целом морфология образцов не идентична по всей поверхности.

3.2. *Внутренняя поверхность катализатора.* В отличие от внешней поверхности катализатора, внутренняя поверхность имеет существенное различие и представляет значительный интерес. Для более детального обзора распределения металлических компонент и ясной визуализации элементов по атомной массе был выбран режим детектирования отраженными (обратно-рассеянными) электронами (BSD - backscattered electrons detector). Внутренний скол катализатора, представленного на рисунке 4 показывает, что внутренняя часть образца существенно отличается от внешней поверхности. Изображение поперечного скола исследуемого катализатора показывает пористую микроструктуру. Диаметры пор неоднородны, но они протяженные по всей поверхности образца. На поверхности внутреннего скола катализатора были выбраны локальные участки для определения локального элементного состава. Всего выбрано семь локальных участков, включительно интегрированный участок, объединенный спектром 19. Как видно из рисунка 4 интегральный элементный анализ спектра 19 показывает содержание алюминия и кислорода составляет 47 и 42 весовых%, а содержание никеля достигает до 10 вес.% (см. рисунок 4 локальный спектр (b) и таблицу 2). На некоторых участках, например спектр 24, содержание никеля увеличивается (21вес.%) и соответственно уменьшается содержание алюминия и кислорода (см таблицу 2). Это обусловлено, тем что на данный локальный участок выходят несколько пор размером более 20 мкм (см. рисунок 4 (a) и локальный спектр (d) причем на нескольких порах имеются микрочастицы никеля, вследствие этого концентрация никеля на этом участке больше и составляет 21 вес.%.

Режим детектирования BSD в сканирующем электронном микроскопе имеет важное преимущество, так как в данном режиме можно исследовать формирование и расположение исследуемого микрообъекта внедренную основную матрицу катализатора (в данном случае оксид алюминия). Поэтому на рисунке 4 (a) и локальный элементный состав (c) можно оценить, как микрочастицы никеля внедрены в поры алюминия, или же расположены непосредственно на поверхности скола катализатора. Как видно из рисунка 4 (a) и локального элементного состава (c) спектра 23, никель вкраплен в основную матрицу и расположен на границах пор. Такое распределение никеля позволяет повысить активность катализатора вследствие непосредственного взаимодействия катализируемой жидкостью в порах катализатора.

Таблица 2: Локальный элементный состав внутренней поверхности катализатора на различных участках образца.

Элемент	Спектр 19		Спектр 23		Спектр 24	
	Вес.%	Сигма	Вес.%	Сигма	Вес.%	Сигма
Al	47.40	0.56	7.14	0.27	43.92	1.03
O	42.20	0.57	5.55	0.27	35.11	
Ni	10.40	0.69	87.31	0.39	20.97	1.38
Сумма:	100.00		100.00		100.00	

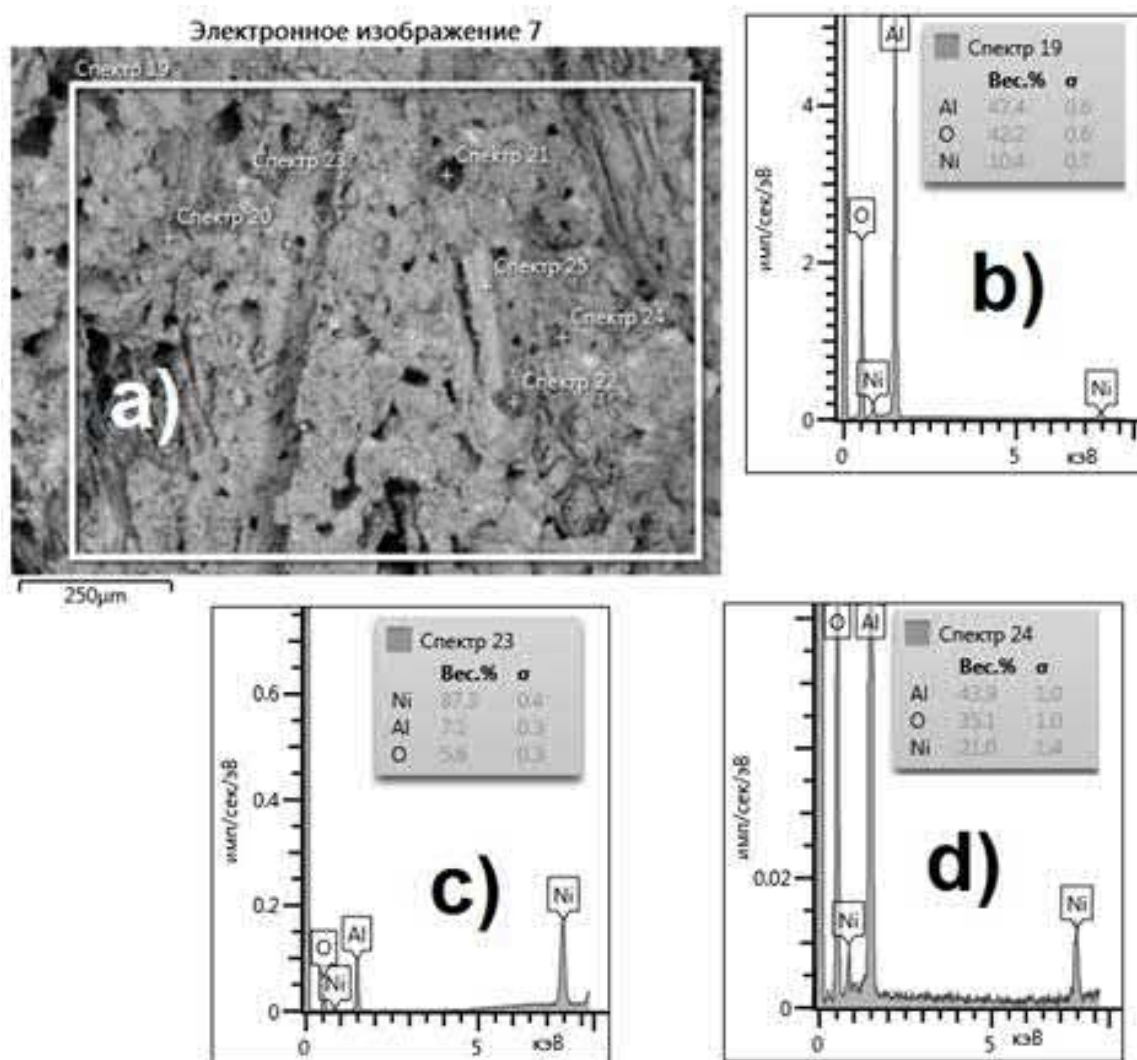


Рис.4 Изображение СЭМ (а) и локальные участки (b), (c) и (d) элементного состава внутренней поверхности катализатора на различных участках (спектр 19 интегрированный участок).

Теперь рассмотрим непосредственно микроструктуру и характеристики промотора (никеля) в исследуемом объекте. Поскольку носитель тоже обладает каталитическим действием, он имеет важное значение, как и нанесенные в него металлы. Поэтому в качестве активного компонента катализатора для конверсии метана используется соединение оксида алюминия с добавлением второго активного компонента (промотора) из благородного или переходного металла. Наши исследования показали, что в качестве промотирующего действия являются элементы из группы переходных металлов никель и цинк. Рассмотрим морфологию и распределение промотора. Для изучения морфологии был выбран участок поперечного скола. На рисунке 5 (а) представлена микроструктура внутреннего скола катализатора, увеличенного в масштабе 20 мкм в котором явно изображена частица никеля. В данном рисунке на поверхности алюминия оксида изображены вкрапления микрочастиц металла (белые пятна на сером фоне). Увеличенный масштаб до 20 мкм, показал, что частицы никеля имеют овальную форму или в форме круглых частиц (указанно стрелкой) рисунок 5 (а). Как видно из рисунка, на поверхность технологически смешанного и термически обработанного носителя из оксида алюминия внедрены зерна никеля размеры которых варьируются в пределах от 1 до 10 мкм (стрелкой указаны зерно никеля). Для подтверждения нашего предположения на поверхности отдельного участка была выбрана область с отдельным зерном металла в режиме детектирования отраженными (обратно-рассеянными) электронами (NTS BSD). Спектр локального элементного состава (рисунок 5 (b)) образца показывает данное зерно является никелем, элементный состав которого составляет 91,7 Вес%.

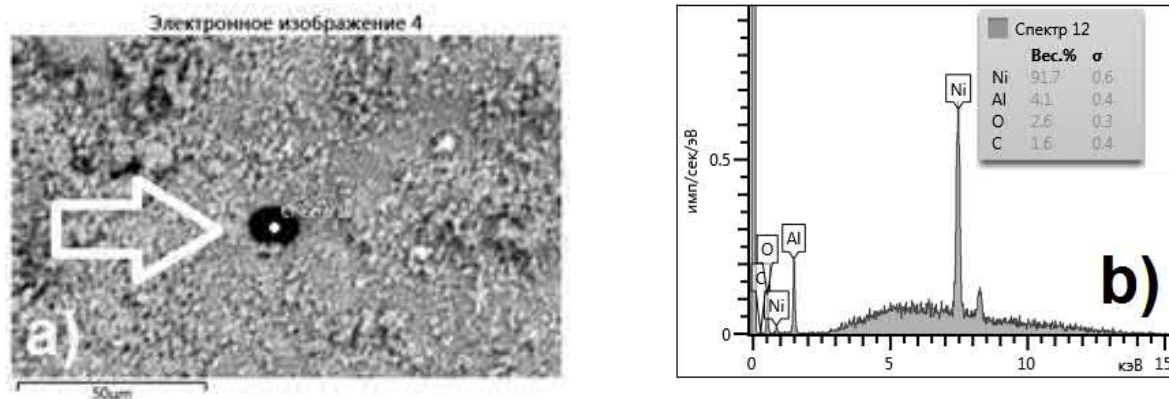


Рис.5 Изображение СЭМ (а) и локальный элементный состав (б) внутренней поверхности катализатора с отдельной микрочастицей никеля.

4. Заключение

Таким образом, была изучена морфологию внешней поверхности и внутреннего скола катализаторов. А также проведен анализ элементного состава как на поверхности, так и в объеме катализатора. Исследована микроструктура и элементный состав никеля в образце. Показано, что поверхность технологически смешанного и термически обработанного носителя из оксида алюминия внедрены зерна никеля размеры которых варьируются в пределах от 1 до 10 мкм. Планируется провести комплексный сравнительный анализ исходных и отработанных катализаторов в целях выявления возможности их восстановления. Результаты исследования выполнялись в рамках работы О.М. Турсункулова. Авторы выражают благодарность Д. К.Усербаевой за предоставления образцов катализаторов. Данная работа выполнена в рамках Проекта прикладных исследований ПЗ-2017092438 финансируемого Министерством инновационного развития Республики Узбекистан и проекта ОТ-Ф2-39 при поддержке Государственных научно-технических программ Республики Узбекистан.

Список литературы

- Joseph I. Goldstein, Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer, 2003. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, third edition Kluwer Academic. Plenum Publishers, New York, 689 p.
- Patrick Echlin, 2009. Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Cambridge Analytical Microscopy. UK, Springer, 330 p.
- Spivey James J., 1987. Complete catalytic oxidation of volatile organics Industrial & Engineering Chemistry Research. **26**, 2165-2180.
- Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В., 1999. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе - М.: «Химия», 648 с.
- Колесников И.М., 2004. Катализ и производство катализаторов – М.: Техника, 400 с.
- Крылов О.В., 2004. Гетерогенный катализ: учеб. пособие для вузов. –М.: Академкнига, 679 с.
- Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е., 1989. Технология катализаторов; под ред. проф. И.П. Мухленова. – Л.: Химия. – 272 с.
- Сеттерфилд Ч., 1984. Практический курс гетерогенного катализа. Перевод с англ. М. «Мир». 507 с.

ANISOTROPIC PROPERTIES OF ANTIFERROMAGNETIC MATERIALS AT LOW TEMPERATURES

A. Khudoyberdiev, A. Rakhimov

*Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Tashkent, Ulugbek settlement, 100214, Uzbekistan*

We studied the modification of physical observables due to anisotropies in the framework of our Mean field based approach proposed previously. We have shown that, in contrast to exchange anisotropy (EA) interaction, the Dzyaloshinsky-Moriya (DM) interaction modifies the physics dramatically.

The whole density of triplons ρ and the density of condensed triplons ρ_0 , defines the $M_{//}$ and M_{\perp} magnetizations per Copper (Cu) atom respectively, $M_{//} \sim \rho$ and $M_{\perp} \sim \sqrt{\rho_0}$.

By using the experimental data on the magnetization of the compound $TlCuCl_3$, we have found optimal values for the strengths of EA and DM interactions [1]. The result for $H//b$ is as follows, $g=2,06$; $U = 367$ K, $\gamma=0,05$ K (EA parameter) and $\gamma' = 0:0201$ K (DM parameter). The magnetizations $M_{//}$ and M_{\perp} corresponding to this set of parameters are depicted in Figs. 1 (a) and (b), respectively. It is seen that the inclusion of DM anisotropy gives a good description of the staggered magnetization especially at higher temperatures (see, inset of Fig.1 (b)). Moreover, taking into account the anomalous density leads to a better description of $M_{//}$ e.g. at low temperatures, compared with the Sirker's approximation [4], where anomalous density has been neglected.

We conclude that to describe existing experimental data on magnetization of spin gapped quantum magnets with anisotropies, one has to extend this approach, by choosing the vector of DM anisotropy appropriately [2]. Inclusion of EA and DM anisotropies improves the description of both magnetization data, even predict M_{\perp} , which is remaining at $T > T_c$.

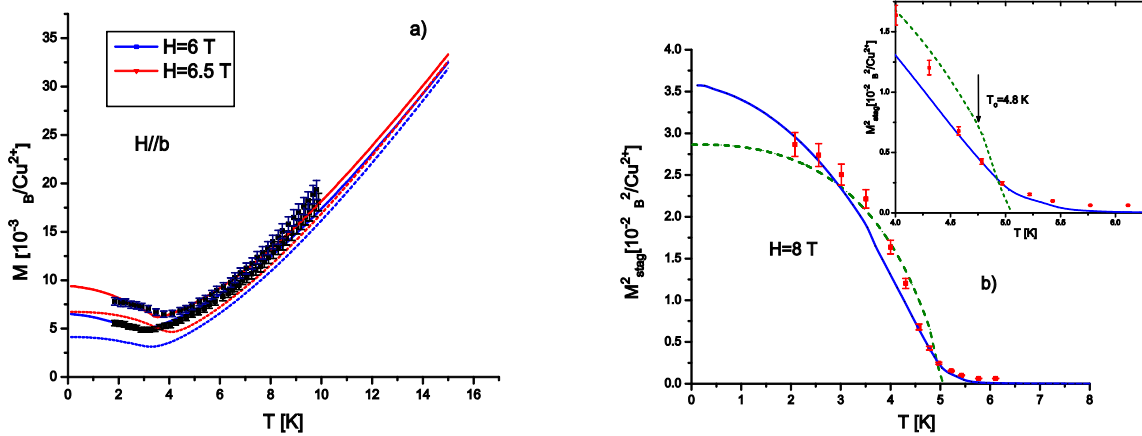


Fig. 1: Total (a) and staggered (b) magnetizations for $TlCuCl_3$, $H // b$. Solid and dashed lines correspond to present approximation and approximation by Sirker [4], respectively. Experimental data are taken from [3]. The optimized anisotropic parameters are $\gamma=0.05$ K, $\gamma'=0.0201$ K and $U=367$ K.

References

1. Rakhimov A., Khudoyberdiev A. and Tanatar B., arXiv: 1909.13641 (Submitted on 30 Sep 2019).
2. Rakhimov A., Khudoyberdiev A., Rani L., and Tanatar B., arXiv:1909.00281 (Submitted on 31 Aug 2019).
3. Dell'Amore R. and Schilling A., Kramer K. Phys. Rev. B. 2008, 78 224403.
4. Sirker J., Weisse A., and Sushkov O. P., Phys J. Soc. Jpn. Vol. 2005, 74 129-134.

ОСОБЕННОСТИ УПРУГОЙ АНИЗОТРОПИИ КРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА И ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

Ф.Р. Ахмеджанов¹, З.Т. Азаматов², Ф.Д. Маматджанов², У.Ш. Абдирахмонов¹

¹Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз
Ташкент, 100125, Узбекистан

²Научно-исследовательский институт физики полупроводников и микроэлектроники при НУУ
Ташкент, 100057, Узбекистан

Аннотация

Определены скорость и коэффициент затухания акустических волн с частотами 30-420 МГц в кубических кристаллах арсенида и фосфида галлия вдоль кристаллографических осей [100] и [110]. На основе экспериментальных данных впервые одновременно определены параметры упругой анизотропии этих кристаллов, как по действительным, так и по мнимым упругим модулям. Показано, что предлагаемый подход полезен для предсказания общего характера анизотропии затухания акустических волн в кристаллах кубической симметрии.

Ключевые слова: кристаллы, арсенид галлия, фосфид галлия, акустические волны, коэффициент затухания, параметры упругой анизотропии.

1. Введение

Кубические кристаллы арсенида и фосфида галлия обладают высоким коэффициентом акустооптического качества (Справочник, 1982) и широко используются в качестве рабочих сред в акустооптических приборах видимого (GaP) и инфракрасного диапазона (GaAs). Для улучшения характеристик этих приборов, в частности акустооптических дефлекторов и модуляторов, необходимо знание анизотропии скорости и затухания акустических волн. Согласно работе (Кулеев и Кулеев, 2007) все кубические кристаллы могут быть разделены на кристаллы с положительной или отрицательной анизотропией упругих модулей второго порядка. В зависимости от типа анизотропии качественно разделяется ориентационная зависимость скорости и коэффициента затухания в кубических кристаллах. С этой целью в настоящей работе были исследованы упругие свойства и определены параметры упругой анизотропии этих кристаллов, как по действительным, так и по мнимым упругим модулям.

2. Экспериментальные методы

Измерения скорости и затухания продольных и поперечных акустических волн проводились в диапазоне частот 30–420 МГц. Исследованные образцы имели форму параллелепипеда, ориентированные длинной стороной вдоль кристаллографических направлений [100], [110] с точностью до 1°. Размеры образцов вдоль ориентированной стороны составляли в среднем 1 см. Все грани образцов обрабатывались с помощью механической шлифовки и полировки по 14 классу точности.

Для возбуждения высокочастотных продольных и поперечных волн акустических волн использовались пьезоэлектрические преобразователи из кварца X- или Y- среза, соответственно. Измерения проводились на ультразвуковой установке в импульсном режиме. Скорость акустических волн V определялась либо импульсным интерференционным методом с точностью 0.01% (Труэлл и др., 1972, Дьелесан и Руайе, 1982), либо с помощью генератора задержки, позволяющего измерять интервалы времени между упругими импульсами $t_{\text{зад}}$ с точностью 0.01 мкс:

$$V = \frac{2L}{t_{\text{зад}}}, \quad (1)$$

где L – длина исследуемого образца.

Измерялись также амплитуды упругих импульсов и промежутки времени между ними. Коэффициент затухания акустической волны рассчитывался по формуле (Кулеев и Кулеев, 2007):

$$\alpha = \frac{20 \lg \left(\frac{A_1}{A_2} \right)}{2L}, \quad (2)$$

Точность определения скорости и коэффициента затухания акустической волны акустооптическим методом составляла примерно 0.2 и 5%, соответственно.

На основе измеренных значений скорости V и затухания α акустических волн вдоль особых кристаллографических направлений [100] и [110] и справочных данных из (Справочник, 1982, Дьелесан и Руайе, 1982) были определены все независимые действительные и мнимые компоненты комплексного тензора упругих постоянных кристаллов арсенида галлия и фосфида галлия:

$$c_{ijkl} = c'_{ijkl} + c''_{ijkl}. \quad (3)$$

Затухание вдоль любого направления определялось по формулам (Ахмеджанов и др., 1980, Wenhua and Wenwu, 2002):

$$\alpha = \frac{1}{2} \omega \frac{c''_{\text{эфф}}}{\rho V^2}, \quad (4)$$

$$c''_{\text{эфф}} = c''_{ijkl} K_j K_l \gamma_i \gamma_k, \quad (5)$$

где ρ - плотность, ω - круговая частота акустической волны, k_j и γ_i - направляющие косинусы волнового вектора и вектора смещений. Необходимые соотношения для всех независимых компонент приведены в таблице 1, в которой выражения для упругих модулей приведены в матричной записи и являются одинаковыми для действительных и мнимых компонент комплексного тензора упругих.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Измеренные значения скорости и затухания акустических волн вдоль кристаллографических направлений <100> и <110> приведены в таблице 1. В ней q и γ - соответственно волновой вектор и поляризация акустической волны. Экспериментальные значения коэффициента затухания акустических волн экстраполированы на частоту 1 ГГц по квадратичному закону (Труэлл и др., 1972). На основе полученных значений были определены все независимые действительные и мнимые компоненты комплексного тензора упругих постоянных этих кристаллов с учетом справочных данных по диэлектрическим и пьезоэлектрическим коэффициентам (Справочник, 1982).

Таблица 1. Скорость распространения и коэффициент затухания акустических волн в кристаллах GaP и GaAs ($\nu=1$ ГГц, $T = 293$ К).

q	γ	Выражение $C_{\text{эфф}}$	GaP		GaAs	
			$V, 10^3 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$	$\alpha, \text{ дБ}\cdot\text{мкс}^{-1}$	$V, 10^3 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$	$\alpha, \text{ дБ}\cdot\text{мкс}^{-1}$
[100]	[100]	c_{11}	5.82	6.25	4.73	10.25
	[001]	c_{44}	4.10	2.51	3.35	2.14
[110]	[110]	$\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2}$	6.43	3.85	5.24	8.65
	[1-10]	$\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$	3.04	2.85	2.48	2.55

Как и все кристаллы кубической симметрии, кристаллы фосфида и арсенида галлия имеют три независимых действительных упругих модуля c'_{11} , c'_{44} , c'_{12} и три независимых мнимых упругих модуля c''_{11} , c''_{44} , c''_{12} , которые определяются из данных по скорости и затуханию акустических волн вдоль осей симметрии (Akhmedzhanov и др., 2020, Сиротин и Шаскольская, 1979). Так, например, используя значения скорости и затухания продольных (V_L, α_L) и поперечных (V_S, α_S) волн вдоль направления <100>, можно определить действительные и мнимые константы c'_{11} , c''_{11} , c'_{44} и c''_{44} , которые являются эффективными упругими модулями для этого направления.

Используя экспериментальные данные, были рассчитаны параметры упругой анизотропии: как по действительным упругим модулям $\Delta c'$, так и по мнимым упругим модулям $\Delta c''$ (Akhmedzhanov и др., 2020):

$$\Delta c' = c'_{12} + 2c'_{44} - c'_{11} \quad (6)$$

$$\Delta c'' = c''_{12} + 2c''_{44} - c''_{11} \quad (7)$$

Полученные результаты показали, что и действительный, и мнимый параметры упругой анизотропии в кристаллах арсенида и фосфида галлия имеют положительный знак.

При положительном параметре анизотропии скорость и затухание продольных волн оказываются максимальными в направлении [111] и минимальными в направлении [100]. В то же время скорость и затухание поперечных акустических волн оказываются максимальными в направлении [100] и минимальными в направлении [110]. Было установлено, что коэффициенты затухания акустических волн, определенные через параметр анизотропии $\Delta c''$, хорошо совпадают с экспериментальными значениями затухания.

Значения параметра анизотропии по действительным упругим модулям оказались примерно одинаковыми и равными $\Delta c' = 5.4 \cdot 10^{10}$ Н/м² для кристаллов GaAs и $\Delta c' = 6.32 \cdot 10^{10}$ Н/м² для кристаллов GaP. Значения параметра анизотропии по мнимым упругим модулям оказались также близкими по величине и равными $\Delta c'' = 0.65 \cdot 10^7$ Н/м² для кристаллов GaAs и $\Delta c'' = 0.98 \cdot 10^7$ Н/м² для кристаллов GaP.

4. Заключение

Результаты исследования показали хорошее совпадение экспериментальных значений коэффициента затухания акустических волн вдоль особых направлений [100] и [110] с рассчитанными значениями через эффективные мнимые упругие константы, несмотря на относительно большую погрешность определения коэффициента затухания, и соответственно мнимого параметра упругости. Такой подход позволит описывать анизотропию скорости распространения и коэффициента затухания акустических волн в кубических кристаллах любой симметрии и выбирать наиболее оптимальные срезы кристаллов при разработке акустооптических дефлекторов и модуляторов света.

Для установления обобщающих закономерностей для всего класса кубических кристаллов необходимо провести аналогичные исследования в кубических кристаллах с отрицательным параметром анизотропии упругих свойств. Полученные результаты могут быть полезны для предсказания общего характера анизотропии затухания акустических волн кубических кристаллах.

Список литературы

- Akhmedzhanov F.R., Mirzaev S.Z., Saidvaliev U.A., 2020. Parameters of Elastic Anisotropy in Bismuth Silicate Crystals. *Ferroelectrics*. **556**, 01, 23–28.
- Wenhua Jiang and Wenwu Cao, 2002. High-frequency dispersion of ultrasonic velocity and attenuation of single crystal $0.72 \text{ Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.28 \text{ PbTiO}_3$ with engineered domain structures. *Appl. Phys. Lett.* **80**: P. 2466-2468.
- Ахмеджанов Ф.Р., Леманов В.В., Насыров А.Н., 1980. Поверхности акустического затухания в кристаллах. *Письма в ЖТФ*. **6**, 10, 589–592.
- Дьелесан Э.Д., Руайе Д., 1982. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов. М.: Наука.
- Кулеев, И.Г., Кулеев И.И., 2007. Упругие волны в кубических кристаллах с положительной и отрицательной анизотропией упругих модулей второго порядка. *ФТТ*. **49**, 3, 422-429.
- Сиротин Ю.Г., Шаскольская М.П., 1979. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 680 с.
- Справочник, 1982. Акустические кристаллы. Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука.
- Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б., 1972. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир.

MAGIC NUMBERS OF SILICON FULLERENES

S. Usmanova¹, A. Mukhtarov², M. Mavlonqulova², D. Berdiqulova², H. Akbarov¹

¹*National University of Uzbekistan*

Tashkent, Uzbekistan 100174, e-mail: usmanova-sayyora@mail.ru

²*Almalyk branch of NITU MISIS*

Tashkent, Uzbekistan 110100, e-mail: amukhtarov@gmail.com

Annotation

An attempt to explain why some silicon fullerenes are more stable than others, and also what is the reason for the difference between the magic numbers of silicon and carbon fullerenes, was made. Spatial structure and stable states of silicon fullerenes have been studied by ab-initio quantum chemical simulation using density functional method.

Keywords: quantum chemical simulation, silicon fullerenes, spatial structure, magic number

1. Introduction

The discovery of carbon fullerenes led to an intensive search and study of fullerene-like nanoparticles of other elements and inorganic compounds. Silicon, the element closest in properties to carbon, became the first contender in this race. However, it was revealed that silicon fullerenes cannot maintain perfect cage structures like carbon fullerenes. Density-functional theory calculations have shown that even with encapsulated species, nearly all endohedral silicon fullerenes exhibit highly puckered cage structures in comparison with their carbon analogs. Particularly, fullerene and nanotube structures of silicon can be stabilized by metal encapsulation or by hydrogen capping [1-3]. In the frame of MINDO/3 approximation, taking into account the interatomic interactions by the Monte Carlo method, the structures of fullerenes Si_n and Si_nH_n with sizes $20 < n < 60$ were optimized and the stability of the hollow silicon clusters consisting more than 36 atoms and the binding energy growth with an increase in their size was shown. At the same time, theoretical and experimental studies have shown that hollow silicon nanoparticles, with a magic number of atoms, as in carbon fullerenes, for example, Si_{60} , will be unstable. Thus, silicon fullerenes have different magic numbers than carbon ones [4]. It was also predicted that wires 3–7 nm in diameter and at least 100 nm in length have an atomic configuration based on Si_{24} like fullerene for nanowires [5]. Silicon fullerene containing five silicon atoms inside leads to the formation of a corona surrounded by π -bonds with fullerene. This model lacks any dangling bond and gives unique structures for Si_{33} , Si_{39} and Si_{45} clusters with very low reactivity [6]. It was shown by computational experiment that Si_{60} fullerene molecules polymerize to form silicon nanowires [7]. They performed density-functional theory optimization of low-energy geometric structures of silicon clusters Si_{39} , Si_{40} , Si_{50} , Si_{60} , Si_{70} , and Si_{80} [8]. Despite a big number of research, some fundamental questions, such as why some forms of silicon fullerenes are more stable than others and what is the reason for the differences in the magic numbers of silicon and carbon fullerenes, remain open to this day. In this paper we will try to provide answers to these questions.

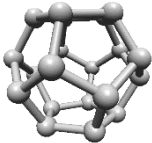
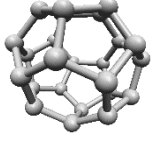
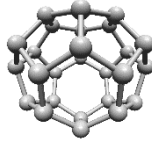
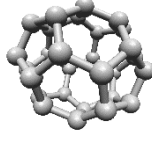
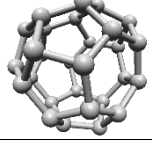
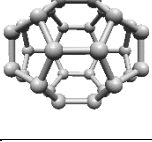

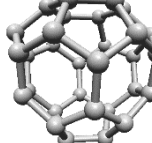
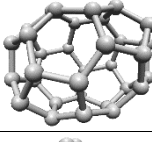
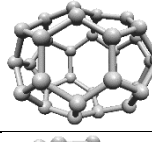
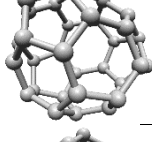
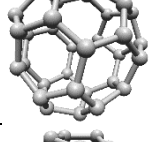
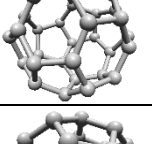
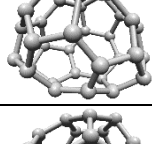
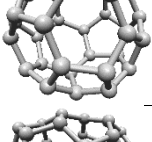
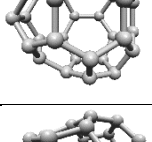
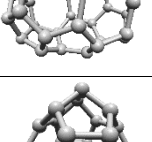
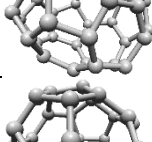
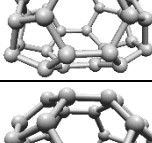
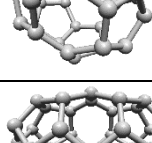
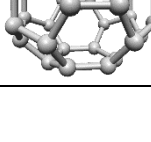
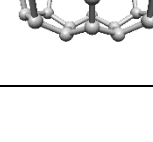
2. Results

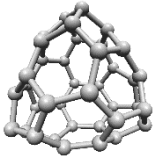
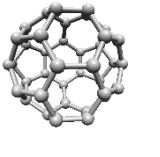
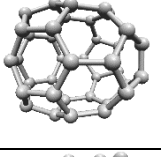
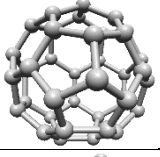
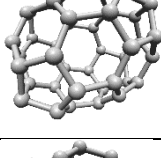
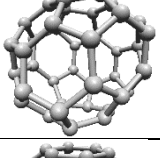
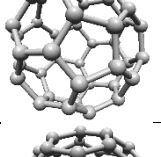
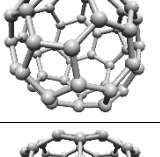
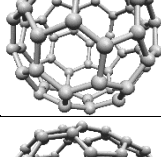
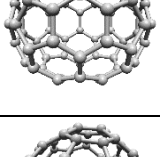
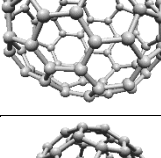
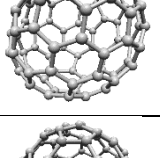
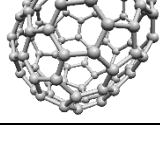
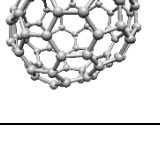
In this work, we study the stable forms of silicon fullerenes using the local density functional method with the Becke-Perdue exchange correlation potential in the basis of valence double zeta with polarization functions [9]. Geometry optimization was carried out keeping the model symmetry. The Fullerene Library by M. Yoshida is freely downloaded from his web page at <http://www.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/Fuller.html>. In Table 1 forms and binding energies of considered 36 fullerentype silicon clusters consisting from 20 to 100 atoms are given.

The stability of the structure of carbon fullerenes is explained by the rule of isolated pentagons, according to which pentagons should not touch each other. Thus, in a stable fullerene, any pentagon should be adjacent only to hexagons. C_{60} and C_{70} fullerenes satisfy these conditions. Carbon fullerenes with less than 60 atoms turned out to be unstable. Even the topologically smallest molecule of the possible fullerene C_{20} , consisting only of pentagons, is not stable. Further, the Pentagon rule has been applied to the silicon fullerenes.

Schlegel diagrams [10] for the silicon fullerenes have been constructed to compute an area of the fullerenes. Further the stability of the fullerene-like silicon was explained by the area of the cluster. The magic numbers of the hollow clusters correlated with numbers of the unpaired electrons which form π -bonds. The difference on the character of π -bonds for silicon and carbon leads to a various magic numbers of atoms.

Table 1: Shapes and binding energies of silicon fullerenes

№	Quantity of atoms	Shape	E_{bind} , eV	№	Quantity of atoms	Shape	E_{bind} , eV
1	20ih		4.91	2	24-6		4.88
3	26d3h		4.75	4	28d2		4.74
5	28td		4.55	6	30-1		4.77
7	30-2		4.77	8	30-3		4.77
9	32-2		4.77	10	32-3		4.77
11	32-4		4.78	12	32-5		4.74
13	32-6		4.80	14	34-4		4.80
15	34-5		4.75	16	34-6		4.79
17	36-2		4.78	18	36-6		4.77
19	36-13		4.80	20	36-14		4.83
21	36-15		4.83	22	38-2		4.78

23	38-9		4.79	24	38-12		4.78
25	38-15		4.80	26	38-16		4.81
27	40-32		4.81	28	40-38		4.82
29	40-39		4.83	30	50-271		4.89
31	60		4.93	32	70-5		4.91
33	80-2		4.83	34	90-46		4.86
35	100-445		4.87	36	100-449		4.88

Reference

1. Kumar V., 2007. Nanosilicon. Elsevier, Oxford, p.368.
2. Gao Yi and Zeng X. C., 2005. M4@Si28 „M=Al,Ga...: Metal-encapsulated tetrahedral silicon fullerene. The journal of Chemical Physics, 123, 204325-4.
3. Galashev A.Y., 2008. Termicheskaya neustoychivost' fullerenov kremniya, stabiliziruyemykh vodorodom. Komp'yuternyy eksperiment. Fizika i tekhnika poluprovodnikov (Russian Journal of Physics and Technics of Semiconductors), 42, 5, 611-617.
4. Ischenko A. A., Fetisov G. V., Aslanov L. A., 2014. Nanosilicon Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 706.
5. Marsen B., Sattler R., 1999. Phys Rev B 60, 11593.
6. Pan, Jun, and Mushti V. Ramakrishna, 1994. Magic Numbers of Silicon Clusters. Physical Review B 50, 20, 15431–15434.
7. Sheka Y.F., Nikitina Y.A., Zayets V.A., Ginzburg I.Y., 2001. Fullerenovaya model' kremniyevykh nanovolokon. Pis'ma v ZHETF (Russian Letters to JETP), 74, 3, 195-199.
8. Soohaeng Yoo, N. Shao, and X. C. Zeng, 2008. Structures and relative stability of medium- and large-sized silicon clusters. VI. Fullerene cage motifs for low-lying clusters Si39, Si40, Si50, Si60, Si70, and Si80. The journal of Chemical Physics 128, 104316-9.
9. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0, Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2018, 8, e1327.
10. Plestenjak B. An algorithm for drawing Schlegel diagrams. Available at: <http://www-lp.fmf.uni-lj.si/plestenjak/Papers/NICEGR.pdf> 1996, 1–10. Accessed July 1, 2014).

UNCONVENTIONAL ISOTOPE EFFECTS ON THE SUPERCONDUCTING CRITICAL TEMPERATURE IN BOSONIC CUPRATE SUPERCONDUCTORS

Sh. Malikov, D.S. Djumanov, Sh.S. Djumanov

Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Tashkent, Ulugbek settlement, 100214, Uzbekistan

Unlike conventional superconductors, the doped high- T_c copper oxides (cuprates) exhibit many unusual superconducting properties [1-8]. Understanding the novel superconducting state and properties of these high- T_c materials remains one of the main unsolved issues in condensed matter physics. Despite more three decades of intensive research, there is still no consensus on the origins of their high- T_c superconductivity and other unusual superconducting properties. The distinctive superconducting properties of underdoped to overdoped cuprates, especially a λ -like superconducting transition at the characteristic critical temperature T_c and the peculiar isotope effects on T_c , have been particularly puzzling. One of the long-standing problems is the anomalous isotope effect on T_c in these high- T_c materials [9]. In the case of conventional superconductors, the important role of the electron-phonon interaction in the low- T_c superconductivity was established by the isotope effect on T_c [10, 11]. It is natural to believe that isotope effect on T_c in doped cuprates should be also a keystone in the identification of the underlying mechanisms of high- T_c superconductivity. Early experimental observations on high- T_c cuprate superconductors revealed strongly suppressed, [12, 13] nearly vanishing [14-19] and even small negative [20, 21] oxygen isotope effects on T_c , compared to the BCS prediction, $T_c \sim M^{-\alpha}$ (where M is the isotopic mass of the atoms in the conventional superconductors, α is the isotope coefficient) with $\alpha = +0.5$. It was also found [22, 23] that the measured oxygen isotope effect on T_c in underdoped cuprates is larger than the BCS value. However, it is inconclusive whether this result is of intrinsic nature or an artifact of multi-phase sample inhomogeneity (see also Ref. [24]), or is due to a broad superconducting transition in the sample, which makes it difficult to define T_c reliably. The suppressed and very small isotope effects on T_c led many to conclude that the electron-phonon coupling might not be important in causing high- T_c cuprate superconductivity. Thus, the ubiquitous electron-phonon interactions in high- T_c cuprates (see Refs. [7, 9, 20, 25] for a review) have been long regarded as less essential in contrast to the magnetic interactions [26]. Further, the BCS-like expression for T_c , which can be applicable when the Cooper pairs are in the fermionic limit just like in ordinary metals, is often used to determine the isotope effect on T_c in these unconventional superconductors where, however, the Cooper pairs might be in the bosonic limit [8]. Actually, there is now ample experimental evidence that polarons are relevant charge carriers in doped cuprates where the electron-phonon interaction is strong enough and unconventional [7, 27-29]. In this fundamentally different physical situation, the validity of the BCS-like theory of Fermi-liquid superconductivity is obscure, since the superconducting transition in high- T_c cuprates [4] closely resembles the λ -like superfluid transition in liquid ^4He . Here, we encounter a novel superconducting state of matter, which might be a superfluid Bose-liquid of bosonic Cooper pairs. In high- T_c cuprate superconductors, the anomalous isotope effect on T_c has not been well understood and remains obscure though there are many possible explanations for its origin [6, 7, 9, 20, 24, 30, 31]. There are key differences between the superconducting mechanisms of the bosonic and fermionic Cooper pairs in doped cuprates, where the underlying mechanisms of high- T_c superconductivity and the peculiar isotope effects on T_c depend on the bosonic or fermionic nature of Cooper pairs. So, it is not yet established which superconducting mechanisms give rise to the isotope effect on T_c in high- T_c cuprates. It has become increasingly likely that high- T_c cuprate superconductivity and anomalous isotope effects on T_c cannot be understood within the different BCS-like theory of Fermi-liquid superconductivity. One possibility is therefore that the high- T_c cuprates should be considered as the bosonic (non-BCS-type) superconductors, where the isotope effects on T_c can be small positive or negative even the boson-phonon coupling mechanism is the dominant attractive interaction.

In this work, we address the above challenging issues of the isotope effects on the superconducting critical temperature T_c in unconventional cuprate superconductors by considering these materials as the bosonic superconductors, polaronic nature of charge carriers, precursor Cooper pairing of polaronic carriers resulting in the formation of bosonic Cooper pairs above T_c and subsequent condensation of a minority of such Cooper pairs into a superfluid Bose-liquid state at T_c . The theory of Bose-liquid superconductivity and the expression for the superfluid condensation temperature T_c obtained in the intermediate interboson coupling regime are used to calculate the superconducting transition temperature T_c of a three-dimensional Bose gas of Cooper pairs, oxygen isotope shifts ΔT_c^O and isotope coefficients $\Delta \alpha_{T_c}^O$ in various high- T_c

cuprates. The theory predicts strongly suppressed and very weak oxygen isotope effects on T_c in bosonic high- T_c cuprate superconductors in full accordance with many experimental findings. The suppressions of the oxygen isotope effects on T_c in various high- T_c cuprates are factors of 5-20 compared to the BCS value. The calculated results for T_c , oxygen isotope shifts ΔT_c^O and isotope coefficients $\Delta\alpha_{T_c}^O$ in different classes of high- T_c cuprates are in good quantitative agreement with the well-established experimental data and resolve discrepancies between differently performed experiments on isotope effects in these high- T_c materials.

References

1. Brandov B.H., Int. J. Mod. Phys. B8, 3859 (1994)
2. Tsue C.C., Kirtley J.R. Rev. Mod. Phys. 72, 969 (2000)
3. Tallon J.L., Loram J.W. Physica C349, 53 (2001)
4. Matsuzaki T., Ido M., Momono N., Dipasupil R.M., Nagata T., Sakai A., Oda M., J. Phys. Chem. Solids 62, 29 (2001)
5. Zhao G.-M., Keller H., Conder K. J. Phys.: Condens. Matter 13, R569 (2001)
6. Lee P.A., Nagaosa N., Wen X.-G. Rev. Mod. Phys. 78, 17 (2006)
7. Kresin V.Z., Wolf S.A. Rev. Mod. Phys. 81, 481 (2009)
8. Dzhumanov S., Karimboev E.X., Djumanov Sh.S. Phys. Lett, A380, 2173 (2016)
9. Takahashi T. Physica C 460-462, 198 (2007)
10. Maxwell E. Phys. Rev, 78, 477 (1950)
11. Reynolds A., Serin B., Wright W.H., Nesbitt L.B. Phys. Rev. 78, 487 (1950)
12. Batlogg B. et. al., Phys. Rev. Lett. 59, 912 (1987)
13. Faltes T.A. et. al. Phys. Rev. Lett. 59, 915 (1987)
14. Batlogg B. et. al., Phys. Rev. Lett. 58, 2333 (1987)
15. Leary K.L. et. al., Phys. Rev. Lett. 59, 1236 (1987)
16. Katayama -Yoshida H. et. al., Physica C 156, 481 (1988)
17. Zech D. et. al., Nature 371,681 (1994)
18. Williams G.V.M. et. al. Phys. Rev. Lett. 80, 377 (1998)
19. Raffa F. et. al. Phys. Rev. Lett. 81, 5912 (1998)
20. Bornemann H.J., Morris D.E., Liu H.B. Physica C182, 132 (1991)
21. Nickel J.H., Morris D.E. J. WIII. Ager, Phys. Rev. Lett. 70, 81 (1993)
22. Crawford M.K. et. al., Phys. Rev. B41, 282 (1990)
23. Ronay M., Frisch M.A., McGuire T.R. Phys. Rev. B45, 355 (1992)
24. Müller M.A., Phys Z. B-Condensed Matter 80, 193 (1990)
25. Lanzara A. et. al. Nature 412, 510 (2001)
26. Anderson P.W. Fiz. Nizh. Temp. 32, 381 (2006)
27. Zhao G.-M., Hunt M.B., Keller H., Müller K.A. Nature 385, 236 (1997)
28. Kastner M.A., Bigeneau R.J., Shirane G., Endoh Y. Rev. Mod. Phys. 70, 897 (1998)
29. Alexandrov A.S., Zhao G.M. New J. Phys. 14, 013046 (2012)
30. Eremin I. et. al., Phys. Rev. B56, 11305 (1997)
31. Zeyher R., Greco A. Phys. Rev. B80, 064519 (2009)

СТАБИЛЬНЫЕ И НЕСТАБИЛЬНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ, НАВЕДЕННЫЕ ОБЛУЧЕНИЕМ 4 МэВ ЭЛЕКТРОНАМИ

Э.М. Ибрагимова, М.А. Муссаева, Ш.Г. Саттарова

Институт Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан
Ташкент, 100214, Узбекистан, e-mail: ibragimova@inp.uz, mussaeva@inp.uz

Центр Передовых Технологий Министерства Инновационного Развития Республики Узбекистан
Ташкент, 100174, Узбекистан, ibragimova@inp.uz

Аннотация

Исследовано формирование локализованного заряда при облучении бесцветного щелочносиликатного стекла электронами на ускорителе на воздухе (при комнатной температуре, средняя энергия 4 МэВ, плотность тока пучка 100 нА/см², импульс тока 4.5 мкс, поток 0.625·10¹² эл/см²·с, интегральный флюенс от 10¹⁵ до 10¹⁷ эл/см²) и в воде (при 50°С и 100°С, энергия 8.5 МэВ, плотность тока пучка ~ 10⁶ А/см² флуенсом ~10¹⁶ см²). Облучением наводится стабильная коричневая окраска стекла. В спектрах поглощения обнаружен зависящий от накопленной дозы красный сдвиг края поглощения от 355 до 515 нм, что характеризует квантовый конфайнмент при образовании наночастиц на интерфейсах матрица стекла – металл-оксидная наночастица, обнаруженная рентгеноструктурным анализом.

Ключевые слова: щелочно-силикатные стекла, облучение электронами, спектры поглощения, центры окраски, наночастицы металл-оксида.

1. Введение

Согласно экспертным оценкам, несмотря на постоянно развивающуюся современную технологическую базу, темпы развития микроэлектроники за счёт миниатюризации полупроводниковых микрокомпонент и слоев электроизоляции будут сохранены в течение нескольких десятков лет (Wong, 2005).

Щелочно-силикатные стекла являются наиболее широко распространенными материалами для окон, упаковки, оптических фильтров, а чистые силикатные стекла используются в качестве радиационно-стойкого материала в солнечных батареях и в системах диагностики термоядерной плазмы. При облучении стекол пучком ускоренных электронов происходят физические явления, представляющие как научный, так и прикладной интерес: пространственный заряд запасается в электронных и дырочных ловушках на дефектах разной размерности, происходит быстрая и медленная релаксация сетки стекла. В работе (Брунов и др., 2014) показано, что при воздействии электронного пучка с энергией электронов $E > 10$ кэВ и дозе электронного облучения $Q \geq 20$ мкКл/см² на силикатные стекла с пленкой серебра толщиной 80–100 нм происходит частичное или полное растворение пленки серебра в стекле, т.е. этой энергии достаточно для диффузии серебра в приповерхностном слое. Большую роль в поверхностном плазмонном резонансе (ППР) играет геометрия и размер наночастиц. Например, частицы серебра и меди с размерами от 5 до 100 нм изменяют цвет от розового до бурого с максимум коэффициента поглощения при ~ 550 нм. Согласно теории Ми, с увеличением размера частиц пик ППР смещается в длинноволновую область спектра, а при удлиненной форме появляются два пика (Uchida K и др., 1994).

В работе (Суздаевич, 2016) экспериментально исследовано влияние облучения 40 кэВ электронами в вакуумной камере при давлении 10⁻⁴ Па, флуенсами 10¹⁵–2·10¹⁶ см⁻² на коэффициент пропускания оптического стекла КУ-1. Предложена модель, описывающая радиационно-стимулированное увеличение оптической плотности стекла в коротковолновой области в результате генерации в стекле центров окраски и его деструкцией при электростатических разрядах, сопровождающих облучение. Экспериментально и методами численного моделирования показано (Бочкарева и др., 2017), что при облучении щелочно-содержащих стекол электронами с энергией 35 кэВ, (плотность тока 50 мкА/см², доза облучения 50 мкКл/см²) и последующей термообработке выше температуры стеклования в них формируются сферические металлические наночастицы лития, натрия и калия с оксидными оболочками, обладающие плазмонными резонансами в видимой области спектра. В стеклах, содержащих два щелочных металла, наблюдается взаимное влияние металлов на формирование наночастиц двух составов, что связано с различием ионных радиусов и подвижностей ионов этих металлов. Эффективность образования радиационных дефектов зависит от содержания примесей в матрице. Показано, что в зависимости от дозы облучения электронами с энергией 4 МэВ (от 0.8·10¹⁴ см⁻² до 1.3·10¹⁵ см⁻²) при температурах образцов 20 и 250°С существенно

изменяются эффективность введения и характер распределения радиационных дефектов в различных областях диффузионных кремниевых p+n-p+ - структур (Мусаев, 2013).

Нами с помощью рентгеноструктурного анализа были обнаружены нанокристаллиты BaO_2 размерами ~ 28 нм и $\alpha-SiO_2$ размерами ~ 15 нм, а также аморфные частицы BaO 0.78 нм в необлученных образцах SiO_2 стекла с содержанием Ba 26.8+0.2%. При ^{60}Co γ -облучении дозой 10^8 Р в результате фазовых переходов образуются нанокристаллиты тридимита из кристобалита и нанокристаллиты $BaSiO_3$ за счет растворения наночастиц BaO_2 на интерфейсах SiO_2 - BaO (Ибрагимова и др., 2011). Также нами экспериментально установлено (Муссаева и Ибрагимова, 2017), что при облучении стекла в тепловой колонне атомного реактора или в ^{60}Co -гамма-установке происходят фазовые превращения нанокристаллитов SiO_2 кристобалит в тридимит, BaO в BaO_2 , $BaSiO_3$. Локализация носителей заряда на межфазных границах вызывает коричневую окраску, ослабление интенсивности люминесценции, уменьшение микротвердости в результате снятия механических напряжений.

Целью настоящей работы было исследование спектров поглощения во всем окне прозрачности в щелочно-силикатном стекле после облучения электронами более высокой энергии и до более высоких доз, а также стабильности наведенных дефектов.

2. Эксперимент

Облучения образца в электроизолированном креплении проводили на воздухе при комнатной температуре на ускорителе «Электроника У-003», средняя энергия электронов 4 МэВ, плотность тока пучка 100 нА/см², импульс тока 4.5 мкс, поток $0.625 \cdot 10^{12}$ эл/см²·с, интегральный флюенс от 10^{15} до 10^{17} эл/см², в отличие от условий в нашей работе (Муссаева и Ибрагимова, 2018). Напротив, облучения электронами с энергией 8.5 МэВ при 50°C и 100°C, плотности тока пучка $\sim 10^{-6}$ А/см² флуенсами $\sim 10^{16}$ см⁻² проводили в проточной воде для охлаждения и снятия заряда.

Спектры оптического поглощения в интервале 190–1100 нм измеряли на спектрофотометре СФ-56 в режиме для сильно поглощающих объектов (оптическая плотность до 5, спектральная щель 6 нм). Спектры снимали через 30 мин. после каждого этапа облучения, чтобы увидеть нестабильные центры и динамику релаксации пространственного заряда при торможении электронов пучка в щелочном силикатном стекле. ИК спектры необлученных и облученных в разных условиях образцов измеряли в интервалах 180–1000 нм (UV3600, Shimadzu) с шагом 1 нм и ошибкой измерений 2%, 4000–400 см⁻¹ (iS50 Nicolet, Thermo science). Рентгено фазовый анализ стекол проводили на дифрактометре Empyrean (PANalytical) по базе данных PDF-2 на 2013 г.

3. Результаты и обсуждение

На рис.1 приводятся спектры оптической плотности бариевого стекла до облучения (1) и после электронного облучения 8.5 МэВ при 50°C: дозами $3 \cdot 10^8$ Р (2), $5 \cdot 10^8$ Р (3), и 100°C дозой $7 \cdot 10^8$ Р (4).

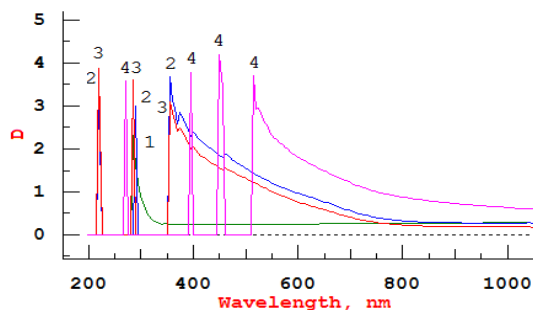


Рис.1 Спектры поглощения SiO_2 - BaO необлученный (1), после электронного облучения 8.5 МэВ при 50°C дозами $3 \cdot 10^8$ Р (2) и $5 \cdot 10^8$ Р (3), и при 100°C дозой $7 \cdot 10^8$ Р (4).

В спектрах поглощения исходных образцов УФ-край находится при 285 нм, а после облучения дозами $3 \cdot 10^8$ Р и $5 \cdot 10^8$ Р появляется узкий интенсивный резонанс при 220 нм обусловленный известными E_1' центрами, 290 нм и широкая полоса поглощения 355 нм, а при дозе $7 \cdot 10^8$ Р узкие резонансные пики поглощения при 270 нм, 395 нм, 450 нм и широкая полоса с максимумом 515 нм. Край поглощения, обусловленный зарядом, локализованным на интерфейсах BaO - SiO_2 , сдвигается от 355 до 515 нм по мере нарастания дозы облучения и следовательно концентрации локализованных носителей. Сравнение с предыдущими экспериментами (Муссаева и Ибрагимова, 2018) по формированию локализованного заряда при электронном облучении (средняя энергия 4 МэВ, поток

$0.3 \cdot 10^{12}$ эл/см²-с, интегральный флюенс от $1.8 \cdot 10^{13}$ до $1.8 \cdot 10^{15}$ эл/см²) такого же стекла показало, что таким облучением наводится стабильная темно-коричневая окраска стекла, защищающая медикаменты от света. В спектрах поглощения обнаружен зависящий от накопленной дозы красный сдвиг края поглощения от 300 до 500 нм, характерный для заряженных металл-содержащих наночастиц размерами до 20–30 нм. Повышение энергии электронов, плотности тока и дозы облучения увеличивает красный сдвиг края поглощения и размеры частиц.

Далее на рис. 2 показаны спектры поглощения чистого силикатного стекла марки КУ толщиной 5 мм, содержащего 10^{-3} (1000 ppm) ОН-группы: необлученный и после облучения флуенсом 10^{15} см⁻², что соответствует ионизационной дозе 13 МР (это стабильная часть после темнового обесцвечивания в течение 1 часа от окончания облучения до начала измерения).

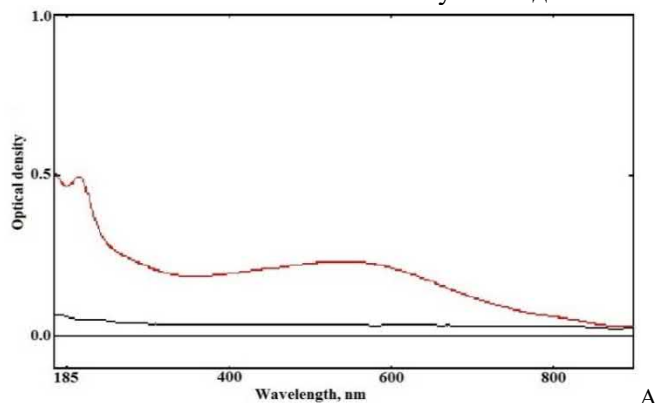


Рис.2. Спектры поглощения чистого силикатного стекла марки КУ толщиной 5 мм, содержащего 10^{-3} (1000 ppm) ОН-группы: необлученный (черная), и после облучения на воздухе электронами с энергией 4 МэВ при плотности тока пучка 100 нА/см² флуенсом 10^{15} см⁻² (красная).

На рис.3 А и Б показано спектры ИК-поглощения чистого силикатного стекла марки КУ толщиной 5 мм, содержащего 10^{-3} (1000 ppm) ОН-группы: Необлученный (красная), и после облучения (синяя) флуенсом 10^{15} см⁻², что соответствует ионизационной дозе 13 МР.

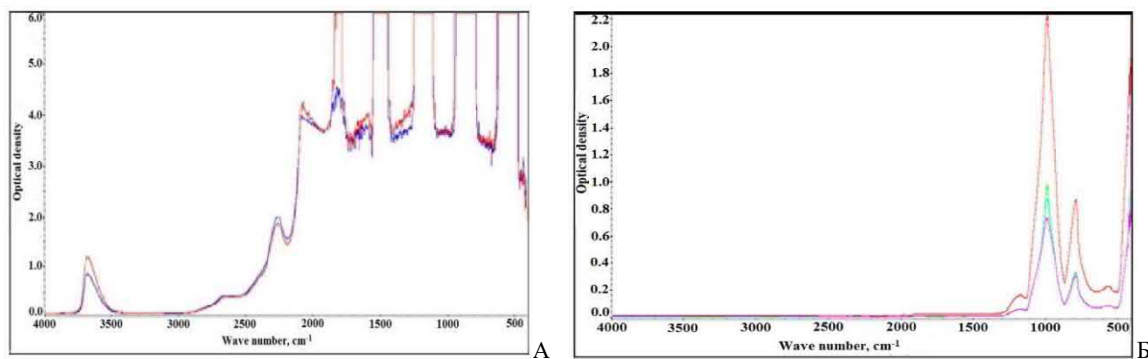


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения (А-режим пропускания, Б-режим отражения) чистого силикатного стекла марки КУ толщиной 5 мм, содержащего 10^{-3} (1000 ppm) ОН-группы: Необлученный (красная), и после облучения (синяя) на воздухе электронами с энергией 4 МэВ при плотности тока пучка 100 нА/см² флуенсом 10^{15} см⁻².

Измерено в ЦВТ в режиме пропускания через всю толщину (А) и неполного внутреннего отражения (Б) с передней поверхности экспонированной электронному пучку (с 3 участков разной оптической плотности) и тыльной поверхности (красная) на Фурье-спектрометре iS50 Nicolet через месяц после облучения (полной релаксации сетки). Разница режимов А и Б в том, что в режиме отражения преобладает вклад дефектов около поверхности (которые мешают садиться ровно нанослою графина и способствуют его сворачиванию в графеновые трубки).

В работе (Grückner, 1997) оптическое пропускание в ближней ИК-области также зависит от примесей: например, Fe²⁺ поглощает на 1.1 мкм, гидроксил на 2.7 мкм (Si–O–H) с обертонами и комбинационными полосами колебаний на 2.4; 2.2 и 1.4 мкм. В дальней ИК области Si–O колебания создают сильные и широкие полосы поглощения на 9.1 мкм (асимметричные валентные колебания), на 21 мкм (поперечные колебания). На рис. 4 показаны рентгенограммы чистого кварцевого стекла КУ-2 (красный) и после облучения дозой $6 \cdot 10^9$ Р (синий).

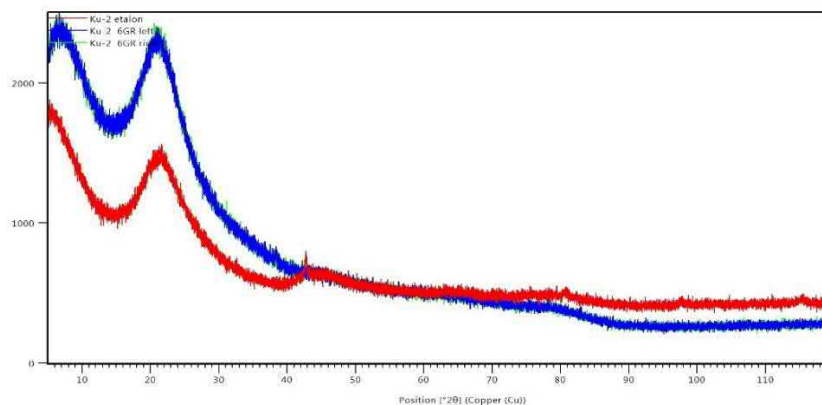


Рис. 4. Рентгенограммы чистого кварцевого стекла KV-2 (красный) и после облучения дозой 6×10^9 Р (синий).

Далее исследовали стекло с примесями щелочных металлов, которые слабо связаны с сеткой стекла и могут захватывать тормозящие электроны пучка, чтобы перейти в нейтральное состояние по реакции $Me^+ + e^- \rightarrow Me^0$.

На рис. 5. спектры поглощения силикатного стекла с примесями щелочных металлов (10% К, 2% Ва) толщиной 2 мм: бесцветный необлученный (красная) и после облучения электронами на воздухе (А) и в воде (Б) (это стабильная часть после темного обесцвечивания в течение 1 часа от окончания облучения до начала измерения).

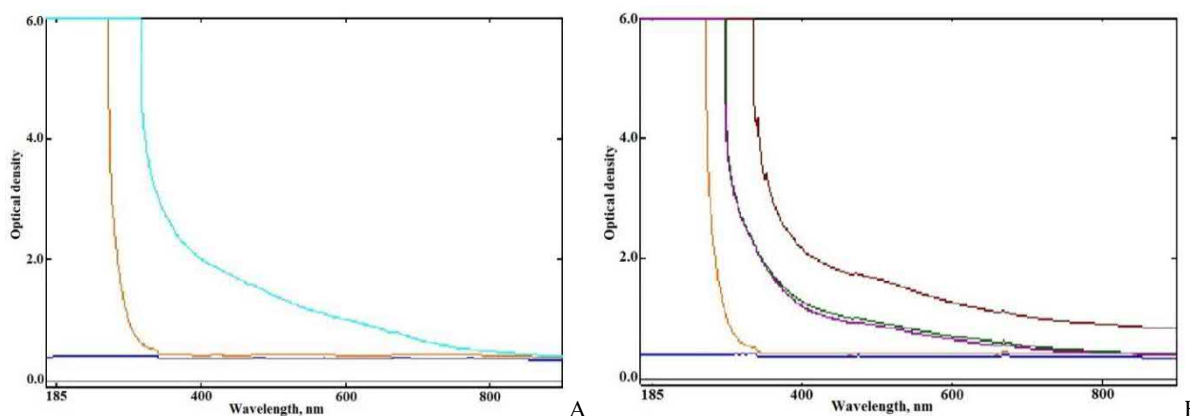


Рис. 5. Спектры поглощения силикатного стекла с примесями щелочных металлов (10% К, 2% Ва) толщиной 2 мм: бесцветный необлученный (красная) и после облучения: А - на воздухе электронами (голубая) с энергией 4 МэВ при плотности тока пучка 100 нА/см^2 флуенсом 10^{15} см^{-2} ; Б - (15%Na, 10%К, 2%Ва) бесцветный необлученный (красная) и после облучения в воде электронами с энергией 8.5МэВ при плотности тока пучка $\sim 10^{-6} \text{ А/см}^2$ флуенсами $\sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что соответствует ионизационной дозе 300 МР при 50 С (сиреневая) и при 50 С (зеленая), а также при 100 С (коричневая). Измерено в ЦВТ на спектрофотометре UV3600 через месяц после облучения (полной релаксации сетки)

Сравнение спектров на рис. 2 и 5 показывает, что положение диффузной полосы в 400–600 нм не зависит от примеси (щелочной металл или гидроксил) а определяет общий характер рассеяния света на наноразмерном включении в сетке стекла. А красное смещение УФ края поглощения в щелочно-силикатном стекле на рис. 5 обусловлено вкладом щелочных металлов (теория Друде).

Таблица 1. Фазовый состав кварцевого стекла КУ-2 до и после гамма облучения.

Код ссылки	Балл	Название соединения	Смещение [°2θ]	Коэфф. шкал	Хим. формула
Необлученный					
01-073-6614	69	Оксид кремния	0.637	0.913	Si O2
01-075-1073	39	Оксид гидрид кремния	0.781	0.539	H3 Si O Si H3
Облучен дозой 6 Гигарад					
01-071-6680	83	Оксид кремния	-1.903	0.872	Si O2
01-077-1904	54	Гидрид флюорид кремния	-1.254	0.815	Si H3 F

Таблица 1 показывает присутствие кристаллофаз SiO_2 и $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$, последний подтверждает указанное маркой стекла КУ содержание 1000 ppm OH-групп. Здесь впервые обнаружено появление новой фазы $\text{Si H}_3 \text{F}$ в результате длительного гамма-облучения очень высокой дозой $6 \cdot 10^9$ Рентген. Можно предположить образование $^{19}\text{F}_9$ в результате синтеза $^{16}\text{O}_8$ и $^3\text{T}_1$ (из 3H).

Таблица 2. Фазовый состав щелочно-силикатного стекла SiO_2 -BaO до и после облучения.

Код ссылки	Балл	Название соединения	Смещение [$^{\circ}2\theta$]	Коэфф. шкал	Хим. формула
N1- отжигался при 200 $^{\circ}\text{C}$ 2 часа – как образец сравнения					
01-070-2112	26	Силикат бария	0.467	0.858	Ba Si O3
01-073-1739	11	Оксид бария	1.161	0.490	Ba O2
N2- облучен пучком электронов 4 МэВ, 100 нА см^{-2} , 10^{15} см^{-2}					
01-070-2112	25	Силикат бария	0.261	0.799	Ba Si O3
01-073-1739	9	Оксид бария	0.000	0.733	Ba O2
N3 облучен пучком электронов 4 МэВ 3 мкА 10^{16} см^{-2}					
01-070-2112	16	Силикат бария	0.439	0.546	Ba Si O3
01-080-3980	15	Оксид бария	-0.435	0.894	Ba O
01-073-1138	23	Оксид кремния	-0.566	0.811	Si O2

Фазовый состав, определенный по рентгенограммам и базе данных, показывает наличие кристаллофаз силиката бария и пероксида бария в исходном стекле, и что облучение 4 МэВ электронами от 10^{15} до 10^{17} эл/см 2 воздействует в большой степени на интерфейсы, где кристаллофаза BaO_2 преобразуется в BaO и появляется кристаллофаза SiO_2 . Там же происходит локализация носителей, приводящая к характерному поглощению с вкладом рассеяния света от кристаллофаз в соответствии с теорией Mie.

4. Выводы

Таким образом, облучение электронами силикатных стекол приводит к существенному изменению физических, химических и оптических свойств приповерхностного слоя стекла. При облучении стекла электронами со средней энергией 4 МэВ и 8.5 МэВ облученной зоне происходит разрыв и переключение химических связей сетки стекла и миграция щелочных металлов к поверхности. В состав наночастиц приповерхностного слоя чистого силикатного стекла входят кристаллы оксида кремния и гидроксида, радиационная окраска нестабильная. Барий образует кристаллофазы оксида и силиката на интерфейсах с матрицей стекла. Катионы щелочных металлов при облучении восстанавливаются до нейтральных атомов, что приводит к стабилизации окраски. Приобретаемая стабильная темно коричневая окраска облученного электронами стекла сохраняет лекарственный препарат в флаконе и ампуле от фотохимических реакций под действием УФ и видимого освещения и его стерильность (Муссаева и Ибрагимова, 2018).

Работа поддержана грантом ОТ-Ф2-26 (2016-2019) Министерства инновационного развития Республики Узбекистан, программой фундаментальных исследований Института ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан (2020 г) и Центром передовых технологий Министерства инновационного развития Республики Узбекистан, предоставившим ИК Фурье спектрометр для измерений.

Список литературы

- Brückner R., 1997. "Silicon Dioxide" Encyclopedia of Applied Physics. 18, 131.
 Uchida K., Kaneko S., S. Omi S., Hata C., Tanji H., Asahara Y., Ikushima A., Tokizaki T., Nakamura A., 1994. Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles. Journal of the Optical Society of America B. 11, 1236–1243.
 Wong H., 2005. The road to miniaturization. Physics World. 18, 40–44.
 Бочкарева Е.С., Сидоров А.И., Игнатъев А.И., Никоноров Н.В., Подсвиров О.А., 2017. Формирование наночастиц щелочных металлов в щелочно-силикатных стеклах при электронном облучении и термообработке. Журнал технической физики. **87**, 2, 243–248. doi: 10.21883/JTF.2017.02.44132.1868.
 Брунов В.С., Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Просников М.А., 2014. Растворение пленки серебра в силикатных стеклах при электронном облучении. ЖТФ. **84**, 2, 126–131.
 Ибрагимова Э.М., Муссаева М.А., Каланов М.У., Рустамова В.М., 2011. Радиационно индуцированные нанокристаллиты в чистом кварцевом и бариевом стекле. Известия ВУЗов: физика. **1/2**, 54, 288–293.
 Мусаев А.М., 2013. Особенности изменения электрических параметров кремниевых p $^+$ -n-n $^+$ -структур, облученных электронами. Успехи приклад. физики. **1**, 2, 147–150.

Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., 2017. Влияние гамма радиации на фотолюминесценцию и микротвердость барий-силикатных стекол. Физика и химия стекла. **43**, 2, 191–198.

Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. 2018. Радиационно-стимулированные процессы в облучаемом электронами щелочносиликатном стекле. Физика и химия стекла. **43**, 5, 217–222.

Суздаевич В.А., 2016. Изменение спектрального коэффициента пропускания стекла КУ-1 при облучении электронами с энергией 40 кэВ. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 6, 847–850.

TWO-DIMENSIONAL QUANTUM DROPLETS IN BOSE-EINSTEIN CONDENSATE

Sh.R. Otajonov, E.N. Tsoy and F.Kh. Abdullaev

Physical-Technical Institute of the Uzbek Academy of Sciences,
Tashkent, Uzbekistan, 100084

Abstract

The dynamics and stability of a two-dimensional binary Bose-Einstein condensate with quantum fluctuations are studied by solving the Gross-Pitaevskii equation in the symmetric case. For analytical treatment we develop the variational approximation employing the super-Gaussian trial function. It is found that the proposed approach gives good predictions for profiles of the stationary state of quantum droplets. Analytical equations are derived also for a variation of the droplet parameters near the stationary state.

Key words: Bose-Einstein condensate, vortex quantum droplet, quantum fluctuations

The model

A Bose-Einstein condensate is a cloud of ultra-cold atoms at very low temperatures ($< 10^{-4}$ K). It is known that there is no stable localized structures in two- and three-dimensional condensates, if only the two-body interaction is taken into account. Recently, it has been shown in Ref. [1] that in a two-component Bose-Bose mixture, quantum fluctuations can stabilize the collapse, and leads to a formation of stable localized structures, quantum droplets (QDs). First experimental realizations in bosonic mixtures have been reported in Refs. [2,3,4]. An observation of quantum droplets is important, because their existence and properties allow one to study quantum fluctuations.

In this work, we consider a mixture of two species of ultracold atoms of mass m . It can be realized, using a cloud of atoms in two different (spin) states contained in a quasi-two-dimensional trap. The symmetric case is characterized by the equal values of the coupling constants, and close density distributions of the components. In this case, the system is described by the single two-dimensional Gross-Pitaevskii equation [5]:

$$\Psi_t + \frac{1}{2} \Delta \Psi - |\Psi|^2 \ln(|\Psi|^2) \Psi = 0, \quad (1)$$

where $\Psi(x, y, t)$ is the BEC wave function, and Δ is the two-dimensional Laplacian. It was demonstrated in Refs. [5,6] that Eq. (1) has flat-top and vortex solutions [5,6], however these studies were mainly numerical. The aim of the present work is to develop an analytical method for the description of 2D quantum droplets. We employ the following super-Gaussian trial function in polar coordinates (r, θ) :

$$\Psi(r, \theta, t) = A r^S \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{w}\right)^{2n} + i b r^2 + i \varphi\right) \exp(\pm i S \theta), \quad (2)$$

where $A(t)$, $w(t)$, $b(t)$ and $\varphi(t)$ are the variational parameters, denoting the amplitude (for $S = 0$), width, chirp, and initial phase, respectively. The super-Gaussian index n is found from the stationary solution, which means initial profile of QDs does not change over time. The parameter S is the topological charge, for $S = 0$, initial profile is bell shape or flat-top form and $S > 0$ corresponds the vortex solutions, the sign “+” and “-” denotes the counter-clockwise and clockwise directions of the rotation. Equation (1) has a

conserved quantity $N = 2\pi \int_0^\infty r |\Psi|^2 dr$ that is proportional to the number of atoms in the quantum droplet.

Equation (1) can be derived from, using the following the Lagrangian density:

$$\mathcal{L} = \frac{i}{2} (\Psi_t^* \Psi - \Psi^* \Psi_t) + \frac{1}{2} \left(|\Psi_r|^2 + \frac{1}{r^2} |\Psi_\theta|^2 \right) - \frac{1}{4} |\Psi|^4 + \frac{1}{2} |\Psi|^4 \ln(|\Psi|^2). \quad (3)$$

Then applying the variational approach (VA) and the averaged Lagrangian $L = 2\pi \int_0^\infty r \mathcal{L} dr$, we obtain the Euler-Lagrange equations for parameters φ , w , and b , while the parameter A is found from N .

The equation for phase φ , gives $N_t = 0$ that means the conservation of the number of particles. Equations for w and b

$$b_t = -2b^2 - \frac{\Gamma((S+1)/n)}{\Gamma((S+2)/n)} \frac{\partial F}{\partial w},$$

$$w_t = 2bw, \quad (4)$$

are reduced to a single equation which is similar to the equation of motion for a classical particle in the anharmonic potential:

$$w_{tt} = - \frac{\Gamma((S+1)/n)}{\Gamma((S+2)/n)} \frac{\partial F}{\partial w} = - \frac{\partial U(w)}{\partial w}, \quad (5)$$

where

$$F(n, w, N) = \frac{n^2 \Gamma(S/n + 2)}{2\Gamma(M(S+1))w^2} - \frac{Nn\Gamma((2S+1)/n)}{2^{2+(2S+1)/n} \pi w^2 \Gamma((S+1)/n)^2} \cdot \left(1 + 1/n - 2S(1 - \psi((2S+1)/n)) / n - 2 \ln \left(\frac{Nn}{2^{S/n} \pi w^2 \Gamma((S+1)/n)} \right) \right),$$

The energy of the stationary QD is $E_{stat} = \iint \varepsilon dx dy$, where $\varepsilon = \mathbf{L} - \frac{i}{2}(\Psi_t^* \Psi - \Psi^* \Psi_t)$ is the energy density. Then the chemical potential μ can be found as follows $\mu = \partial E_{stat} / \partial N$. Equations (4–5), and relations for w , b and μ provides equations for dynamical variation of the QD parameters. A fixed point of Eq. (5) corresponds to a minimum of potential $U(w)$. This fixed point defines the width (and the other parameters) of a stationary quantum droplet.

The stability of quantum droplets can be evaluated from the dependence of μ on N . One can show that a negative value of the derivative $d\mu/dN < 0$ means the stability of QDs. We mention that this criterion takes into account the stability only the radial direction. Vortices with winding number S can be azimuthally unstable which leads typically to the splitting into $S+1$ fragments [6]. Figure 1 shows the dynamics of an unstable vortex quantum droplet for $S=2$. All unstable vortices split into zero-vorticity solitons, and move in different directions such that the total momentum of the emerging droplets is conserved. In our numerical simulations we find the threshold values as a function of the norm. For vortices $S=1, 2$ and 3 , the threshold values are $N_{th} = 60, 200$, and 510 , respectively that coincide with the thresholds found in Ref. [5]. In contrast to this work, we find that there no thresholds for an existence of quantum vortices. Vortices can exist for any N , though for small N they can be unstable. This is confirmed in numerical simulation with VA predicted parameters and as well as our imaginary time evaluation method.

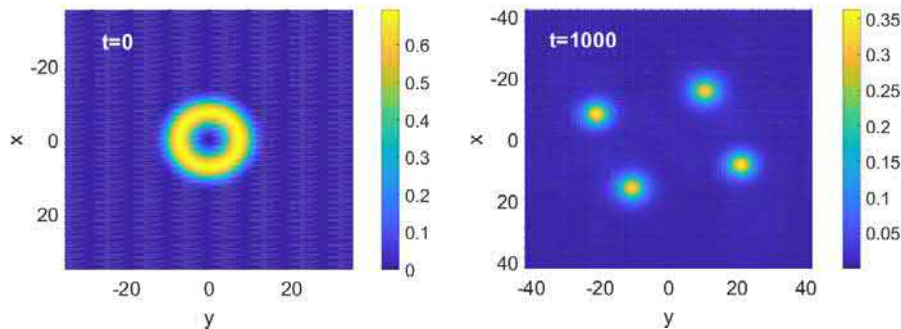


Figure 1: The time evolution of the density of the unstable vortex QD for $S=2, N=100, n=1.936, A=0.022, w=7.288$.

Small deviations the fixed point of potential $U(w)$ result in oscillations around it. The frequency $\omega_0^2 = \left(\partial^2 U / \partial w^2 \right)_{w=w_0}$ of small oscillations of QDs is obtained by using the effective potential. In numerical simulation we find the period from dependencies $w(t)$ or $A(t)$ as an average on last few oscillations.

Figure 2 illustrates the small oscillations of width $w(t)$ for two different values of S , and dependence of its period $T = 2\pi/\omega_0$ on N .

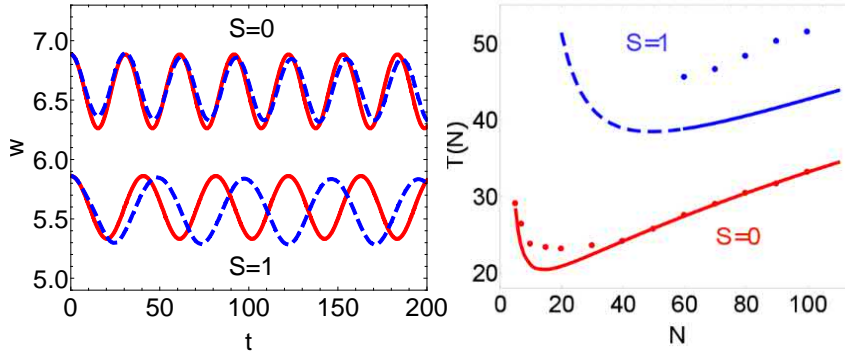


Figure 2: Left panel: Dynamics of the QD with for $S = 0$ and $S = 1$ with the same norm $N = 80$. The red solid lines found from Eq. (5) and blue dashed lines found from numerical simulations of Eq. (1). Right panel: The period of small oscillations of $w(t)$ for $S = 0$ and 1. The lines are found from the VA, points are found from numerical simulations. The dashed lines correspond to the numerically unstable regions.

From Fig.2 one can see the VA gives good predictions for $S = 0$ and reasonable agreement for $S > 0$.

Conclusions

We have studied dynamical properties and stability of two-dimensional quantum droplets. The dynamical equations for the parameters of QDs have been derived. The parameters of stationary QDs have been obtained. The stability of QDs has been analyzed. Similar to Ref. [5] it has been found that QDs with $S = 0$ are stable for any N , while vortices with $S > 0$ are unstable when N is below the threshold. The effective potential and the period of small oscillations of QDs have been found.

References

1. Petrov D. S. *Phys. Rev. Lett.* V.115, 155302, (2015).
2. Cabrera C. R. et. al, *Science*, V.359, 301 (2018).
3. Cheiney P. et. al, *Phys. Rev. Lett.* V.120, 135301 (2018).
4. Semeghini G. et. al, *Phys. Rev. Lett.* V.120:235301 (2018).
5. Petrov D. S. and Astrakharchik G. E. *Phys. Rev. Lett.* V.117, 100401 (2016).
6. Li Y., et. al, *Phys. Rev. A* V.98, 063602 (2018).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВНЕДРЕННЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА С СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ И КИСЛОРОДОМ В КЛАСТЕРАХ КРЕМНИЯ

М.Ю. Ташметов, Ш.М. Махкамов, Н.Т. Сулайманов, А.Б. Нормуродов, Ф.Т. Умарова, Т.С. Тиллаев

Институт Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан
Ташкент, 100214, Узбекистан, normurodov@inp.uz

Аннотация

В представленной работе методом компьютерного моделирования изучено возможности образование дефектных состояний в кислородосодержащих кремневых кластерах с размерами ~1 нм при внедрении атомов водорода. Изучено влияние водорода на изменения структурного состояния и энергетических характеристик дефектного центра $V_{Si}+O$ для гидrogenизированных кластеров $Si_{29}H_{36}$, $Si_{28}VH_{36}$. Исследование взаимодействия собственных дефектов (V_{Si} , Si_i) с междоузельными атомами O показывает об отсутствие зарождения A -центра $[V_{Si}-O]$, указывающее на энергетическую выгоду захлопывание вакансии в присутствии двух атомов O и междоузельным Si_i . При внедрении двух атомов O энергетически выгодно появление двух взаимосвязанных дефектных состояний $[Si-O-Si]$, а внедрения водорода в кластер приводит к формированию комплекса $Si-H-V$ относительно вблизи вакансии и комплекса $Si-O-H$ в центральной вакансии.

Ключевые слова: метод функционала плотности (DFT), вакансия, кремниевые кластеры, кислород.

1. Введение

Известно, что кислород в процессе выращивания монокристаллического кремния активно внедряется в объем материала, вплоть до температур плавления. При этом, в матрице кремния, кислород участвует в появлении ряда структурных и низкоразмерных дефектных состояний (Бабич и др., 1997, Червоний и Головки, 2015). Формирование указанных состояний может привести к изменению электрофизических механических свойств, а также структурных параметров кристалла. При этом изменение указанных свойств и параметров зависит от способа выращивания материала, концентрации кислорода, содержание собственных дефектов в кристалле, а также от условий и режимов выращивания пленок и слитков. Однако формирование структурных неоднородностей может существенно изменяться с уменьшением размеров кристаллов, особенно при переходе кристалла на наносостояние.

2. Полученные результаты и их обсуждение

В представленной работе методом компьютерного моделирования изучено возможности образование дефектных состояний в кислородосодержащих кремневых кластерах при внедрении атомов водорода. Создание малых кластеров кремния, является одним из перспективных подходов для получения наноматериалов с новыми свойствами и может быть использован для изготовления кремниевых изделий с управляемыми параметрами и характеристиками. При этом, с точки зрения инструментального физического эксперимента, особое значение имеет влияние технологических примесей на свойство нанокластеров. Экспериментальное исследование взаимодействия внедряемых атомов водорода с имеющимися в кластере с кислородом или дефектным комплексом вакансии + кислород ($V_{Si}+O$) является весьма сложным реализуемым процессом. Нами путем компьютерного моделирования изучено влияние водорода на изменения структурного состояния и энергетических характеристик дефектного центра $V_{Si}+O$ для гидrogenизированных кластеров $Si_{29}H_{36}$, $Si_{28}VH_{36}$, $Si_{29}OH_{36}$, $Si_{29}O_2H_{36}$, $Si_{28}VO_2H_{36}$, $Si_{29}O_2H_2H_{36}$, $Si_{28}VSiOH_{36}$, $Si_{28}VSiO_2H_{36}$. Моделирование нанокластеров кремния проводилось на оптимизированные структуры кластеров $Si_{29}H_{36}$, $Si_{28}VH_{36}$ (Умарова и др., 2008). Исходные конфигурации структур кластеров соответствовали T_d симметрии идеальной структуры монокристаллического кремния (Lorenzo and Rasit, 2010). Оптимизация геометрических положений атомов в кластерах и расчеты соответствующих структурных параметров и энергетических характеристик проводилось по теории функционала плотности в рамках пакета программ ORCA.

Из наших предыдущих моделирований кластеров, влияния вакансии на свойства $Si_{29}H_{36}$ (Умарова и др., 2008) и анализа теоретических работ других авторов (Draeger и др. 2004, Girshick и др. 2000) было известно, что симметрия ядра кластера при образовании вакансии снижается от T_d до C_{2v} , (рис. 1) с соответственным изменением энергетической щели запрещенных электронных уровней E_g от 5.14 до 4.72 эВ. Для раздельного определения вклада в изменения структуры ядра

кластера вакансии и кислорода, а также взаимодействия междоузельного кремния (Si_i) рассмотрены структурные и энергетические параметры для наиболее оптимальных случаев взаимодействия.

Для модели междоузельной молекулы кислорода в кластере $Si_{29}O_2H_{36}$ (рис. 1) межатомное расстояние $R_{O_1-O_2} = 2.645 \text{ \AA}$ оказалось в 2 раза выше, чем в свободной молекуле кислорода $R_{O_1-O_2} = 1.2074 \text{ \AA}$, т.е., энергия связи между атомами O ниже, чем энергии связи между атомами кислорода и кремния Si.

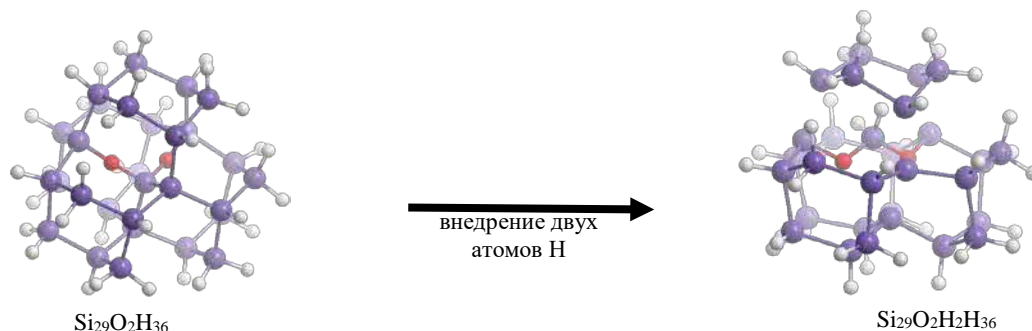


Рис.1. Изменение структуры кислородосодержащего гидрогенизированного кластера при внедрении двух атомов водорода.

При внедрение водорода симметрия ядра кластера снижается от T_d до C_{2v} , как в случае образования вакансии, а сами атомы O располагаются по серединам Si-Si связей на противоположных сторонах от центрального Si атома.

Из рассчитанной модели кластера видно, что внедрение двух атомов водорода в ядро кластера $Si_{29}O_2H_{36}$ в симметрично противоположные от центрального атома Si привело к разрушения кластера на две неравные осколки (рис. 1). Наличие вакансии в центре кластера изменяет механизма взаимодействия дефектов. Взаимодействие вакансии с атомами кислорода по результатам нашего моделирования приводит к снижению симметрии до C_{2v} , при этом не образуется комплекс $V+O_2$. В данном случае, внедрение в эту структуру двух атомов H инициирует глобальную перестройку связей. При этом образуется новый дефектный комплекс Si-O-H вблизи центральной вакансии, второй атом H образует сильную связь с одним из первых соседних атомов Si вакансии формируя комплекс Si-H-V, а второй атом O занимает междоузельное положение между двумя атомами Si, образуя другой дефектный комплекс Si-O-Si (рис. 2).

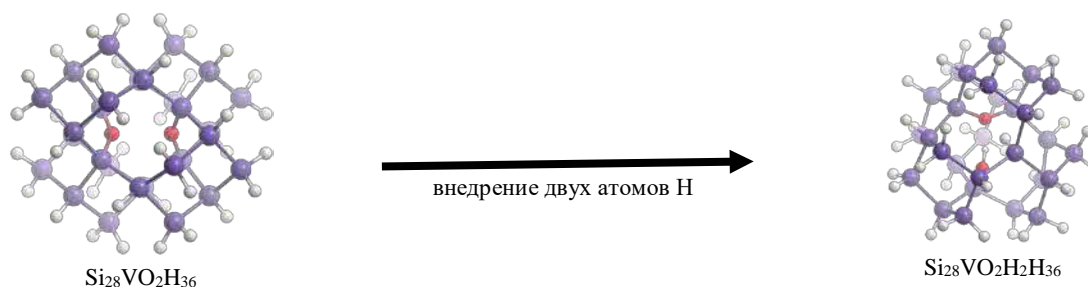


Рис. 2 Изменение структуры кислорода содержащего гидрогенизированного кластера с вакансией в центре кластера при внедрение двух атомов водорода.

Далее рассмотрено, оптимизированные структуры кластеров $Si_{28}VSiOH_{36}$, $Si_{28}VSiO_2H_{36}$. Известно, что в монокристаллическом кремнии может стабильно существовать дефектный комплекс $V+Si_i$. Согласно результатам наших моделирования и расчетов, в нанокластерах внедрение одного или двух атомов O не приводит распаду этого дефекта (рис. 3). В обоих случаях образуются сложные дефектные комплексы $Si-O-Si_i+V$. Но глобальная симметрия кластера снижается. Выявлено, что энергетические параметры в наноразмерном кластера с включениями дефектов с участием вакансии, междоузельных атомов кислорода не согласуются с аналогичными параметрами в массивном кремнии, т.е. в запрещенной зоне по результатам нашего моделирования не наблюдается появление глубокого уровня, обусловленного комплексом $[V+O]$. А по экспериментальным данным комплекс $[V+O]$ дает А-центр с уровнем $E_c - 0,17 \text{ эВ}$. Здесь явно сказывается превалирующее влияние атомов поверхности, а именно то, что с точки зрения структурного строения кластеры – это метастабильные

системы, в которых большинство межатомных связей находятся напряженном состоянии. Поэтому, малейшее изменение конфигурации или внедрение хотя бы одного атома в эту локальную область приводит к перестройке всей системы. Например, появление вблизи комплекса [V+O] междоузельного атома кремния вызывает распад этого дефекта. А в случае [O+V+O], два атома кислорода образует изогнуто-мостиковые связи с атомами кремния и появляется сложное дефектное состояние [Si2-O-Si1-V_{Si}-Si1-O-Si3]. При этом междоузельный атом кремния занимает очень близкое положение к вакансии, т.е. энергия взаимодействия в подсистеме [V_{Si}-Si1] гораздо больше, чем в подсистемах [Si2-O-Si1] и [Si1-O-Si3]. Поэтому, мы предполагаем, что вышеуказанное обстоятельство обуславливает появление мелких донорных и акцепторных уровней в запрещенной зоне кластера Si₂₈VSiO₂H₃₆ с дефектом [Si-O-Si].

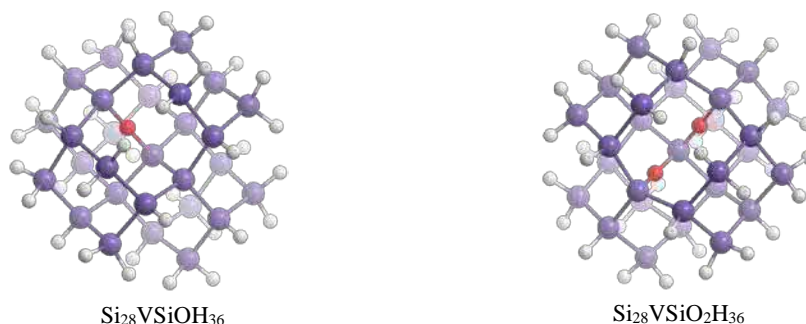


Рис. 3 Структура кластеров кремния при внедрение вблизи дефекта V+Si_i одного или двух атомов кислородом.

Расчетные энергетические характеристики, такие как плотности электронных состояний, ширины щелей запрещенных зон, положения локальных уровней, обусловленных наличием собственных или примесных дефектов результаты исследованных кластеров приведены на рис. 4.

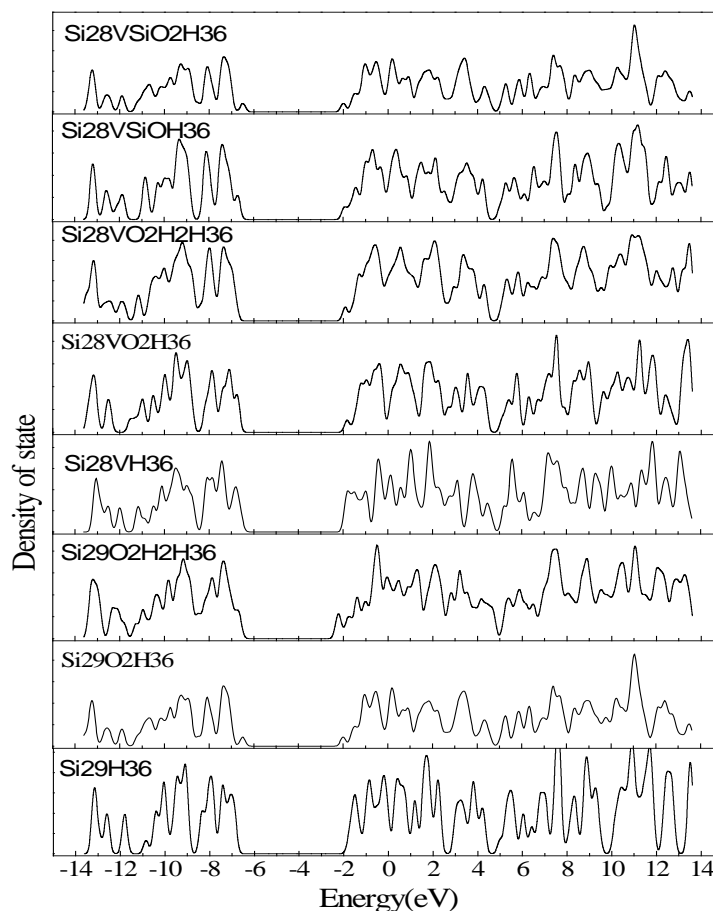


Рис. 4 Изменение плотностей электронных состояний в нанокластерах кремния в зависимости от внутренних энергий связи

3. Заключение

Таким образом, исследование компьютерных моделей взаимодействия собственных дефектов (V_{Si} , Si_i) с междоузельными атомами О показывает об отсутствие зарождения А-центра [V_{Si} -О], указывающее на энергетическую выгодность захлопывание вакансии в присутствии двух атомов О и междоузельным Si_i . В кремниевых кластерах с размерами ~1 нм внедрении двух атомов О может привести к появлению двух взаимосвязанных дефектных состояний [Si -О- Si], а внедрения водорода в кластер к формированию комплекса Si-H-V относительно вблизи вакансии и комплекса Si-O-H в центральной вакансии.

Список литературы

- Draeger E.W., Grossman J.C. *et al.*, 2004. J. Chem. Phys. 120, 10807.
- Girshick S.L., Swihart M.T., Suh S-M., Mahajan M.R. and Nijhawan S., 2000. J. Electrochem. Soc. 147, 2303.
- Lorenzo Pavesi and Rasit Turan., 2010. Silicon Nanocrystals Fundamentals, Synthesis and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Newman R.S., Binns M.J., Brown W.P., Livingston F.M., Messoloras S., Stewart R.J., Wilkes J.G., 1983. Precipitation of Oxygen in Silicon: Kinetics, Solubility, Diffusivity and Particle Size. Physica B. **116**, 1-3, 264-270.
- Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф., 1997. Кислород в монокристаллах кремния Киев. Interpres LTD.
- Червоний И.Ф., Головка О.П., 2015. Исследование микро-неоднородности распределения примеси в монокристаллах кремния. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 41-47. doi: 10.15587/1729-4061.2015.56909.
- Умарова Ф.Т., Мухтаров А.П., Терещук П.Л., Сулайманов Н.Т., Свихарт М.Т., 2008. Квантовохимическое моделирование структуры наноразмерных кластеров кремния с реконструированной поверхностью. УФЖ. **10**, 1, 10-18.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ ОКСИДА ГРАФЕНА

Е. Селиверстова, Д. Темирбаева, Г. Омарова

¹Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский университет имени Е.А. Букетова
Караганда, 100024, Казахстан, e-mail: genia_sv@mail.ru, dilara_7-7-7@mail.ru, imnph@mail.ksu.kz

Аннотация

Изучены оптические и структурные свойства оксида графена в дисперсии после лазерного облучения. Показано, что путем лазерной абляции оксида графена в воде можно добиться значительного уменьшения размеров листов оксида графена. Приготовленные дисперсии оксида графена проявляют широкие полосы свечения в области 400-600 нм с максимумом около 450 нм. Показано, что путем лазерной абляции можно добиться значительного увеличения люминесцентной способности GO. При этом интенсивность свечения возросла почти в 1,8 раза. Полученные результаты могут быть использованы для создания органических люминесцентных материалов, оптических нанотехнологий, а также в фотовольтаике, биофизике и для биоимиджинга.

Ключевые слова: оксид графена, дисперсия, лазерная абляция, структурные свойства, люминесценция

1. Введение

Благодаря своим электронным свойствам, высокой прозрачности, механическим характеристикам и большой удельной поверхности графен является весьма привлекательным материалом для разработки графеносодержащих неорганических композитов. Для получения графена распространенными являются несколько методов, а наиболее популярным является метод окисления графита методом Хаммера (Hummer), результатом которого является оксид графена.

Оксид графена более удобен в технологическом использовании, нежели графен, поскольку образует стабильные дисперсии в воде и некоторых органических растворителях. Кроме того, его оптические, проводящие и химические свойства могут быть изменены путем восстановления оксида графена и изменением содержания кислородсодержащих групп, таких как функциональные карбоксильные, гидроксильные и эпоксидные группы. Также это дает возможность управления шириной запрещенной зоны оксида графена, что весьма актуально при его использовании в органической фотовольтаике, фотокатализе, электронике и оптоэлектронных устройствах, а также в комбинации с другими неорганическими материалами.

Кроме того, графен обладает интересными квантово-размерными свойствами. Эффект квантового ограничения применим не только к графену, но и к оксиду графена. Это привело к возникновению нового типа углеродных наноструктур – графеновых квантовых точек. Такие квантовые точки обладают дискретной шириной запрещенной зоны и проявляют фотолюминесцентные свойства. Графеновые квантовые точки различной формы и размера проявляют необычную фотолюминесценцию, которая связана с круговой многоугольной формой и соответствующими краевыми эффектами графеновых квантовых точек.

В настоящей работе изучены оптические и структурные свойства оксида графена в дисперсии после лазерного облучения.

2. Экспериментальная часть

Для приготовления дисперсий был использован однослойный оксид графена (GO, Cheaptubes). В качестве растворителя был выбран этанол.

Концентрация GO в растворе составляла 0,25 мг/мл. Для получения дисперсии обрабатывали ультразвуком в течении 30 мин. Облучение дисперсии GO проводилось второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера с длиной волны генерации 532 нм, длительностью импульса 10 нс и энергией в импульсе, равной ~16 Дж/см². Высота аблируемой жидкости составляла 0,8 см. Размер частиц оксида графена в растворах определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора Zetasizer nano (Malvern).

Спектры поглощения и флуоресценции образцов измерены на спектрометрах Cary и Eclipse (Agilent) соответственно. Раман-спектры приготовленных образцов регистрировали с помощью Confotec MR520 (3D Scanning Raman Confocal Microscope, Sol Instruments) с лазерным возбуждением на длине волны 532 нм.

Времена жизни флуоресценции донора и акцептора в пленках определены с помощью TCSPC системы (Becker&Nickl) при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{в}} = 488$ нм. Времена жизни флуоресценции

определяли при обработке кинетики затухания с помощью программного обеспечения SPCImage (Becker&Nickl). Все измерения проводили в 1 см кварцевых кюветах при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

Измерения показали, что более 50% частиц имеют латеральный размер около 710 – 820 нм, по 15 процентов приходится на частицы размером 615 и 955 нм. Частицы меньшего диаметра представлены только 10-15 % от общего числа частиц и имеют размеры порядка 350-500 нм.

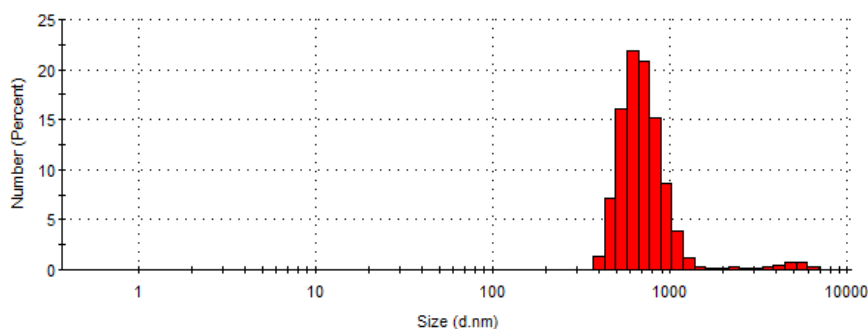


Рис. 1 Распределение размеров частиц SLGO до абляции

После абляции наблюдалось потемнение раствора GO и уменьшение среднего размера частиц до 200-300 нм. При этом более 50% частиц имеют диаметр порядка 160-200 нм. Самые крупные частицы диаметром 350-390 нм занимают не более 5% от общего числа частиц.

Далее были измерены спектры поглощения приготовленных дисперсий.

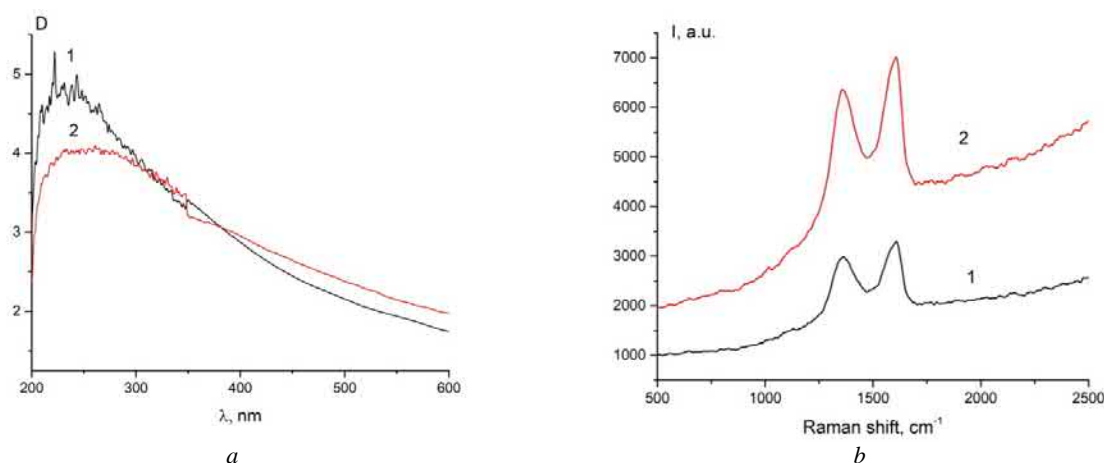


Рис. 2 Спектры (а) поглощения дисперсий и (б) комбинационного рассеяния GO до (1) и после (2) абляции

В спектре поглощения (рис. 2а) приготовленной дисперсии регистрируется широкая полоса поглощения с максимумом около 230 нм. Как известно, полоса поглощения на 230 нм сформирована переходами между орбиталями $\pi\pi^*$ -природы в ароматических связях C–C, тогда как плечо около 300 нм связано с $n \rightarrow \pi^*$ переходами в C=O связях.

Из спектра видно, что оптическая плотность дисперсии оксида графена после абляции ниже, чем до облучения. Это может быть связано с тем, что до абляции в растворе были хорошо различимы хлопья оксида графена. После обработки лазером раствор стал более прозрачным и интенсивно окрашенным из-за равномерного распределения частиц оксида графена.

Далее полученные дисперсии раскапывали на поверхность покровных стекол и регистрировали раман-спектры (рис. 2, б), которые были представлены двумя интенсивными полосами в области 1300 и 1600 cm^{-1} .

G-полоса оксида графена приходится на 1610 cm^{-1} и сдвинута в область больших частот по сравнению с положением этой полосы (1581 cm^{-1}) в графите из-за наличия отдельных двойных связей, которые резонируют на более высоких частотах. После полного восстановления оксида графена до графена обычно происходит сдвиг полосы в область меньших частот. Как видно из рисунка, этого не произошло.

Также в раман-спектре GO присутствует D-полоса около 1360 см^{-1} , которая характеризует степень дефектности графена и активна только тогда, если дефекты участвуют в двойном резонансом рассеянии вблизи зоны Бриллюэна. Поэтому часто используется соотношение интенсивностей ID/IG для установления размеров доменов с sp^2 гибридизацией в углеродных материалах. Полученные данные показали, что соотношение интенсивностей G и D-полос после абляции практически не изменилось. Что свидетельствует об отсутствии реакции восстановления оксида графена во время лазерного облучения.

В спектре свечения дисперсии GO регистрируется широкая полоса с максимумом около 450 нм. При изменении длины волны возбуждения свечения с 320 нм на 350 нм положение и форма полосы флуоресценции не изменилась. Интенсивность флуоресценции при этом увеличилась на ~20 %. После абляции спектр свечения также практически не изменил своей формы, однако интенсивность свечения возросла в 1,8 раза для обеих длин волн возбуждения.

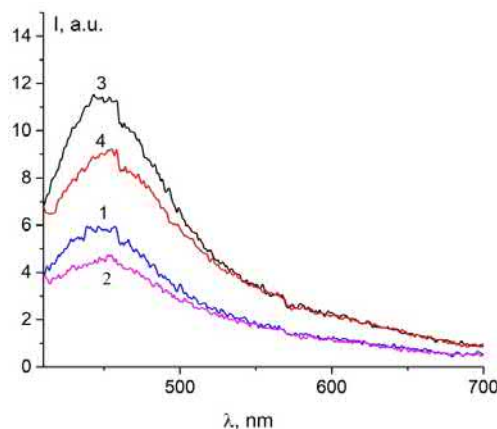


Рисунок 3. (а) Спектры флуоресценции дисперсии GO до (1,2) и после (3,4) абляции: 1,3 – $\lambda_{ex}=320\text{ нм}$; 2,4 – $\lambda_{ex}=350\text{ нм}$

Это можно было бы объяснить ростом оптической плотности раствора после абляции. Однако значение D возросло только лишь на 5%. Следовательно, рост интенсивности свечения связан с другими процессами. Как показали измеренные спектры возбуждения флуоресценции основной вклад в свечение GO дают центры, активно поглощающие свет в области 320-340 нм. После лазерной абляции их изменения практически не происходит. При регистрации спектра возбуждения на длинноволновом краю свечения – около 580 нм был получен спектр, схожий по форме со спектром поглощения GO. Возбуждение свечения на 230 нм не дало заметного свечения в сине-зеленой области спектра. В настоящее время механизм возникновения флуоресценции в графеновых наноструктурах остается не до конца изученным, но большинство авторов (Lin et al., 2015; Song et al., 2014) считают, что она может быть отнесена к различным излучающим группам или локализованным электронно-дырочным парам благодаря изоляции sp^2 кластеров внутри sp^3 матрицы.

Данная работа выполнена в рамках исследовательского гранта AP08052672, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

- Lin, T.N., Chih, K.H., Yuan, C.T., Shen, J.L., Lince, C.A.J., Liud, W.R., 2015. Laser-ablation production of graphene oxide nanostructures: from ribbons to quantum dots. *Nanoscale* 7, 2708–2715
- Song, S.H., Jang, M.-H., Chung, J., Jin, S.H., Kim, B.H., Hur, S.-H., Yoo, S., Cho, Y.-H., Jeon, S., 2014. Highly efficient light-emitting diode of graphene quantum dots fabricated from graphite intercalation compounds. *Adv. Opt. Mater.* 11, 1016-1023.

PHASE TRANSITIONS IN CHAIN STRUCTURE CRYSTALS TlInSe_2

V. Aliyev¹, E. Kerimova¹, V. Rustamov²

¹*Institute of Physics, NAS Azerbaijan*

Baku, AZ-1143, Azerbaijan, e-mail: prof.vugar.aliyev@gmail.com

²*Ganja State University*

Ganja, AZ-2001, Azerbaijan, e-mail: isgandarovrashad@gmail.com

Abstract

Heat capacity and lattice parameters temperature dependences of chained crystal TlInSe_2 have been investigated in this work. For the first time, it has been found that the phase transition takes place at temperatures 135 and 184 K in this crystal. The changes of the temperature dependence of heat capacity and lattice parameters of TlInSe_2 in the region of phase transition is supposed to be connected with the presence of an incommensurate phase in this crystal.

Key words: crystal, heat capacity, lattice parameters, phase transition

1. Introduction

This paper presents results of an investigation of the temperature dependence of lattice parameter and heat capacity TlInSe_2 crystals in the 80–300 K temperature range.

The interest of such kind of investigations is caused by following circumstances. Firstly, it was predicted theoretically (Guseinov, 1979) that phase transition is possible in TlSe type crystals, to which TlInSe_2 belongs. Secondly, an incommensurate phase transition was found in our previous investigations to exist in isostructural TlGaTe_2 crystals (Aliyev, 1987).

2. Methods of investigation

X-ray investigation has been carried out using X-ray diffractometer DRON-3 (Cu, K_α - radiation) with low temperature attachment URNT-180, which allows to carry out X-ray measurements at low and high temperatures. Heat capacity temperature dependence $C_p(T)$ was measured using an adiabatic calorimetry installation with automatic control of temperature, in steps of 0.5 K.

3. Results and discussions

From detailed X-ray investigation of TlInSe_2 it was discovered the unusual temperature behavior of the $a(T)$ lattice parameter. As it is shown in Figure, the lattice parameter $a(T)$ is almost constant within the temperature regions 130-140, 170- 185 and 200-220K. However, $a(T)$ increases monotonically with temperature outside of these regions. The lattice parameter c also shows the anomalies at the same temperature regions. Bragg reflexes correlates well with temperature dependence of a . It should be noticed that the presence of plateau regions in the lattice parameters temperature dependence is characteristic for the phase transition phenomenon which has been observed in such compounds as ZnP_2 (Zaretzky, 1986), CdP_2 (Sheleg, 1982), RbZnO_3 (Kochetkov, 1979), $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_3$ (Jamamoto, 1980) and others. It must be emphasized that for all crystals mentioned above the invariable sections in the temperature dependence of the lattice parameter $a(T)$ correspond to incommensurate phase.

Due to anomalies observed in the lattice parameters temperature dependence we have carried out more detailed investigations of $C_p(T)$ in single TlInSe_2 . It must be noticed that temperature dependence of $C_p(T)$ in polycrystalline TlInSe_2 does not have a phase transition anomaly (Aliyev, 1985). But the numerical values of C_p in the investigated region were in good agreement with that presented in paper (Aliyev, 1987).

The results of $C_p(T)$ measurements presented in Figure. As seen in this figure, there are two anomalies in $C_p(T)$: in the temperature regions 130-140K and 180-188K. The value of ΔC_p and the temperature at which the anomaly takes place changed at repeatedly among measurements and thus depend on the rate of heating. It should be noticed that for TlGaTe_2 , TlGaSe_2 and TlInS_2 , which also belong to ABC_2 ternary crystals, commensurate-incommensurate character of phase transition was established. It is also notable that hysteresis of the measured parameters was typical of such crystals.

Investigation of the temperature dependence of heat capacity and lattice parameters of TlInSe_2 single crystals show that there is a phase transition connected with forming of the incommensurate phase in the temperature interval between 135K and 185K.

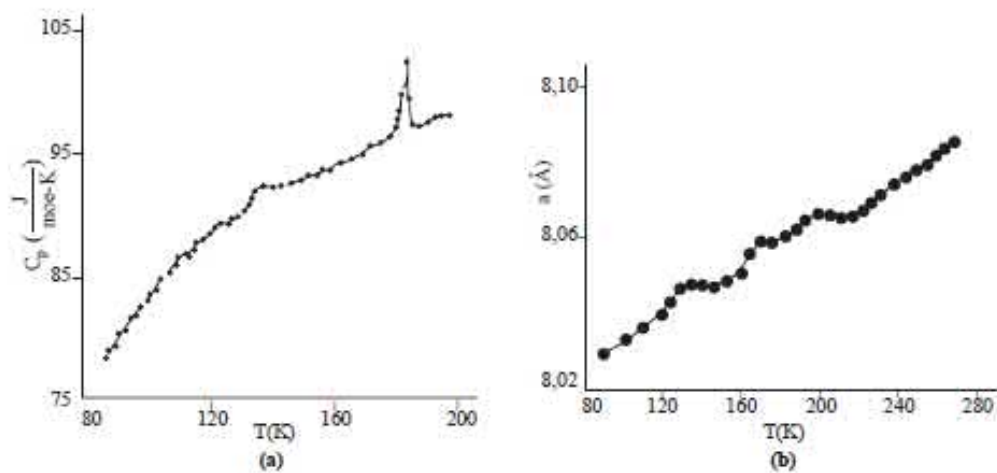


Figure. Temperature dependence of heat capacity of TlInSe₂ (a); Temperature dependence of lattice parameter $a(T)$ (b).

References

- Aliyev V.A., Aljanov M.A., Aliyev S.A.? 1987. Pisma v ZHTF. 45, 9, 418-420.
Aliyev V.A., Guseinov G.D., 1985. Preprint № 135, p.55.
Guseinov J.A., Nizameddinova M.A., 1979. Crystallography. 24, 6, 1266-1267.
Jamamoto N., Jagi K., Honja L., Kimura M., Kavamura J., 1980. J. Phys. Soc. Japan. 48, 1, 185-191.
Kochetkov V.V., Venevtzev Yu.N., Vostriko N.A., 1979. Crystallography. 24, 4, 858-859.
Sheleg A.U., Novikov V.P., 1982. Phys. Stat. Sol. 24, 11, 3508-3511.
Zaretzky V.V., Sheleg A.U., 1986. FTT. 24, 1, 63-71.

ВЛИЯНИЕ γ - РАДИАЦИИ НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ МЕДЬЮ И ИРИДИЙ

**М.Ю. Ташметов¹, Ш. Махкамов¹, Ш.А. Махмудов¹, А.А. Сулаймонов¹, А.К. Рафиков¹,
Н.Ж. Одилова², Ж.З. Мирзарайимов³**

¹Институт Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан
Ташкент, 100214, Узбекистан, e-mail: makhmudov@inp.uz

²Каршинский государственный университет,
Карши, 180100, Узбекистан

³Наманганский инженерно-технологический институт
Наманган, 160115, Узбекистан.

Аннотация

Обсуждается радиационная стабилизация времени жизни носителей заряда в *p*-типа кремнии легированного с примесями медью и иридии при последующем гамма облучении до флюенса $\sim 10^{18}$ см⁻². Предложен механизм, объясняющий этот эффект, основанный на представлении вероятности механизма рекомбинации в виде суммы вероятностей рекомбинации радиационных центров и рекомбинации через барьерный механизм, взаимно компенсирующих друг друга.

Ключевые слова: нейтронная трансмутация, время жизни неосновных носителей заряда, нейтронно легированный кремний, квазихимическая реакция, термодфекты, концентрация рекомбинационных центров.

Проведенные исследования влияния γ -квантов ⁶⁰Со до флюенсов $2 \cdot 10^{18}$ см⁻² на время жизни неосновных носителей заряда в нейтронно трансмутационном легированном кремнии показали, что с ростом степени компенсации кремния примесями Cu, Ir в НЛК *p*-типа значение τ деградирует в ~ 2 раза меньше по сравнению с не легированным нейтронно трансмутационным кремнием *p*-типа (Юнусов и др., 2001, Винецкий и др., 1979). Такой эффект обусловлен взаимодействием примесных атомов с радиационными дефектами.

На рис. 1 приведена зависимость времени жизни носителей заряда от дозы γ - облучения в образцах *p*-Si, *p*-Si<B, Cu> и *p*-Si<B, Ir>. Как видно из рисунка, относительное снижение времени жизни носителей заряда (τ/τ_0) в кремнии, легированном медью и иридии, медленнее, чем в контрольном кремнии.

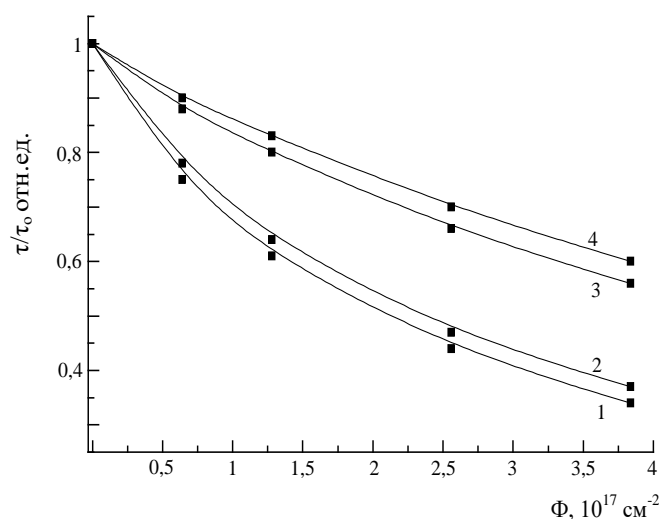


Рис.1. Зависимость τ/τ_0 от дозы γ - облучения в *p*-Si (1,2), *p*-Si<B, Ir> (3) и *p*-Si<B, Cu>(4) образцах, $T_{\text{диф}}=1275^\circ\text{C}$

Далее определялся коэффициент радиационного изменения времени жизни носителей заряда в легированном и контрольном кремнии (рис. 2). В эксперименте величина коэффициента радиационного изменения времени жизни носителей заряда (K_τ) определяется наклоном участков дозных зависимостей $[\Delta(1/\tau)] / \Delta\Phi$. На начальном этапе облучения до дозы $\sim 4 \cdot 10^{17}$ см⁻² изменение

времени жизни носителей заряда в легированном и контрольном кремнии удовлетворительно описывается следующими выражениями (рис.2):

$$1/\tau = 1/\tau_0 + K_\tau \Phi, \quad \text{т.е.} \quad \tau = \tau_0 / (1 + \tau_0 K_\tau \Phi), \quad (1)$$

где τ_0 , τ - время жизни носителей заряда до и после облучения, соответственно, Φ - флюенс γ - радиации. Значения K_τ приведены в табл.1.

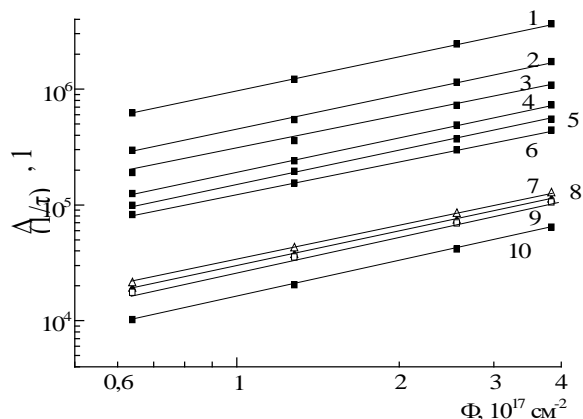
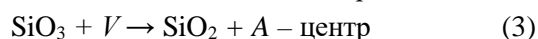
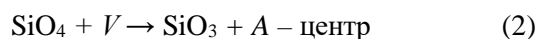


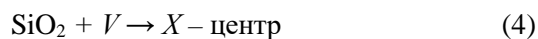
Рис.2. Зависимость величины $\Delta(1/\tau)$ в $p\text{-Si}\langle B \rangle$ (1, 2) и $p\text{-Si}\langle B, Ir \rangle$ (3, 4, 5, 6), а также в $p\text{-Si}\langle B, Cu \rangle$ (7, 8, 9, 10) в быстро (2, 4, 6, 8, 10) и медленно (1, 3, 5, 7, 9) охлажденных образцах от дозы γ - облучения при различных температурах диффузии: 1-, 2-, 3-, 7- 1075 °С; 4-, 8- 1175 °С; 5-, 9- 1275 °С; 6-, 10- 1285 °С

Таб. 1. Параметры легированного и контрольного кремния p-типа до и после γ -облучения

Тип образцов	ρ , Ом·см	$T_{\text{диф.}}$, °С	Скорость охлаждения, град/мин	N_{Cu} , см ⁻³		τ_0 , с	K_τ , см ² /с
				$N_{\text{общ.}}$	$N_{\text{акт.}}$		
p-Si	10,2	1075	250 (II- тип)	$5 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-12}$
p-Si	10		40 (I- тип)			$1,2 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-12}$
p-Si<Ir>	9,7		250 (II- тип)			$2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$
p-Si<Cu>	9,6		40 (I- тип)			$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$
p-Si	12	1175	250 (II- тип)	$9 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{13}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-12}$
p-Si	10		40 (I- тип)			$1,4 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-12}$
p-Si<Ir>	9,1		250 (II- тип)			$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
p-Si<Cu>	8		40 (I- тип)			$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$
p-Si	10,7	1275	250 (II- тип)	$1,2 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{13}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$
p-Si	11		40 (I- тип)			$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-12}$
p-Si<Ir>	9,8		250 (II- тип)			$5,9 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-13}$
p-Si<Cu>	9,6		40 (I- тип)			10^{14}	$3,3 \cdot 10^{-13}$
p-Si<B, Ir>	112	1285	250 (II- тип)	$1,8 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{14}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
p-Si<B, Cu>	88		40 (I- тип)			$4 \cdot 10^{14}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$

Как видно из таблицы, во-первых, с ростом концентрации меди и иридии в легированном кремнии K_τ снижается; во-вторых, значение K_τ в легированном кремнии меньше, чем в контрольном кремнии. Эти факты объясняются следующим образом. На основе анализа работ (Юнусов и др., 2001, Абдурахманов и др. 1985, Tashmetov and oth., 2019) предлагаем схему квазихимических реакций, протекающих под действием термического и радиационного воздействия в легированном кремнии. В легированном и контрольном кремнии после воздействия проникающей радиации концентрация примесных [VM] и радиационных (типа А [VO] - и К [WOC])-центров, а также соединений типа [MO] растет в результате радиационного распада кластеров [MMM], силицидов [IM] и соединений типа SiO_n , возникших в процессе высокотемпературной обработки. Это приводит к повышению степени микронеоднородности по проводимости в легированных образцах по сравнению с контрольными, поэтому в легированных образцах значения K_τ меньше, чем в контрольных. В состав термодиффектов входит от двух до четырех атомов кислорода. Взаимодействие этих дефектов с вакансиями увеличивает концентрацию А-центров при облучении. Это можно описать следующей схемой реакций (Yunusov and oth., 2000, Пагава и др., 2007):





В процессе облучения дефекты в легированном кремнии (кластеры, силициды) переходят к более равновесному состоянию, чему способствуют как радиационно-стимулированная диффузия примесей, так и образование большого количества вакансий и междоузельных атомов. В результате увеличивается вероятность образования примесных пар типа CuO, Cu₂O и IrSi. CuO, Cu₂O электрически неактивные дефекты, в свою очередь, уменьшают концентрацию кислорода, который снижает эффективность образования А- и К- центров в легированном кремнии по сравнению с контрольным (когда концентрация атомов меди сравнима с концентрацией атомов кислорода эффект проявляется более четко). Во-вторых, с ростом концентрации атомов меди и иридия, повышается микронеоднородность по проводимости в высокоомных легированных кремния. В результате влияния этих двух факторов значение K_T эффективно снижается в кремнии, легированном медью и иридием, по сравнению с контрольным.

Известно, что с ростом дозы γ -радиации одновременно увеличивается микронеоднородность по проводимости и концентрация рекомбинационных центров (Махкамов и др., 2015, Daus and oth., 2018). В результате время жизни носителей заряда ограничивается двумя каналами рекомбинации (Кожемяко и др., 2019): обычным - через рекомбинационный центр (в данном случае это радиационные центры) и «барьерным» - с вероятностью $1/\tau_\gamma^{PD}$ и $1/\tau^b$ соответственно; поэтому $1/\tau_{PC} = \alpha\Phi$, т.е. пропорционально дозе облучения (Φ). Но влияние рекомбинационных центров с ростом Φ не наблюдается до тех пор, пока не устанавливается равенство: $1/\tau_{PC} = 1/\tau^b$. При $1/\tau_{PC} = 1/\tau^b$ время жизни неосновных носителей заряда стабилизируется в определенном интервале дозы облучения.

Выводы

Показано, что в p-Si<B, Cu> и p-Si<B, Ir> относительное изменение концентрации носителей заряда в ~ 2 раза медленнее, чем в контрольном кремнии p-Si, что объясняется основанный на представлении вероятности механизма рекомбинации в виде суммы вероятностей рекомбинации радиационных центров и рекомбинации через барьерный механизм, взаимно компенсирующих друг друга.

Обнаружено, что ростом концентрации меди и иридия в легированном кремнии K_T снижается; во-вторых, значение K_T в легированном кремнии меньше, чем в контрольном кремнии, что объясняется появлением и повышением микронеоднородности по проводимости в легированном кремнии.

Список литературы

- Daus Yu.V., Yuldaev I.V., Stepanchik G.Yu., 2018. Applied Solar Energy. 54, 2, 37-141.
 Tashmetov M.Yu., Makhmudov Sh.A., Sulaymonov A.A., Rafikov A.K., Abdurayimov B.Zh., 2019. Photosensors Based on Neutron Doped Silicon. Applied Solar Energy. 55, 1, 71-73.
 Yunusov M.S., Karimov M., Alikulov M.N., Begmatov K., 2000. The radiation-induced defects production in p-type silicon doped by impurities of transitional elements. Radiation Effects and Defects in Solids. 152, 171-180.
 Абдурахманов К.П., Витман Р.Ф., Далиев Х.С., Лебедев А.А., Утамурадова Ш.Б., 1985. Исследование влияния γ -облучения на свойства n-Si<Mn> с помощью DLTS. ФТП. 19, 9, 1617-1619.
 Винецкий В.Л., Холодарь Г.А., 1979. Радиационная физика полупроводников. Киев:Наукова думка, 336 с
 Глазов В.М., Тимошин Г.Г., Михайлов М.С., 1997. К обоснованию выбора легирующих добавок для повышения термостабильности кремния. Неорганические материалы. 33, 6, 647-651.
 Махкамов Ш., Махмудов Ш.А., Бегматов К.А., Рафиков А.К., Сулаймонов А.А., Эргашев Х., 2015. Сборник докладов Международной конференции «Современные материалы и технологии». Тбилиси, Грузия 2015 г. 21-23 октября, 90-92.
 Махкамов Ш., Ташметов М.Ю., Махмудов Ш.А., Рафиков А.К., Сулаймонов А.А., Мирзараимов Ж.З., 2019. Термическая стабильность времени жизни носителей заряда в перекомпенсированном n-Si<B, S>. IX Международная конференция "Современные проблемы ядерной физики ядерных технологий" Ташкент, Узбекистан, 24-27 сентября 2019 г., 221-223.
 Пагава Т.А., 2007. Особенности отжига радиационных дефектов в облученных кристаллах p-Si. ФТП. 41, 6, 651-653.
 Юнусов М.С., Каримов М., Джалелов М.А., 2001. К вопросу о стабилизации электрофизических свойств в компенсированном кремнии при облучении γ -квантами ⁶⁰Co. ФТП. 35, 3, 317-320.

МЕХАНИЗМЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ, МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК ПЕРЕХОДОВ И НАНОРАЗМЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В ДЫРОЧНО-ЛЕГИРОВАННЫХ КУПРАТАХ

С. Джуманов, У.Т. Курбанов, Ж.Ш. Рашидов

*Институт Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан
Ташкент, 100214, Узбекистан, e-mail: dzhumanov@inp.uz, ukurbanov@inp.uz*

Аннотация

В работе изучены новые механизмы локализации дырочных носителей, металл-диэлектрик переходов и наноразмерного разделения фаз в неоднородных дырочно-легированных купратах и предложены количественные теоретические описания этих взаимосвязанных явлений.

Ключевые слова: купраты, металл-диэлектрик переходы, наноразмерное разделение фаз, поляроны.

1. Введение.

В нелегированных медно-оксидных соединениях (купратах), сильные электронные корреляции вызывают локализацию носителей и моттовского металл-диэлектрик перехода. Эти материалы являются мотт-халльбардовскими диэлектриками с переносом заряда (ПЗ) (Kato et.al., 2007, Dzhumanov et.al., 2013, Imada et.al., 1998, Phillips, 2010, Dzhumanov, 2013). Электронная структура купратов резко изменяется с легированием и низкоэнергетическая электронная структура легированных купратов сильно отличается от высокоэнергетической электронной структуры мотт-халльбардовского диэлектрика с ПЗ. Легированные купраты являются неоднородными системами (где примеси и носители заряда распределяются неравномерно), причем недолегированные купраты являются более неоднородными, чем сверхлегированные купраты (Hücker et.al., 2007, Pasupathy et.al., 2008, Toyozawa, 1983, Джуманов и др., 2018). В таких неоднородных материалах явления локализации носителей и металл-диэлектрик переходы (МДПы) очень осложняются многими факторами, такими как неоднородными распределениями примесей (допантов) и носителей заряда, носитель-дефект-решеточными и носитель-решеточными взаимодействиями, специфическими видами упорядочения носителей зарядов, которые часто были проигнорированы в существующих теоретических подходах к проблеме локализации носителей и МДПов в купратных высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП). В этой работе нами изучены возможные механизмы локализации дырочных носителей, металл-диэлектрик переходов и наноразмерного разделения фаз в неоднородных дырочно-легированных купратах.

2. Механизмы локализации и сегрегации носителей.

В процессе p -типа легирования купратов сперва квази-свободные дырки, имеющие эффективную массу m^* , появляются в валентной зоне кислорода. В полярных купратах эти дырочные носители заряда взаимодействуют как с колебаниями решетки, так и с дефектами кристаллической решетки (например, легирующие допанты или примеси) и автолокализуются либо вблизи дефектов с образованием локализованной примесных состояний (несобственная автолокализация дефектов) или локализуются в бездефектной деформируемой решетке с образованием локализованных поляронных состояний (собственная автолокализация фононов).

Здесь мы используем континуальную модель, предложенную в (Toyozaawa, 1983) и адиабатическое приближение для вычисления энергии основного состояния системы дефект (допант)-дырочный носитель в полярных кристаллах. В этой модели кулоновское взаимодействия между носителями (в двухчастичной системе) и носитель-дефектное взаимодействия, состоящие из короткодействующей $V_0\delta(r)$ и дальнедействующей частей - $Ze^2/\epsilon_\infty r$ (где ϵ_∞ высокочастотная диэлектрическая проницаемость), дырочный носитель и дефект взаимодействует с упругой дилатацией среды $\Delta(r)$ через их соответствующие деформационные потенциалы E_d и E_{dD} , и с полем электростатического потенциала $\phi(r)$ поляризации ионного смещения через их соответствующие заряды e и Ze .

После минимизации функционала полной энергии $E_1\{\Delta, \phi, \psi\}$ (ψ волновая функция дырочного носителя) такой связанной дырка-дефект-решеточной системы в отношении Δ , ϕ и ψ получаем следующий функционал (Джуманов С и др., 2018):

$$E_1(\beta) = A \left[\beta^2 - g_s(1 + b_s)\beta^3 - g_l \left(1 - \eta + \frac{16}{5} Z\eta \right) \beta \right] \quad (1)$$

где $A = \hbar^2/2 m^* a_0^2$, m^* - эффективная масса носителя, a_0 параметр решетки, K упругая постоянная решетки, $g_s = E_d^2/16 \pi K a_0^3 A$ и $g_l = 5 e^2/16 \epsilon_\infty a_0 A$ безразмерные параметры короткодействующей и дальнодействующей носитель-фононной связи, $b_s = 16[E_{dD}/E_d - K V_0/E_d^2]$ параметр короткодействующей носитель-дефект-фононной связи, V_0 короткодействующий потенциал примеси, Z зарядовая состояния примеси.

Минимизация функционала (1) по вариационному параметру β дает энергию основного состояния $E_1(\beta_{min})$ дырок возле примесей. При этом энергия связи такого дырочного носителя соответственно определяются как $E_{Ip} = |E_1(\beta_{min})|$. Далее при $b_s=0$ и $Z=0$ из (1) получаем соответственно значение энергии связи поляронов $E_p = |E_1(\beta_{min})|$.

Таким образом, основными состояниями дырочных носителей являются их автолокализованные (т.е. локализованные несобственные и собственные поляронные) состояния, лежащие в энергетической щели ПЗ купратов. Большая степень ионности купратов $\eta = \epsilon_\infty/\epsilon_0 \ll 1$ усиливает полярное электрон-фононное взаимодействия и тенденции к образования полярона. Действительно, основными носителями заряда в дырочно легированных купратах являются большие поляроны (Emin et.al.,2013) и сильные электрон-фононные взаимодействия являются ответственными за возрастание массы поляронов $m_p = (2-3)m^*$ (Basov and Timusk, 2005) (где эффективная масса m^* равна массе свободного электрона m_e). Нами показано, что энергия основного состояния или энергия связи E_{Ip} несобственных поляронов будет возрастать с уменьшением ϵ_∞ от 5 до 3 или с увеличением η от 0 до 0.12 и равно $E_{Ip} \approx 0.11 - 0.18$ эВ (для $\epsilon_\infty = 3.5 - 4.5$ и $\eta = 0.12$) и $E_{Ip} \approx 0.086 - 0.14$ эВ (для $\epsilon_\infty = 4$ и $\eta = 0 - 0.12$). В то время как энергия связи собственных поляронов заметно уменьшается с увеличением η от 0 до 0.12 (т.е. $E_p \approx (0.085 - 0.065)$ эВ для $\epsilon_\infty = 4$ и $\eta = 0 - 0.12$), но увеличивается от 0.054 эВ до 0.09 эВ с уменьшением ϵ_∞ от 4.5 до 3.5 при $\eta = 0.10$. Мы считаем, что носитель-дефект-фононные и носитель-фононные взаимодействия вместе с неоднородностью распределения зарядов играют важную роль в дырочно-легированных купратах и являются ответственными за локализацию и сегрегацию носителей, которые могут проявляться через локальное (наноразмерное) разделение фаз в реальном пространстве и образование полос (страйпов) (т.е. поляронные носители образуют металлические домены, разделенные диэлектрическими доменами (Dzhumanov et al., 2014)).

3. Возможные металл-диэлектрик переходы и наноразмерное разделение фаз.

В отличие от моттовского и андерсоновского механизмов локализации носителей, другие механизмы, такие как сильные носитель-дефект-фононные и носитель-фононные взаимодействия также могут вызвать локализации носителей и МДПы в легированных купратах. Условие локализации носителей или нового МДП может быть записано в виде

$$\frac{E_{Ip}}{\epsilon_{IF}} \geq 0.5 \frac{a}{R} \quad (2)$$

Точно так же, МДП может также обусловлен сильным носитель-фононным взаимодействием и критерий для такого МДП можно записать в виде

$$\frac{E_p}{\epsilon_F} \geq 0.5 \frac{a_p}{R_p} \quad (3)$$

где ϵ_F энергия Ферми собственных больших поляронов, R_p радиус этих поляронов. Рассмотрим теперь вопрос о возможности вышеуказанных новых МДПов в легированных купратах. Энергии Ферми несобственных и собственных поляронов даются выражениями

$$\epsilon_{IF} = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3}}{2m_i^*} \quad \text{и} \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3}}{2m_p} \quad (4)$$

Тогда получим следующие критерии для новых металл-диэлектрик переходов:

$$x_{c1} = \frac{1}{3\pi^2 n_a} \left(\frac{4m^* E_{Ip} R}{\hbar^2 a} \right)^{3/2} \quad (5)$$

$$\text{и} \quad x_{c2} = \frac{1}{3\pi^2 n_a} \left(\frac{4m_p E_p R_p}{\hbar^2 a_p} \right)^{3/2} \quad (6)$$

Для простой кубической, объемно-центрированной и гранецентрированной кубической сверхрешеток с $z = 6, 8$ и 12 , постоянные решетки могут быть определены соответственно из

соотношений $2R = a$ (или $2R_p = a_p$), $2R = (\sqrt{3/2})a$ (или $2R_p = (\sqrt{3/2})a_p$) и $2R = (a/\sqrt{2})$ (или $2R_p = (a_p/\sqrt{2})$).

В случае простой кубической сверхрешетки поляронов, выражения (5) и (6) можно переписать в виде

$$x_{c1} = \frac{1}{3\pi^2 n_a} \left(\frac{2m^* E_{Ip}}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3 n_a} (2m^* E_{Ip})^{3/2} \quad (7)$$

и

$$x_{c2} = \frac{1}{3\pi^2 n_a} \left(\frac{2m_p E_p}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3 n_a} (2m_p E_p)^{3/2} \quad (8)$$

Можно оценить x_{c1} и x_{c2} полагая, что $m_j^* \approx 2.2 \cdot m_e$ и $m_p \approx 2 \cdot m_e$ для дырочно-легированных купратов. Далее мы используем рассчитанные значения $E_{Ip} \approx (0.103-0.130)$ эВ (при $\varepsilon_\infty = 4$ и $\eta = 0.04-0.10$), $E_p \approx (0.068-0.078)$ эВ (при $\varepsilon_\infty = 4$ и $\eta = 0.04-0.10$) для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) и $E_{Ip} \approx (0.135-0.171)$ эВ (при $\varepsilon_\infty = 3.5$ и $\eta = 0.04-0.10$), $E_p \approx (0.090-0.102)$ эВ (при $\varepsilon_\infty = 3.5$ и $\eta = 0.04-0.10$) для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO).

Принимая во внимание, что соответствующие значения V_a в LSCO и YBCO приблизительно равны 190 \AA^3 и 100 \AA^3 , мы получаем $n_a \approx 0.53 \cdot 10^{22} \text{ см}^3$ (для LSCO) и $n_a \approx 10^{22} \text{ см}^3$ (для YBCO). Используя приведенные выше значения параметров (m_j^* , m_p , E_{Ip} , E_p и n_i) мы находим значения критических концентрации $x_{c1} \approx 0.092-0.130$ и $x_{c2} \approx 0.043-0.052$ для LSCO и $x_{c1} \approx 0.073-0.104$ и $x_{c2} \approx 0.034-0.042$ для YBCO. Эти результаты находятся в разумном согласии с существующими экспериментальными данными по МДПам и наноразмерным разделениям фаз (т.е. образованию страйпов) в легированных купратах (Imada et al., 1998, Hücker et al., 2007, Walz, 2002, Ichikawa et al., 2000, Komiya et al., 2002).

Видно, что в неоднородных дырочно-легированных купратах МДПы и наноразмерные разделения фаз в металлические (при $x > x_{c1}, x_{c2}$) и диэлектрические (при $x < x_{c1}, x_{c2}$) области могут происходить в широком диапазоне концентрации дырок начиная от $x \approx 0.03$ (слаболегированная область) до $x \approx 0.13$ (недолегированная область, включая «магическое легирование $x = 1/8$). Из приведенных выше результатов следует, что металлические и диэлектрические фазы в этих материалах сосуществуют при значениях легирования лежащих в интервале $0.035 \leq x \leq 0.130$ и подавление сверхпроводимости должно происходить в недолегированных купратах при значениях легирования около $x = 0.125$ из-за увеличения диэлектрических областей при $x < 0.13$.

4. Выводы.

Нами изучены новые механизмы локализации дырочных носителей, МДПов и наноразмерного разделения фаз в неоднородных дырочно-легированных купратах и предложены количественные теоретические описания этих взаимосвязанных явлений. При этом нами показано, что основными носителями заряда в этих легированных мотт-халбардовских диэлектриках являются несобственные и собственные большие поляроны и сильные дырочно-дефект (примесь)- решеточные и электрон (дырка)-решеточные взаимодействия вместе с неоднородностями распределения дырочных носителей являются ответственными за локализации и сегрегации носителей, упорядочение поляронных носителей, образование узких примесных и поляронных зон в щели ПЗ купратов, новые МДПы и наноразмерные разделения фаз на диэлектрические (обедненные носителями) и металлические (насыщенные носителями) области в виде статических и динамических полос (страйпов). Наши результаты показывают, что в LSCO и YBCO новые МДПы возможны как в сильно недолегированных ($x \approx 0.03-0.05$) так и в умеренно недолегированных ($x \approx 0.05-0.13$) купратах. В этих системах металлические и диэлектрические полосы сосуществуют при ($x \approx 0.03-0.13$). Наши теоретические предсказания согласуются с экспериментальными данными на МДПам и образованию страйпов в LSCO и YBCO.

Работа поддержана грантом ОТ-Ф2-15 (2016-2019) Министерства инновационного развития Республики Узбекистан, Программой фундаментальных исследований Института ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан (2020 г).

Список литературы

- Basov D.N., Timusk T., 2005. Rev. Mod. Phys. 77, 721.
Dzhumanov S., 2013. Theory of Conventional and Unconventional Superconductivity in the High- T_c Cuprates and Other Systems. New York: Nova Science Publishers.
Dzhumanov S. et al., 2013. Physica B. 427, 22.
Dzhumanov S. et al., 2014. Superlattices and Microstructures. 68, 6.
Emin D., 2013. Polarons. Cambridge.: Cambridge University Press.
Hücker M. et al., 2007. Physica C. 460-462, 170; Strässle S. et al., 2007. Physica C. 460-462, 890.
Ichikawa N. et al., 2000. Phys. Rev. Lett. 85, 1738.
Imada M. et al., 1998. Rev. Mod. Phys. 70, 1039.
Kato T. et al., 2007. Physica C. 460-462, 880.
Komiya S. et al., 2002. Phys. Rev. B. 65, 214535.
Pasupathy A.N. et al., 2008. Science. 320, 196.
Phillips P., 2010. Rev. Mod. Phys. 82, 1719.
Toyozawa Y., 1983. Physica B. 116, 7.
Walz F., 2002. J. Phys.: Condens. Matter. 14, R285.
Джуманов С., Курбанов У.Т., Худайбердиев З.С., 2018. ДАН РУз. 6, 14.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $TiGaS_2-TiTmS_2$ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $TiGa_{1-x}Tm_xS_2$ ($x=0; 0,001; 0,005; 0,01; 0,02$)

Э. Керимова, Ф. Сеидов, Н. Гасанов, К. Гусейнова, З. Хахвердиева

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, AZ1143, Азербайджан, e-mail: ngasanov@yandex.ru

Аннотация

Построена диаграмма состояний системы $TiGaS_2-TiTmS_2$, установлено, что при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение Tl_2GaTmS_4 с конгруэнтным плавлением при температуре 1770 К. При комнатной температуре на основе $TiGaS_2$ образуются твердые растворы до 4 мол% $TiTmS_2$, а на основе $TiTmS_2$ - до 2 мол% $TiGaS_2$. На основе рентгенографического анализа показано, что синтезированные соединения $(TiGaS_2)_{1-x}(TiTmS_2)_x$ ($x=0,001; 0,005; 0,01$ и $0,02$) имеют моноклинную пространственную группу симметрии $C2/c$. Исследование оптических свойств монокристаллов твердых растворов $TiGa_{1-x}Tm_xS_2$ ($x = 0,001; 0,005; 0,01$ и $0,02$) при низких температурах показало, что по мере увеличения концентрации тулия в твердых растворах происходит низкоэнергетическое смещение края оптического пропускания, причем немного уменьшается средний температурный коэффициент ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: твердые растворы, диаграмма состояний, край оптического поглощения.

1. Экспериментальная часть

В работе изучено взаимодействие в системе $TiGaS_2-TiTmS_2$, для чего образцы системы были получены прямым сплавлением элементов высокой чистоты в кварцевых ампулах, вакуумированных до $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па. Низкотемпературную часть диаграммы состояния системы $TiInS_2-TiYbS_2$ исследовали на приборе НТР-64, а высокотемпературную – на установке ВДТА-8, позволяющей работать до 2470 К под давлением спектрально чистого гелия. Рентгенограммы порошковых образцов снимали на установке УРС-55 в CuK_{α} -излучении в камере РКД-57,3.

Для исследования оптических свойств $TiGa_{1-x}Tm_xS_2$ ($x = 0,001; 0,005; 0,01$ и $0,02$) были получены его монокристаллы, выращенные видоизмененным методом Бриджмена-Стокбаргера в специально изготовленных ампулах из плавленого кварца. Внутренние стенки ампулы были покрыты слоем графита. Ампулы помещали в вертикальную двухзонную печь. Равновесную температуру в верхней высокотемпературной зоне устанавливали на 25-30 К выше температуры плавления ($T_{пл}$) вещества, а температура низкотемпературной зоны была на 30-40К ниже $T_{пл}$. Между этими двумя зонами имелась переходная зона с градиентом температуры ~ 20 К/см. Ампула с веществом с помощью специального механизма вводилась вдоль оси трубчатой печи в верхнюю высокотемпературную зону и после 15-20-часовой стабилизации режима перемещалась вниз со скоростью 0.8 мм/час. За 7-8 дней ампула с веществом, полностью пройдя через переходную зону кристаллизации, оказывалась в низкотемпературной зоне. Затем температуры обеих зон медленно (2-3 суток) понижались до комнатной (Керимова, 2012).

Для изучения спектров оптического пропускания твердых растворов $TiGa_{1-x}Tm_xS_2$ их образцы скалывались от монокристаллического слитка и имели форму тонких пластинок с толщиной от 20 до 140 мкм. Свет направлялся на образцы параллельно кристаллографической оси c . Исследования спектров оптического пропускания проводились при помощи установки на основе монохроматора МДР-23 и криостата «УТРЕКС» с автоматической стабилизацией температуры. Приемником излучения служил ФЭУ-100. Разрешение установки составило 2 Å.

2. Результаты и обсуждение

Построенная по результатам дифференциально-термического анализа диаграмма состояний системы $TiGaS_2-TiTmS_2$ показана на рис. 1. Как следует из данной диаграммы, в исследуемой системе при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение Tl_2GaTmS_4 с конгруэнтным плавлением при температуре 1770 К. При комнатной температуре на основе $TiGaS_2$ образуются твердые растворы до 4 мол% $TiTmS_2$, а на основе $TiTmS_2$ - до 2 мол% $TiGaS_2$. Координаты перитектической и эвтектической точек соответствуют следующему составу и температуре: 14 мол% $TiTmS_2$ и 1296К, 55 мол% $TiTmS_2$ и 1695 К. При перитектической температуре на основе $TiGaS_2$ растворяется до 30 мол% $TiTmS_2$.

Рентгенографический анализ показал, что синтезированные соединения $(TiGaS_2)_{1-x}(TiTmS_2)_x$ ($x = 0,001; 0,005; 0,01$ и $0,02$) имеют моноклинную пространственную группу симметрии $C2/c$;

параметры элементарной ячейки ввиду малой концентрации тулия практически совпадают с таковыми у $TlGaS_2$ ($a = 10.299 \text{ \AA}$; $b = 10.284 \text{ \AA}$; $c = 15.175 \text{ \AA}$; $\beta = 99.603^\circ$; $z = 16$; $V = 1584,74 \text{ \AA}^3$, $d = 5,670 \text{ г/см}^3$) (Мюллер и др., 1974).

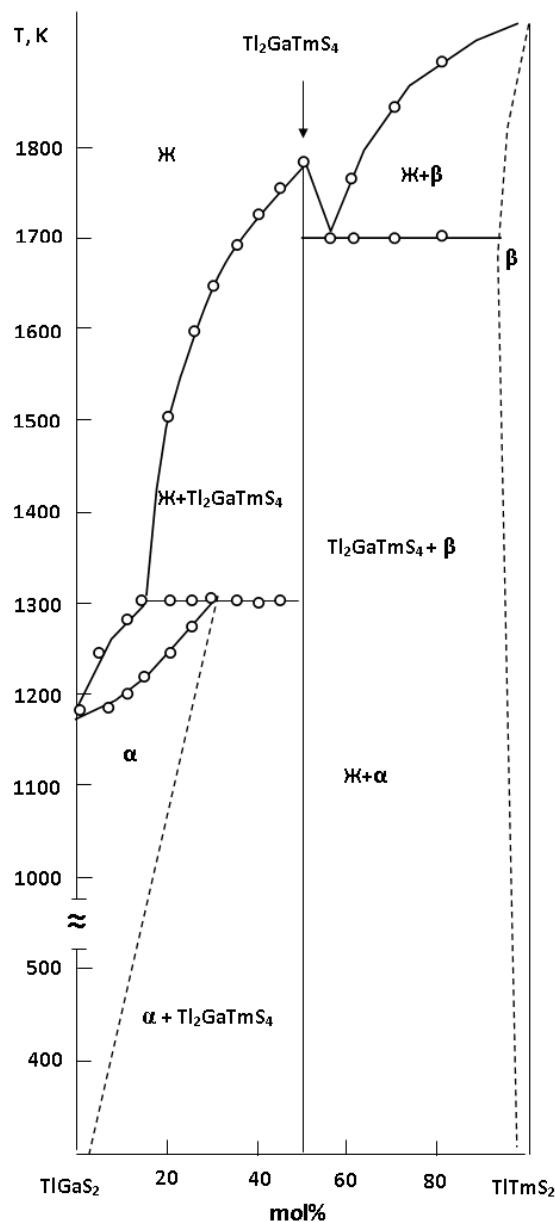


Рис. 1. Диаграмма состояний системы $TlGaS_2$ - $TlTmS_2$.

Оптическими измерениями установлено, что в структуре края поглощения монокристаллов твердых растворов $TlGa_{1-x}Tm_xS_2$ ($x = 0.001$; 0.005 ; 0.01 и 0.02) при низких температурах не удается обнаружить наблюдаемую в соединении $TlGaS_2$ полосу поглощения, связанную с образованием экситона вблизи прямого края.

Энергетическое положение края поглощения в твердых растворах $TlGa_{1-x}Tm_xS_2$ зависит от концентрации тулия. Тройное соединение $TlGaS_2$ является материалом с прямым межзонным переходом (Гусейнов и др. 1986), поэтому ширину запрещенной зоны E_g для кристаллов твердых растворов $TlGa_{1-x}Tm_xS_2$ с небольшой концентрацией тулия определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot hv)^2$ от энергии фотона hv до пересечения с осью абсцисс (α - коэффициент поглощения). Указанные зависимости имеют ярко выраженные прямолинейные участки, что (как и рентгеновские данные) свидетельствует о равновесности выращенных кристаллов. Проведенный анализ спектров пропускания позволил проследить температурную зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $TlGa_{1-x}Tm_xS_2$ в интервале температур от 160 до 300 К.

На рис. 2 представлена зависимость $E_g(T)$ для $TlGaS_2$ и твердых растворов $TlGa_{1-x}Tm_xS_2$. Для всех указанных составов наблюдается положительный знак температурного коэффициента ширины запрещенной зоны. К примеру, при температуре 160 К значение ширины запрещенной зоны твердого раствора $TlGa_{0,98}Tm_{0,02}S_2$ на 34 мэВ меньше, чем при комнатной температуре.

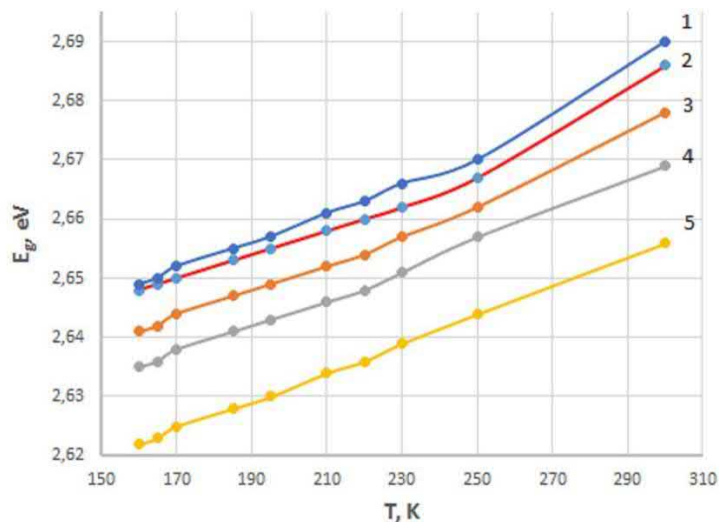


Рис.2. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны $TlGaS_2$ (1) и твердых растворов $TlGa_{1-x}Tm_xS_2$ ($2-x=0.001$; $3-x=0.005$; $4-x=0.01$; $5-x=0.02$).

По мере увеличения концентрации тулия в твердых растворах происходит низкоэнергетическое смещение края оптического пропускания. При этом немного уменьшается средний температурный коэффициент ширины запрещенной зоны $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ (с $2,9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для $TlGaS_2$ до $2,4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для $TlGa_{0,98}Tm_{0,02}S_2$) в интервале температур 160-300 К.

Получена концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $TlGa_{1-x}Tm_xS_2$. Изменение E_g с составом x при температуре 300 К представлено на рис.3 и имеет вид, близкий к линейному.

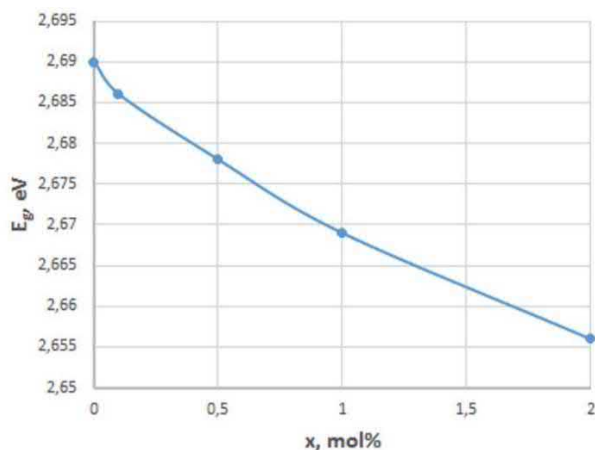


Рис.3. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов $TlGa_{1-x}Tm_xS_2$ при $T=300$ К.

Список литературы

- Guseinov S.G., Guseinov G.D., Gasanov N.Z., Kyazimov S.B., 1986. Special Features of Exciton Absorption Spectra of $A^{III}B^{III}X^{VI}_2$ - Type Layer Semiconductor Crystals. Phys. Stat. Sol. (b). **133**, 1, k25-k30.
 Muller D., Poltmann F., Hahn H., 1974. Zur struktur ternarer chalcogenide des Thallium mit Aluminium, Gallium und Indium. Z. Naturforschung (b). **29**, 1-2, 117-118.
 Керимова Э.М., 2012. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку, «Елм».

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ В ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Э. Керимова, С. Мустафаева, К. Гусейнова, Н. Гасанов, Р. Керимов, Ш. Ализаде, А. Заманова

*Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, AZ1143, Азербайджан, e-mail: ekerimova@physics.science.az*

Аннотация

Синтезированы кристаллы $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ ($x = 0, 0,01$ и $0,03$), изучены их диэлектрические свойства в переменных электрических полях частотой $f = 20\text{--}10^6$ Гц. Установлены релаксационный характер диэлектрической проницаемости, природа диэлектрических потерь, а также прыжковый механизм переноса заряда в образцах синтезированных твердых растворов. Показано, что в $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ с увеличением x проводимость на переменном токе, плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, среднее расстояние и время прыжков носителей заряда увеличиваются.

Ключевые слова: твердые растворы, диэлектрическая проницаемость, прыжковая проводимость, частотная дисперсия, диэлектрические потери.

1. Введение

Монокристаллы TlGaSe_2 , имеющие слоистую структуру, характеризуются сильной анизотропией физических свойств и являются перспективными для использования в качестве активных элементов в различных полупроводниковых устройствах. Изучены дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов TlGaSe_2 в радиочастотном диапазоне (Мустафаева, 2015). Малоизученными являются кристаллы TlGaSe_2 , содержащие редкоземельные элементы. В материалах, содержащих Ln^{3+} , проявляются различные фазовые превращения. Например, селениды Ln^{3+} характеризуются взаимодействием и гибридизацией между локализованными 4f- и блуждающими 5d-электронами (Bergmann, 1986). Поэтому, как и в случае с тулием (Мустафаева и др., 2018), частичное катионное замещение диспрозием может влиять на физические свойства TlGaSe_2 и придать ему новые свойства.

Цель настоящей работы – изучение влияния концентрации диспрозия на диэлектрические характеристики кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$, установление механизма переноса заряда в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

2. Методика эксперимента

Образцы $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.03$) синтезировали из взятых в стехиометрических соотношениях элементов высокой чистоты путем непосредственного их сплавления в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах при температуре 1000 ± 5 К в течение 5–7 час. Качественные монокристаллы получали из синтезированных образцов методом Бриджмена (Керимова, 2012). Рентгенофазовый анализ образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ проведен на дифрактометре марки D8-ADVANCE в режиме $0.5^\circ < 2\Theta < 100^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при 40 кВ и 40 мА.

Диэлектрические коэффициенты измерены на приборе **1920 Precision LCR Meter (IET LABS. INC. USA)**. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $20\text{--}10^6$ Гц. Напряженность приложенного к образцам электрического поля составляла 1 В, что соответствовало омической области их вольтамперных характеристик.

Образцы из $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов использована серебряная паста. Диэлектрические свойства измерены в направлении, перпендикулярном слоям. Толщина образцов из $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ составляла от 80 до 220 мкм. Все диэлектрические измерения проведены при температуре 298 К. Измерения емкости образцов проведены с точностью ± 0.01 пФ, а погрешность измерения добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) составляла 0.001 %.

3. Результаты и их обсуждение

Кристаллы $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.03$), как и TlGaSe_2 , соответствуют моноклинной сингонии с пр. гр. C_6^{2h} ($C 2/c$) при 298 К. Параметры элементарной ячейки образцов твердых

растворов на основе TlGaSe_2 - $a = 15.623$, $b = 10.773$, $c = 10.744 \text{ \AA}$ согласуются с данными для TlGaSe_2 (Шелег и др., 2013).

На рис. 1 приведены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ') образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$. Видно, что во всем изученном диапазоне частот ϵ' для TlGaSe_2 и $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ ($x = 0.01$) претерпевала существенный спад с увеличением частоты. При $x = 0.03$ ϵ' в частотной области 20–500 Гц возрастала, а затем наблюдался ее крутой спад вплоть до 1 МГц. Увеличение содержания диспрозия в кристаллах приводило к заметному увеличению ϵ' . Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ также свидетельствуют о релаксационной дисперсии (рис. 2).

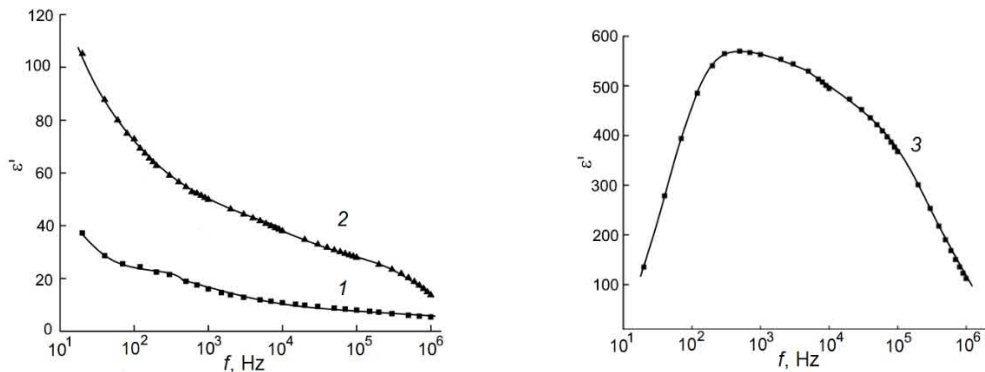


Рис. 1. Частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$: $x = 0$ (1); 0.01 (2) и 0.03 (3). $T = 298 \text{ K}$.

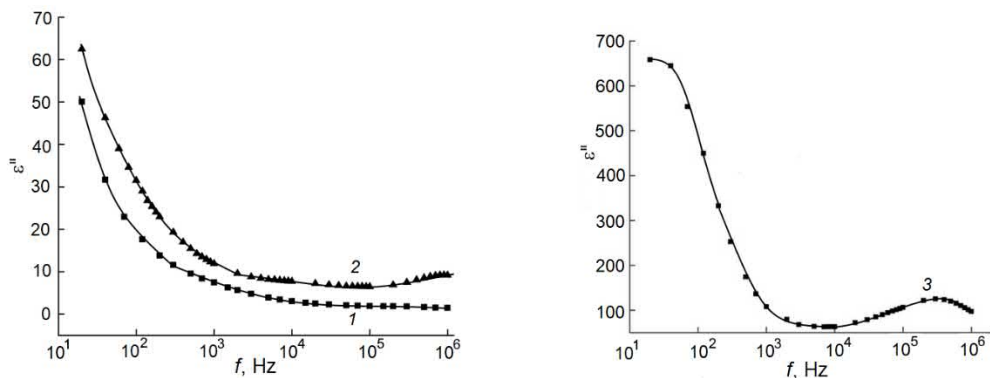


Рис. 2. Частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$: $x = 0$ (1); 0.01 (2) и 0.03 (3). $T = 298 \text{ K}$.

На рис. 3 показаны для сравнения частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в TlGaSe_2 (кривая 1) и твердом растворе $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ (кривая 2) с наибольшим содержанием диспрозия ($x = 0.03$). Эти зависимости характеризовались гиперболическим спадом, свидетельствующим о потерях сквозной проводимости.

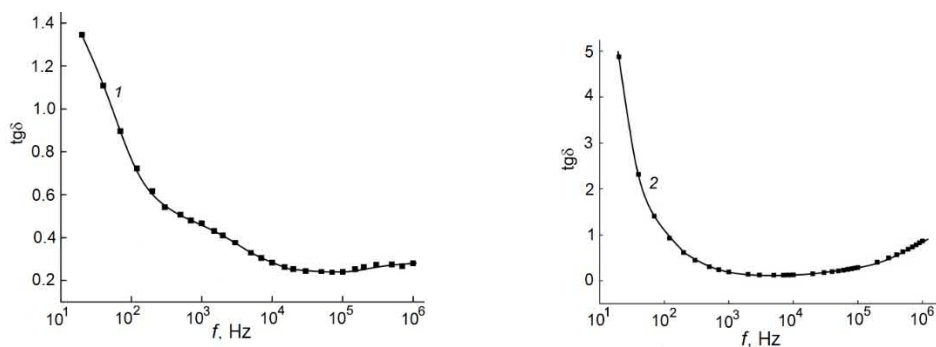


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$: $x = 0$ (1) и 0.03 (2). $T = 298 \text{ K}$.

При высоких частотах имела место тенденция к возрастанию $\text{tg}\delta$, что указывает на начало релаксационных потерь в исследуемых кристаллах. Введение диспрозия в TlGaSe_2 приводило к существенному увеличению $\text{tg}\delta$.

Нами также изучены частотные зависимости ас-проводимости (σ_{ac}) твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ (рис. 4). Значение σ_{ac} для твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ было выше, чем для TlGaSe_2 . На частотной зависимости $\sigma_{\text{ac}}(f)$ в TlGaSe_2 наблюдались два участка. Вначале имела место зависимость $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.6}$, которая затем (при $f \geq 10^4$ Гц) переходила к закону $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$. В $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ на зависимости $\sigma_{\text{ac}}(f)$ наблюдались три участка. Вначале имела место зависимость $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.5-0.6}$, которая затем сменялась зависимостью $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$, а с дальнейшим увеличением частоты вплоть до 1 МГц наблюдался суперлинейный участок $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{1.2}$.

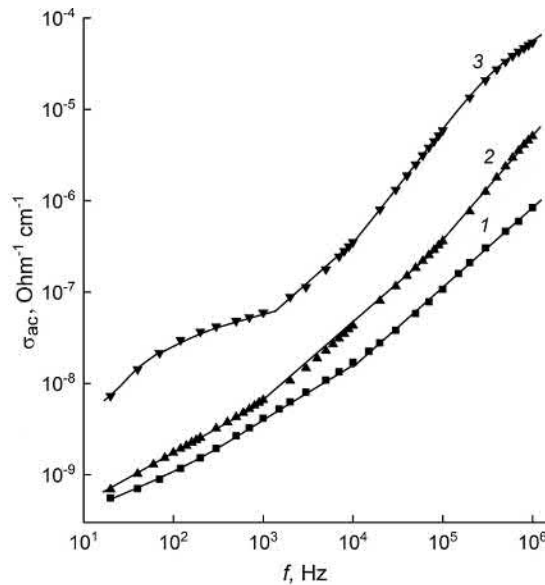


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$: $x = 0$ (1); $0,01$ (2) и $0,03$ (3). $T = 298$ К.

Полученный нами закон $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми (Мотт и Дэвис, 1982). В первом столбце таблицы 1 указаны интервалы частот (Δf), при которых в изученных нами кристаллах наблюдалась зависимость $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$. По экспериментально найденным значениям $\sigma_{\text{ac}}(f)$ образцов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ вычислили плотность состояний вблизи уровня Ферми (N_F) в рамках модели Мотта по формуле

$$\sigma_{\text{ac}}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{\text{ph}}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; N_F – плотность состояний вблизи уровня Ферми; $a = 1/\alpha$ – радиус локализации; α – постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$; v_{ph} – фононная частота. При вычислениях N_F для радиуса локализации твердых растворов на основе TlGaSe_2 взято значение $a = 34$ Å, как и в TlGaSe_2 (Мустафаева и др., 1998), а значение v_{ph} взято равным 10^{12} Гц (Аллахвердиев и др., 1982). Полученные для N_F значения приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что увеличение концентрации диспрозия в твердых растворах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ приводит к увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми.

Таблица 1. Параметры локализованных состояний в кристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$, полученные из высокочастотных диэлектрических измерений

Состав кристалла $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$	Δf , Гц	$N_F, 10^{18}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$	τ , с	R , Å	ΔE , эВ
$x = 0$	10^4 – 10^6	1,98	10^{-6}	234	$1,9 \cdot 10^{-2}$
$x = 0,01$	10^3 – 10^5	2,97	10^{-5}	273	$8 \cdot 10^{-3}$
$x = 0,03$	10^3 – 10^4	7,14	10^{-4}	312	$2,2 \cdot 10^{-3}$

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле (Мотт и Дэвис, 1982):

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{V_{ph}}{f} \right). \quad (2)$$

В формуле (2) значение f соответствует средней частоте, при которой наблюдается $f^{0.8}$ – закон. Вычисленные по формуле (2) значения R для кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ также приведены в таблице. Эти значения R примерно в 8–9 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в кристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$. Значение R позволило по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

определить среднее время прыжков в кристаллах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$, значения которых размещены в четвертом столбце таблицы. По формуле (Мотт и Дэвис, 1982):

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 \cdot N_F} \quad (4)$$

в $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний (последний столбец таблицы). Из таблицы видно, что увеличение концентрации диспрозия в твердых растворах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ приводит к сужению энергетической полосы ΔE и увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми, среднего расстояния и времени прыжков.

4. Заключение

Синтезированы твердые растворы $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ ($x = 0, 0.01$ и 0.03). Изучены диэлектрические свойства этих кристаллов в переменных электрических полях частотой $f = 20\text{--}10^6$ Гц. Установлены закономерности изменения диэлектрических коэффициентов и проводимости кристаллов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ в зависимости от их состава и частоты переменного электрического поля. Введение диспрозия в кристаллическую матрицу TlGaSe_2 существенно увеличивает действительную и мнимую составляющие комплексной диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь и проводимость на переменном токе. Увеличение концентрации диспрозия в твердых растворах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}\text{Dy}_x$ приводит к увеличению плотности состояний $(1,98\text{--}7,14) \cdot 10^{18}$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ вблизи уровня Ферми, среднего расстояния (234–312 Å) и времени ($10^{-6}\text{--}10^{-4}$ с) прыжков.

Список литературы

- Bergmann, H., Ed., 1986. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sc, Y, La–Lu Rare Earth Elements. Compounds with Se, Berlin: Springer, 8th ed., system no. 39. 555 p.
- Аллахвердиев К.Р., Виноградов Е.А., Нани Р.Х. и др., 1982. Колебательный спектр кристаллов TlGaS_2 , TlGaSe_2 и $\beta\text{-TlInS}_2$. Физические свойства сложных полупроводников. Баку: Элм., С. 55–63.
- Керимова Э.М., 2012. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку, «Елм».
- Мотт Н., Дэвис Э., 1982. Электронные процессы в некристаллических веществах: пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, Т. 1. 368 с., Т. 2. 664 с.
- Мустафаева С.Н., 2015. Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости монокристаллов TlGaSe_2 при радиочастотах. Журнал Радиоэлектроники. 1, 1–11.
- Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М., 1998. Анизотропия прыжковой проводимости в монокристаллах TlGaSe_2 . ФТТ. 40, 48–51.
- Мустафаева С.Н., Асадов С.М., Керимова Э.М., 2018. Диэлектрические свойства и проводимость кристаллов $(1-x)\text{TlGaSe}_2 \cdot x\text{Tm}$. Неорган. материалы. 54, 662–667.
- Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., 2013. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 . Журнал Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 11, 39–42.

МЕХАНИЗМ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В СТЕАТИТОВОЙ КЕРАМИКЕ СНЦ

И. Нуриддинов¹, К. Саидахмедов¹, Ш. Исмоилов²

¹Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан
Ташкент, Улугбек, 100214, Узбекистан

²Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммада ал Хоразми
Ташкент, 100200, Узбекистан

Аннотация

Расчетным путем было вычислено число смещенных атомов в стеатитовой керамике СНЦ. С целью выяснения механизма дефектообразования. Расчеты показали, что в процессе облучения высокими дозами γ -лучей ($> 10^9$ Р) в керамике СНЦ дефектообразование идет по подпороговому механизму.

Ключевые слова: стеатитовая керамика, γ -кванты, безызлучательный распад, термолюминесценция, спектры ЭПР и диффузного отражения

Керамические диэлектрики давно зарекомендовали себя как перспективные материалы и широко применяются в различных областях науки и техники, в том числе в атомной энергетике в частности в ядерно-физических установках благодаря своим уникальным свойствам. По радиационной стойкости они уступают только металлам. Поэтому интерес к этим материалам до сих пор огромен. При исследовании высокодозного γ -излучения ($> 10^9$ Р) на стеатитовую керамику СНЦ нами были обнаружены структурные дефекты, которые проявлялись в кривых термолюминесценции (ТЛ), спектрах ЭПР и диффузного отражения (ДО) (Nuriddinov and Saidakhmedov, 2019).

Целью данной работы является выяснения механизма дефектообразования в стеатитовой керамике СНЦ.

В некоторых оксидах в том числе сложно оксидах было обнаружено подпороговое дефектообразование с участием безызлучательного распада электронных возбуждений, если $E_e > E_d$ (E_e - энергия электронных возбуждений (эВ), E_d - энергия образования дефекта). Процесс дефектообразования, может происходить либо по-ударному, или по неударному механизму. По первому механизму γ -кванты выбивают из материала электроны с достаточно высокими энергиями, которые способны смещать атомы из узла решетки при упругом взаимодействии. Основными процессами взаимодействия γ -квантов сравнительно малых энергий ($E_\gamma \leq 10$ МэВ) с веществом являются фотоэффект, комптон-эффект и образование электронно-позитронных пар. В случае γ -излучения радиоактивного ^{60}Co преобладающую роль играет комптоновское рассеяние (Динс и Виньярд, 1960). Другие эффекты составляют лишь несколько процентов. При комптоновском рассеянии энергии выбитых электронов сравнимы с энергиями γ -квантов. Эти электроны теряют основную часть своей энергии за счет неударных взаимодействий с атомами тормозящей среды. Комптоновские электроны при упругом рассеянии могут передавать энергию, превосходящую пороговую энергию смещения E_d , вследствие чего наблюдается удаление атома из узла кристаллической решетки.

Вопрос дефектообразования по подпороговому механизму подробно изучен в ЦГК (Лущик, 1982; Лущик, 1977). В основе этого механизма лежит распад электронных возбуждений на френкелевскую пару дефектов. Наиболее приемлемым в дефектообразовании в ЦГК является экситонный механизм, по которому при низких температурах экситоны переходят в автолокализованное состояние, что облегчает распад экситонов с рождением френкелевских пар дефектов. Также наблюдается распад плазмонов, оптических экситонов или электронно-дырочных пар в регулярных областях кристаллической решетки. Около точечных дефектов около линейных дефектов-дислокаций или вблизи поверхностных дефектов это может привести к образованию новых дефектов или преобразованию уже существующих в кристалле нарушений. Как отмечалось выше, в стеатитовой керамике СНЦ при высокодозном γ -облучении ($> 10^9$ Р) образуются структурные дефекты, количество которых растёт с повышением дозы γ -облучения. Для выяснения того, какой из выше указанных механизмов преобладает в создании дефектов в стеатитовой керамике СНЦ были проведены расчеты по определению количества смещенных атомов при γ -облучении, результаты которых приводятся ниже. Аналогичные расчеты были проведены и для керамики СК-1 (Гасанов и др., 2005, Ашуров и др., 2008). Известно, что радиоактивный ^{60}Co испускает γ -кванты с энергиями $E_\gamma = 1.17$ МэВ и $E_\gamma = 1.33$ МэВ ($E_{\gamma, \text{cp}} = 1.25$ МэВ) (Вахидов и др., 1975). Для оценки числа смещенных атомов под действием γ -лучей принята средняя энергия γ -

квантов $E_{\gamma, \text{cp}} \approx 1.25$ МэВ. Максимальная энергия комптоновских электронов вычислена по формуле (Вахидов и др., 1975):

$$E_{\text{max}} = E_{\gamma} - \frac{mc^2}{1 - \cos \theta + \frac{mc^2}{E_{\gamma}}} \quad (1)$$

где m - масса электрона, c - скорость света в вакууме, θ - угол рассеяния γ -квантов. Из этого соотношения было найдено, что при $E_{\gamma} = 1.25$ МэВ максимальная энергия комптоновских электронов составляет ~ 1 МэВ. Эта энергия едва превышает пороговую энергию смещения для электронов $E_{\text{эл}}^*$ - (нижний порог энергии электрона, при которой он может смещать атомы или ионы из узлов решетки), что дает возможность использовать более упрощенную формулу для расчета числа смещенных атомов (Вахидов и др., 1975) (рассматривая MgSiO_3 как совокупность оксидов MgO и SiO_2):

$$n = (N_1 z_1 + N_2 z_2) \varphi_{\gamma} \sum_{i=1}^2 \sigma_{ki}(E) N_i \sigma_{di}^{\beta}(E) (R_i - R_{di}), \quad (2)$$

где N_1, N_2 - число атомов каждого сорта, содержащихся в единице объема, z_1, z_2 - порядковые номера атомов (в случае - (MgSiO_3): для O $z_1 = 16$; для Mg и Si $z_2 = 24,3$ и 28 , соответственно), σ_{ki} - сечения рассеяния γ -квантов при передаче энергии, превышающей пороговую энергию смещения $E_{\text{эл}}$; σ_{di}^{β} - сечения смещения, R_i - полный пробег комптоновских электронов, R_{di} - пробег электрона с энергией ниже пороговой энергии смещения $E_{\text{эл}}$. Поперечное сечение комптоновских столкновений определяется по формуле Клейна-Нишена-Тамма (Вахидов и др., 1975). Средняя энергия комптоновских электронов определяется из выражения:

$$\bar{E} = E_{\gamma} \frac{\sigma_k - \sigma_s}{\sigma_k}, \quad (3)$$

где σ_k - поперечное сечение комптоновских столкновений, σ_s - поперечное сечение ниже с энергией комптоновских столкновений. Поскольку максимальная энергия, передаваемая атомам мишени комптоновскими электронами, лишь немного превышает пороговую энергию смещения E_d , то для определения сечения смещения можно использовать формулу Зейтца-Келера (Вахидов и др., 1975). Пробеги электронов R определяется по эмпирической формуле Катца-Пенфольда (Ашууров и др., 2008):

$$R = 0.412E^{1,265} - 0.065 \ln E. \quad (4)$$

Как отмечалось выше, при γ -облучении энергия γ -квантов передается электронам вещества за счет комптоновского рассеяния. При комптоновском рассеянии γ -квантов ^{60}Co энергия, которую приобретает электрон, может достигать ~ 1 МэВ. Пороговая энергия смещения E_d для ионов, составляющих структуру сложных оксидных соединений, неизвестна, однако известно, что энергия E_d для атомов кислорода в оксидах, как правило, порядка 60 эВ. Например, в MgO $E_d = 60$ эВ, в BeO - 76 эВ, в Al_2O_3 - 70 эВ, в MgAl_2O_4 - 59 эВ (Убизский и др., 1989). Величина E_d для катионов в сложных оксидных соединениях не известна. Однако можно предполагать, что для катионов во многих оксидных соединениях E_d не менее 60 эВ (Убизский и др., 1989). Поэтому при расчетах числа смещенных атомов варьировали E_d от 40 до 70 эВ. Результаты приведены ниже. Расчет производился для стеатитовой керамики СНЦ и СК-1, для каждого атома отдельно, при поглощенной дозе γ -излучения 10^{10} Р.

Таблица 1. Число смещенных атомов в единице объема, см^{-3} , в зависимости от энергии смещения E_d

$E_d, \text{эВ}$	O	Mg	Si
40	$1,28 \cdot 10^{15}$	$1,71 \cdot 10^{14}$	$2,61 \cdot 10^{14}$
60	$2,45 \cdot 10^{14}$	$1,26 \cdot 10^{14}$	$1,18 \cdot 10^{14}$
70	$4,61 \cdot 10^{13}$	$2,28 \cdot 10^{13}$	$1,38 \cdot 10^{13}$

Согласно этим данным, вероятность образования числа смещенных атомов в единице объема по ударному механизму, то есть при упругом смещении мала. Вклад комптоновских электронов в процесс дефектообразования не существен. Кроме того, эта вероятность зависит от пороговой

энергии смещения E_d . Если пороговая энергия смещения E_d увеличивается, то вероятность образования смещенных атомов уменьшается, причем в некоторых случаях почти на порядок. Из этого следует, что в стеатитовой керамике СНЦ и СК-1 при γ -облучении структурные дефекты образуются по подпороговому механизму.

Список литературы

1. Nuritdinov I., Saidakhmedov K.Kh., 2019. Thermoluminescence of γ -irradiated samples of steatite ceramics SNC. In: Book of abstracts of the ninth International conference "Problems of nuclear physics and nuclear technologies", September 24-27, Tashkent, 262-263.
2. Динс Дж., Виньярд Дж., 1960. Радиационные эффекты в твердых телах. М.: ИЛ. 241 с.
3. Лущик А.Ч., 1982. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука. 240 с.
4. Лущик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А., 1977. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах. УФН. **122**, 2, 223-251.
5. Гасанов Э.М., Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., 2005. Механизм радиационного дефектообразования в стеатитовой керамике СК-1. 5я Международная конференция "Ядерная и радиационная физика" Казахстан, Алматы. 364-365.
6. Ашуров М.Х., Гасанов Э.М., Ким Ген Чан., Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., Амонов М.З., 2008. Механизм радиационного дефектообразования в стеатитовой керамике СК-1. Uzbek Journal of Physics. **10**, 1, 66-68.
7. Вахидов Ш.А., Гасанов Э.М., Самойлович М.И., Яркулов У., 1975. Радиационные эффекты в кварце. Ташкент: «Фан». 186 с.
8. Узбиский С.Б., Матковский А.О., Сучак Д.Ю., Холявка Р.М., Улманис У.А., Витрук Л.Е., Литвиненко В.И., Копко Б.Н., 1989. Радиационные дефекты в оксидах $A^3B^5O_{12}$ и ABO_3 . Изв.: Акад. Наук Латв ССР. Сер. физ. и тех наук. 6, 12-18.

ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЕ Nd^{3+} ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ Y_2SiO_5 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

И. Нуриддинов, З.У. Эсанов

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан

Ташкент, пос. Улугбек, 100214, Узбекистан, e-mail: izzatilloh@yahoo.com, esanov@inp.uz

Аннотация

Исследованы спектры поглощения, облученные гамма-лучами и термообработанные в восстановительных условиях кристаллов $Y_2SiO_5:Nd$. Показано, что при термической обработке кристаллов происходит удаление кислорода из кислородных семивершинников, окружающих ионы церия, которое приводит к преобразованию $Nd1$ центров в $Nd2$.

Ключевые слова: облучение, гамма-лучи, термообработка в восстановительных условиях, поглощение, вакансии кислорода.

Кристаллы $Y_2SiO_5:Nd$ (YSO:Nd) широко используются в качестве твердотельных лазерных материалов [1]. Однако микроструктура излучательных неодимовых центров, а так же радиационные характеристики этого материала исследованы недостаточно. В настоящей работе нами были исследованы спектроскопические характеристики ионов Nd^{3+} в YSO и их изменение под действием окислительно-восстановительной термообработки и облучения γ -лучами.

Кристаллы отжигались в восстановительной атмосфере, с использованием порошкообразного графита, при температуре 700 и 800°C в течение 1–10 час. Образцы облучались гамма-лучами до дозы 10^8 Рад. Изучались спектроскопические характеристики образцов абсорбционным методом. Спектры оптического поглощения (ОП) измеряли на спектрофотометре «Лямбда 35» фирмы Перкин Элмер.

Известно [2, 3], что кристаллы оксиортосиликата иттрия YSO имеют моноклинную структуру, ионы Y занимают два кристаллографически независимых положения с координационными числами по кислороду 6 и 7 соответственно. Ионы Nd^{3+} в кристалле $YSO:Nd^{3+}$ замещают ионы Y^{3+} , и поэтому и они также занимают два соответствующих кристаллографических положений. Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции в основном обусловлены этими двумя типами активаторных Nd^{3+} - центров. Обсуждаются спектральные характеристики некоторых групп линий ионов Nd^{3+} , расположенных на различных кристаллографических положениях, находящихся в инфракрасной области спектра (таблица 1) [4]. Однако, данные для групп, находящихся в УФ- и видимой области в литературе отсутствуют.

Таблица 1. Штарковское расщепление термов Nd^{3+} в кристаллах $(Sc, Lu, Y)_2SiO_5$ [4]

	Туре 1 (cm^{-1})	Туре 1 (cm^{-1})
$^4F_{3/2}$	11500	11500
	11325	11311
$^4I_{11/2}$	2288	2274
	2190	2176
	2162	2148
	2051	2055
	1988	2001
	1949	1951
$^4I_{9/2}$	472	472
	357	354
	229	216
	88	66
	0	0

На рис. 1 а приведены спектры поглощения исходного и γ - облученного дозой 10^6 и 10^8 Рад исследованных нами кристаллов Y_2SiO_5 . После гамма облучения в спектрах ОП происходят некоторые изменения. В начале облучения, примерно до дозы 10^6 рад, происходит рост интенсивностей всех групп полос поглощений (рис. 1, кривая 2). При дальнейшем повышении дозы облучения происходит перераспределение интенсивностей линий поглощения внутри определенных групп линий (рис. 1, кривая 3). Эти перераспределения отчетливо видны на разностных спектрах поглощения кристаллов, облученных различными дозами (рис. 1 б). С увеличением дозы облучения

наблюдаемый эффект усиливается. Аналогичное явление наблюдается и в спектрах термообработанных в восстановительных условиях образцов (рис 2).

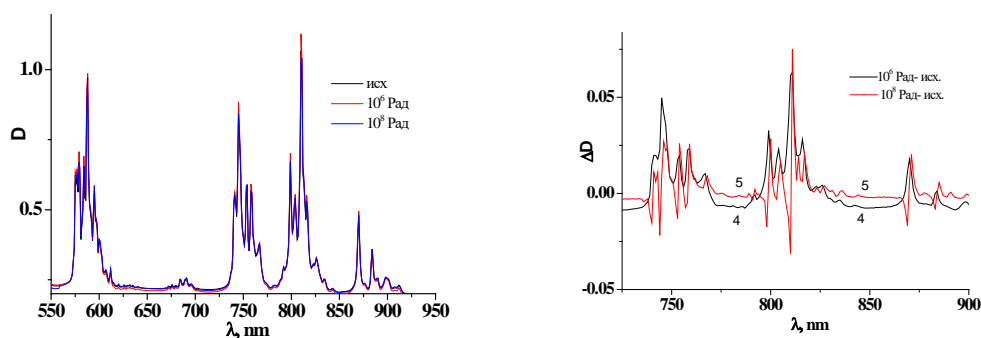


Рис.1. Спектры поглощения кристаллов $Y_2SiO_5:Nd$ (a) исходного (1) и гамма облученного дозой 10^6 Рад (2), 10^8 Рад (3); (b) разности спектров поглощения гамма облученного доза 10^6 Рад и исходного необлученного (4); гамма облученного доза 10^8 Рад и исходного необлученного (5).

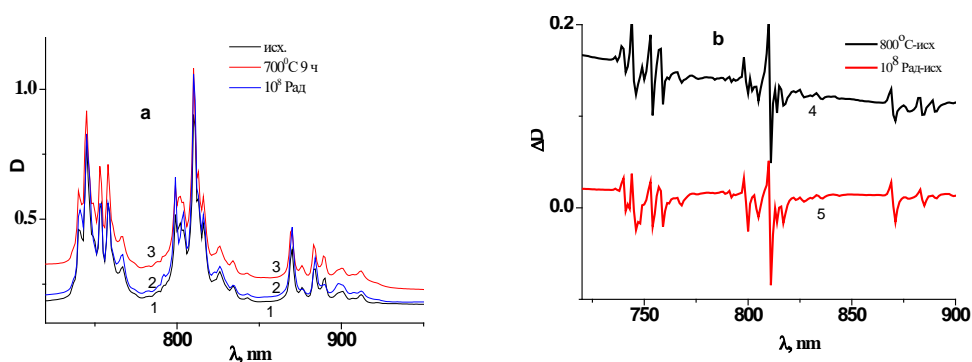
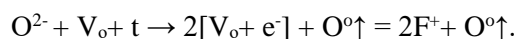
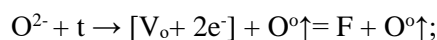


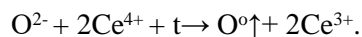
Рис.2. Спектры поглощения кристаллов $Y_2SiO_5:Nd$: (a) исходного (1), термообработанного 9 ч. при температуре $700^\circ C$ (2), гамма облученного дозой 10^8 Рад (3); (b) разности спектров термообработанного 9 ч. при температуре $700^\circ C$ и исходного (4) и гамма облученного дозой 10^8 Рад и исходного необлученного (5).

Известно, что при высокотемпературном отжиге оксидных кристаллов в восстановительных условиях ионы кислорода могут диффундировать из кристалла на его поверхность, образуя в объеме кристалла анионные вакансии [5]. Для кислорода выгодно оставлять свои электроны в этих вакансиях, при этом образуются F- или F^+ - центры:



Кроме того, в легированных активаторами переменной валентности образцах электроны могут так же захватываться на активаторах, уменьшая их валентность [6, 7].

Ранее нами было показано [8, 9], что при восстановительной термообработке при температурах больше $600^\circ C$ в кристаллах $YSO:Ce^{3+}$ и $LSO:Ce^{3+}$ происходит изменение спектральных характеристик ионов Ce^{3+} . В начале термообработки интенсивности поглощения ионов Ce^{3+} увеличивается, при повышении времени или температуры обработки происходит изменение координационного окружения части ионов Ce^{3+} , что приводит к переходу ионов из 7 координированного состояния в 6 координированный. Это явление объяснялось тем, что в соответствующих условиях выращивания образцов $YSO:Ce^{3+}$ и $LSO:Ce^{3+}$ часть активаторов церия находятся в состоянии Ce^{4+} [10]. Электроны, оставленные кислородом при восстановительной термообработке, могут захватываться на этих четырехвалентных ионах церия, переводя их в трехвалентное состояние:

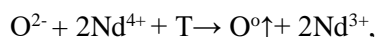


Показан, что аналогичный процесс происходит в образцах и при нейтронном, и при гамма-облучении.

При дальнейшем повышении времени и/или дозы облучения часть атомов кислорода уходят из иттрий-кислородных семивершинников кристаллов Y_2SiO_5 . При этом семивершинники

превращаются в шестивершинники, создаются вакансии кислорода в кремний-кислородных тетраэдрах, уменьшается поглощение Ce1- центров и увеличивается поглощение Ce2- центров.

С учетом того, что аналогичные условия выполняется и для кристаллов $Y_2SiO_5:Nd$, увеличение интенсивности поглощения ионов Nd^{3+} при низких дозах облучения или при низких температурах обработки объясняем реакцией:



так как при соответствующих условиях выращивания образцов $Y_2SiO_5:Nd$ часть активаторов неодима могут находиться в состоянии Nd^{4+} [11]. При облучении кристаллов большими дозами, или при увеличении времени или температуры обработки происходит координационные изменения $Nd1 \rightarrow Nd2$.

Таблица 2. Штарковское расщепление термов Nd^{3+} в кристаллах Y_2SiO_5

Transition	Type 1 (нм)	Type 2 (нм)	Transition	Type 1 (нм)	Type 2 (нм)
${}^2P_{1/2}+{}^2D_{5/2}$	431.97	433.02	${}^4F_{9/2}$	674.93	676.90
	434.07	435.02		678.02	-
	436.06	-		679.01	-
${}^2G_{11/2}+{}^2G_{9/2}+{}^7D_{3/2}+{}^2K_{15/2}$	473.02	474	${}^4F_{7/2}+{}^2S_{3/2}$	684.07	685.05
	474.98	-		686.04	686.88
	475.97	476.95		688.00	688.99
	478.07	479.05		689.97	691.10
	480.88	482		736.05	737.03
${}^4G_{7/2}+{}^2G_{9/2}+{}^2K_{13/2}$	482.88	-	738.99	-	
	-	515.99	739.98	741.11	
	516.97	518.09	744.06	746.05	
	519.92	-	749.00	749.99	
	526.95	527.94	752.93	754.06	
	529.06	530.05	756.87	-	
	531.03	532.99	758.00	758.99	
	533.98	-	765.82	767.98	
	534.97	536.09	${}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$	798.06	799.83
	538.06	-		801.02	802.08
538.90	540.03	-		805.03	
${}^4G_{5/2}+{}^2G_{7/2}+{}^2H_{11/2}$	575.09	576.89	809.95	810.93	
	578.91	580.04	812.90	813.88	
	582.06	582.96	815.06	-	
	584.09	584.99	816.05	817.04	
	587.01	588.14	${}^4F_{3/2}$	869.57	870.07
	-	589.04		875.00	-
	591.06	591.96		883.00	884.05
	593.98	595.11		889.08	890.15
	596.91	598.03			
	599.16	-			
602.08	602.98				

Исходя из того, что при термообработке и облучении уменьшаются количества семикоординированных ионов неодима (Nd1- центров) и увеличиваются число шестикоординированных ионов неодима (Nd2-центров), линии, уменьшающие свои интенсивности линии на рис. 2-б, относятся к Nd2-центрам, а линии, увеличивающие свои интенсивности - к Nd1-центрам (табл. 2). В таблице 2 приведены экспериментально определенные группы линий поглощения Nd1 и Nd2 центров в кристаллах Y_2SiO_5 в УФ и видимой области спектра. Следует отметить, что определенные нами значения длины волн линий поглощения Nd1 центров, расположенных при 883 нм (11325 см^{-1}) и 869,57 нм (11500 см^{-1}), а также Nd2 центров при 884,05 нм (11311 см^{-1}), обусловленных переходами на термы ${}^4F_{3/2}$, хорошо согласуются значениями длин волн для этих переходов, определенных в работе [4] (см. табл. 1 и 2).

Заключение

1. Экспериментально показано, что при низких дозах гамма- (до 10^6 Рад) или нейтронного (до флюенсов 10^{14} н/см^2) облучения, а также при малых временах восстановительной термической

обработки (1 ч. при температуре 700°C) кристаллов $Y_2SiO_5:Nd$ происходит увеличение числа ионов Nd^{3+} , обусловленное ростом количества трехвалентных ионов церия за счет перехода $Nd^{4+} \rightarrow Nd^{3+}$.

2. Установлено, что в кристаллах $Y_2SiO_5:Nd^{3+}$ при высокодозном облучении гамма- лучами или нейтронами, а также при высокотемпературной обработке восстановительной обработке происходит координационные $Nd1 \rightarrow Nd2$ превращения.

3. Идентифицированы линии поглощения, относящиеся к Nd1- и Nd2- центрам.

Список литературы

1. Arsenev P.A., Raiskaya L.N., Sviridovaya R.K., 1972. Spectral properties of neodymium ions in the lattice of Y_2SiO_5 crystals. *Phys. Status Solidi. A*, 13, K45
2. Felsche J., 1973. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. *Structure and Bonding*, 13, 99-197.
3. Brandle C.D., Valentino A.J., Berkstresser G.W., 1986. Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln_2SiO_5). *Journal of Crystal Growth*, 79, 3, 308-315.
4. Tkachuk A.M., Przhhevusskii A.K., Morozova L.G., Poletimova A.V., Petrov M.V., and Korovkin A.M., 1986. *Optics and Spectroscopy*, 60, 288-296.
5. Pang H., Zhao G., Su L., Jie M., He X., Hu J., 2006. *J.Cryst. Growth*, 286, 1, 126-130.
6. Vakhidov Sh. A., Nuritdinov I., Ikramov G.I., 1988. Radiation effects in multiphase heterogeneous dielectrics. Tashkent.: "Fan". 186-194.
7. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Исламов А.Х., 2016. Структурные дефекты кристаллов Y_2SiO_5 , наведенные нейтронным облучением. *Узбекский физический журнал*, 4, 18, 264–268.
8. Nuritdinov I., Esanov Z.U., and Saidahmedov K.Kh., 2018. On the Structure of Luminescent Centers in $Lu_2SiO_5:Ce$ Crystals. *Physics of Atomic Nuclei*, 10, 81, 1426–1431.
9. Ashurov M.Kh., Nuritdinov I., Esanov Z.U., Saidakhmedov K.Kh., 2019. Effect of Heat Treatment in a Reducing Atmosphere on Absorption and Luminescence Spectra of $Y_2SiO_5:Ce$ Crystals. *Inorganic Materials*, 8, 55, 815–819.
10. Nuritdinov I., Saidakhmedov K.Kh., Esanov Z.U., 2014. Effect of heat treatment and γ -irradiation on optical properties of gadolinium silicate crystals (GSO). *Uzbek Journal of Physics*, 16, 3, 225-230.
11. Khromushin I.V., Aksenova T.I., Baykov Yu.M., 2017. Regularities of oxygen and water thermal desorption from barium cerate doped by neodymium, samarium, and gadolinium. *Russian Journal of Electrochemistry*, 53, 6, 647–650.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ BGO

И. Нуритдинов¹, К. Саидахмедов¹

¹Институт Ядерной Физики АН РУз,
пос. Улугбек, 100214, Ташкент, Узбекистан

Аннотация

Исследованы влияние ионизирующего излучения на оптические свойства монокристаллов германата висмута BGO. Исследование показало, что тушение люминесценции в области $\lambda=480-500\text{нм}$ обусловлено сдвигом края УФ поглощения кристалла (а также появлением малоинтенсивных ПП в данной области спектра, образовавшиеся ПП в области 500-650нм реабсорбируют излучения ионов Bi^{3+} ($\lambda_{\text{воз}}=301\text{нм}$, $\lambda_{\text{люм}}=480-500\text{нм}$).

Ключевые слова: кристаллы ортогерманата висмута-BGO, фотолюминесценция (ФЛ), спектры поглощения (СП), реакторный n_0 - γ - облучения, флюенс нейтронов, атомный радиусы, GeO_4 -тетраэдры, BiO_6 -висмутовые октаэдры.

Монокристаллы германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) широко применяются в качестве негигроскопичного материала с высоким атомными номерами ($Z_{\text{Ge}}=74$), ($Z_{\text{Bi}}=83$) и плотностью ($7,13\text{г/см}^3$) для электромагнитных калориметров и экспериментах в физике высоких энергий. Одним из основных преимуществ этих кристаллов является высокая эффективность регистрации высокоэнергетического γ ($\geq 5\text{МэВ}$) и электронного излучений. Сцинтилляторы BGO также широко используются для рентгеновского излучения и позитронной компьютерной томографии. Кристаллы BGO являются самоактивированным люминофорами, и одним из наиболее широко используемых сцинтилляционных материалов оксидного типа (Б.В.Шульгин и др., 1992).

Как отмечалось выше, монокристаллы BGO, используются в качестве детекторов, в процессе эксплуатации они подвергаются интенсивному ионизирующему излучению в полях повышенной радиации.

Целью настоящей работы является изучение влияния реакторного n_0 - γ - облучения на люминесцентные, т.е. фотолюминесценция-(ФЛ) и на спектры поглощения (СП) монокристаллов германата висмута BGO, и выяснить причину деградации люминесцентных свойств. Для исследования были использованы монокристаллы германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Кристаллы были выращены методом Чохральского в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины, (г. Харьков), имели форму пластинок с размерами $10\times 10\times 1,5\text{мм}^3$. Облучение нейтронами проводилось на реакторе ВВР-СМ, ИЯФ АН РУз, с флюенсами $10^{15}-10^{18}\text{н/см}^2$.

Исходные кристаллы бесцветные. В необлученных образцах в полосе возбуждения $\lambda_{\text{воз}}=301\text{нм}$, наблюдается люминесценция с максимумом $\lambda\approx 490-500\text{нм}$. После нейтронного облучения образцы приобретают коричневую окраску, и с увеличением флюенса облучения плотность окраски увеличивается, в спектрах люминесценции наблюдается уменьшение интенсивности свечения с максимумом $\lambda=490\text{нм}$. При флюенсе нейтронов 10^{18}н/см^2 в спектрах ФЛ интенсивность свечения сильно уменьшается. Для выяснения причин уменьшения интенсивности ФЛ кристаллов были изучены спектры оптического поглощения (ОП) нейтронно-облученных кристаллов BGO. Как отмечалось выше, исходные образцы были бесцветными и прозрачными, в спектре их оптического поглощения в области 300-1000нм не было обнаружено полос поглощения (ПП). После облучения нейтронами флюенсом 10^{15}н/см^2 наблюдается слабо заметная ПП в области 350-400нм с максимумом при 365нм. С увеличением флюенса нейтронов интенсивность данной полосы увеличивается и наблюдается увеличение интенсивности УФ края поглощения. При флюенсе 10^{17}н/см^2 , помимо этой полосы, появляется новая ПП в области 394нм, интенсивность которой так же увеличивается с ростом флюенса нейтронов. Когда флюенс нейтронов достигает 10^{18}н/см^2 , дополнительно появляется широкая ПП в области 500-600нм с максимумом при $\lambda=525\text{нм}$. Исследований, касающихся изучения СП монокристаллов BGO после реакторного n_0 - γ - облучения в литературе не так много (М.Кабаяши и др., 1983; В.А.Пустоваров и др., 1990). С другой стороны, кристаллы BGO являются изоструктурными аналогами силикатных кристаллов BSO, где вместе GeO_4 тетраэдров в BSO сидят SiO_4 тетраэдры (Д.Сегал и др., 1966). Можно предположить, что дефектообразование происходит в выше отмеченных структурных элементах. Из-за того, что количество кислородных ионов в элементарных ячейках BGO, больше, чем количества катионов (Д.Сегал и др., 1966), предполагаем, что под действием реакторного облучения возникает множество структурных дефектов в виде смещенных атомов кислорода: OO , O^- O^{2-} и вакансии кислорода. Это

обуславливается тем, что ионы кислорода, расположенные в регулярных узлах, имеют меньшую атомную массу, чем катионы, и вероятно, при нейтронном облучении кислород смещается в виде нейтральных атомов (ОО). При этом смещение атомов кислорода намного легче, чем ионов O^{2-} и O^- , во-первых, за счет их нейтральности, во-вторых, из-за малого атомного радиуса (атомный радиусы: Bi-1.63 Å, Ge-1.52 Å, Si⁴⁺-1.46 Å, O^{2-} -1.40 Å, ОО-0,66 Å), Анализ литературных данных (Н.А.Миронова, У.А.Улманис, 1988) показал, что аналогичные ПП наблюдаются в оксидах и оксидах щелочноземельных металлов исходя, из этого допускаем, ПП в областях 350-400 и 500-650нм можно связать с дырочными центрами V-типа. В частности ими могут быть V^{2-} (ион O^- рядом с катионной вакансией), V (катионная вакансия одной локализованной дыркой), VO (катионная вакансия с двумя локализованными дырками). При наличии примесей в оксидах меняется природа дырочных центров. Все указанные центры по существу представляют дырочные центры, которые включают в свой состав ион O^- , находящийся в различном окружении. Вследствие различного окружения энергия термической ионизации дырок в таких центрах может быть разной, из-за разного искажения дырочных ловушек. Соответственно из этого ПП также могут быть различные по длине волны (Н.А.Миронова, У.А.Улманис, 1988). Кроме того, могут образоваться F-центры путем удаление кислорода при нейтронном облучении по ударному механизму. Если кислород удаляется, оставляя один электрон, то могут образовываться F^+ -центры (Н.А.Миронова, У.А.Улманис, 1988).

Поэтому, ПП в области 350-400нм можно связать с дырочным центром V-типа, захватившим одну или две дырки. Таким центром могут являться дырки, локализованные на ионах O^{2-} рядом с катионной вакансией. Аналогичные полосы наблюдались в оксиде силиката иттрия, гадолиния (Y_2SiO_5 , Gd_2SiO_5) и иттрий алюминиевого гранате ($Y_3Al_5O_{12}$) (И.Нуриддинов, 1981; М.Ашуров и др., 2003; Э.М.Ибрагимов и др., 1979). Малая интенсивность ПП с максимумом 350-400нм при меньших флюенсах показывает малую эффективность образования дырочных центров V-типа, примыкающих к области возбуждения ионов Bi^{3+} . С увеличением флюенса нейтронов эффективность образования этих центров соответственно увеличиваются. О ПП в области 500-650 нм с максимумом $\lambda=525$ нм, можно сказать следующее: такие ПП наблюдается во многих кристаллических и стеклообразных силикатных соединениях в области $\lambda\sim 550$ нм. Так как эта ПП появляется также после нейтронного облучения то, она также связана со структурными дефектами в структуре BGO (Д.Сегал и др., 1966). Возможно, что она также обусловлена дырочными центрами типа-ОО. В работе (И.Нуриддинов, 1981), при исследовании СП облученных кристаллов силикатов иттрия Y_2SiO_5 , были обнаружены аналогичные ПП, в корунде (Al_2O_3) также было доказано образование, таких ПП, после облучения, которые были связаны с дырочными центрами типа-ОО (Р.Бартрам и др., 1965). Учитывая соответствие областей ПП, его можно также связать с дырочными центрами типа-ОО.

Полоса возбуждения люминесценции BGO находится в области $\lambda_{воз}=301$ нм. В данной области спектра образуются ПП и с увеличением флюенса нейтронов интенсивность их растет. Вследствие этого в области возбуждения ФЛ, наблюдается поглощения возбуждающего излучения с образованием ПП приводящие, к уменьшению числа возбуждающих фотонов центрами люминесценции. В результате энергия фотонов, соответствующих области возбуждения центров свечения, передается центрам свечения не полностью, так как часть свечения реабсорбируется центрами окраски, что приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. С другой стороны, в СП нейтронно-облученных кристаллах появляется ПП в области 500-650нм с максимумом при $\lambda=525$ нм, а полоса люминесценции находится в области $\lambda=480-500$ нм, т.е. эти две полосы частично перекрываются, и по всей видимости, здесь происходит излучательно-реабсорбционный процесс (реабсорбция излучения центром окраски, появляющихся после нейтронного облучения).

Таким образом, исследование воздействия нейтронного облучения на люминесцентные свойства кристаллов BGO показало, что тушение люминесценции в области $\lambda=480-500$ нм обусловлено сдвигом края УФ поглощения кристалла (а также появлением малоинтенсивных ПП в данной области спектра, значительный сдвиг УФ области в сторону больших длин волн при флюенсах нейтронов $10^{17}-10^{18}$ н/см² показывает, большую концентрацию дефектов связанную выше отмеченными ПП), что уменьшает поглощение возбуждающего излучения, а образовавшиеся ПП в области 500-650нм реабсорбируют излучения ионов Bi^{3+} ($\lambda_{воз}=301$ нм, $\lambda_{люм}=480-500$ нм).

Литература

1. Б. В. Шульгин, Т.И. Полупанова, А.В. Кружалов, В.М. Скориков. Ортогерманат висмута. Внешторгиздат, Свердловск: Уральское отделение В/О 1992.-170с.
2. M. Kobayashi, K. Kondo, H. Hirobayashi, S. Kurokawa, M. Taino, A. Yamamoto, Sh. Sugimoto, H. Yoshida, T. Wada, Y. Nakagawa, M. Ogawa, M. Ishii, S. Akiyama, H. Ishibashi . Radiation damage of BGO crystals due to low energy γ -rays, high-energy protons and fast neutrons.// Nucl. Instr. and Meth. 1983, A 206, pp107-117.
3. В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, А.Л.Крымов, Б.В.Шульгин. Оптическое поглощение илюминесценция радиационных дефектов в кристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Жур. Прик. Спек. №52.1990г. с400-404.
4. D.J. Segal, R.P. Santoro, R.E. Newnham. Zeitschrift fuer Kristallographia, Bd123, 1966 y,s:73-76.(Базаданных ICSD-Inorganic Crystal Structure Database).
5. Н.А. Миронова, У.А. Улманис. Радиационные дефекты и ионы металлов группы железа в оксидах. Рига: Из-во, Зинатне.1988. 202с.
6. И.Нуритдинов. Электронные возбуждения и радиационные стимулированные явления в двойных окисных кристаллах системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}_2\text{R}_3\text{-SiO}_2$. Авреф. дисс. к.ф.м.н. Ташкент, 1981.22с.
7. М.Х. Ашуров, Э.М. Гасанов, Ким Ген Чан, И. Нуритдинов, К.Х. Саидахмедов Спектры оптического поглощения облученных кристаллов силиката гадолиния- Gd_2SiO_5 . .12th International Conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials. September 23-27, 2003. Tomsk, Russia p 441-445.
8. Э.М. Ибрагимова, А.Ф. Раков, А.А. Юсупов. О природе нейтронно-наведенных дефектов и их взаимодействие с активаторными центрами в кристаллах граната. Радиационные явления в широко зонных оптических материалах. Тез. Докл. Всесоюз. Семинара, Самарканд,1979г, с101.
9. R.H. Bartram, C.E. Swenberg, J.T.Founer. Theory of trapped-hole centers in aluminum oxide. Phys. Rev.,A. 1965. v139, №3 p 941-951.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СИЛИКАТА ГАДОЛИНИЯ (GSO) ОБЛУЧЕННЫЕ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ.

И. Нуриддинов, К. Саидахмедов, С. Байбабаева

¹Институт Ядерной Физики АН РУз

Ташкент, пос. Улугбек, 100214, Узбекистан

Аннотация

Исследованы люминесцентные свойства кристаллов силиката гадолия - GSO, после реакторного облучения. Показано, что уменьшение интенсивности пиков термолюминесценции связано с разрушением предрадиационных центров захвата и образованием новых уровней в другой температурной области.

Ключевые слова: монокристаллы силиката гадолия, термолюминесценция, реакторно α - γ -облучение, редкоземельные элементы, реабсорбция.

Последнее время кристаллы с редкоземельными элементами (TR^{3+} , R- Y, La, Sm, Gd, Eu, Yb, Er) широко используются в качестве детектора для регистрации ионизирующего излучения в медицине и других отраслях науки и техники (Валаис и др., 2007). Так как эти материалы подвергаются действию различного рода ионизирующего излучения в полях повышенной радиации, то изучения радиационных свойств и деградация основных характеристик является очень актуальным. Целью данной работы является изучение методом термолюминесценции (ТЛ) свойств реакторно α - γ -облученных монокристаллов силиката гадолия с примесью церия - $Gd_2SiO_5(Ce)$, т.е. (GSO). Кривые ТЛ в интервале температур от 25 до 450°C (300–750 K), полученные нами, показывают, что в γ -облученных кристаллах наблюдались пики ТЛ при 80, 110, 175 и 280°C (380, 410, 475 и 580 K) интенсивности, которых насыщались при дозе γ -облучения $\sim 10^6$ – 10^7 рад. Малая доза насыщения окраски и интенсивности пиков ТЛ кристаллов, указывали на дорадиационные характер дефектов, ответственных за центров захвата (ЦЗ) в кривых ТЛ и радиационную окраску. После облучения флюенсом 10^{18} см², можно выделить пики ТЛ с максимумами при 110 и 175°C (410, 475 K), которые наблюдались в γ -облученных кристаллах, а пики ТЛ с максимумами при 80 и 280°C (380, 580 K) исчезают. При этом интенсивность пиков ТЛ при 110 и 175°C (410, 475 K), была ниже, чем по сравнению с γ -облученными образцами. После облучения флюенсом 10^{19} см² пики ТЛ в интервале температур от 20–400°C (300–700 K) исчезали. Однако наблюдается некоторый подъем свечения при температурах > 400°C (700 K).

Таким образом, после α - γ -облучения происходит уменьшение пиков ТЛ. Уменьшение интенсивности пиков ТЛ может быть обусловлено: реабсорбцией (появление мощных полос поглощения после α - γ -облучения, попадающих в область люминесценции кристаллов, и тем самым реабсорбирующую часть излучения);

или разрушением (преобразованием) центров захвата в процессе α - γ -облучения, имеющих до облучения. Однако дальнейшие исследования показали, что реабсорбция излучения значительно не сказывается на интенсивности ТЛ.

Так как, дополнительная окраска кристаллов, облученных α - γ -облучением в реакторе полностью исчезает после отжига при температуре 400–500°C (700–800 K), а интенсивность пиков ТЛ увеличивается незначительно. Видимо, уменьшение интенсивности пиков ТЛ связано с разрушением предрадиационных центров захвата и образованием новых уровней в другой температурной области. Для выяснения стабильности нейтронно-наведенных центров захвата облученные образцы подвергались отжигу и дополнительно γ -облучались дозой $\sim 10^6$ рад. После отжига при температуре 500°C (800 K) выделяется пики ТЛ с максимумами при 90, 115 и 175°C (390, 415 и 475K) а после отжига при температуре 700°C (1000 K) отчетливо выделяется интенсивный пик при 100°C (400 K).

Кроме того, интенсивность этого пика значительно выше интенсивности какого-либо пика ТЛ, наблюдавшегося в γ -облученных кристаллах. При повышении температуры отжига > 700°C (1000 K) достигает максимального значения, а при температурах > 1000°C (1300 K) становится ниже чем интенсивность ТЛ после γ -облучения. Последнее вероятно связано с эффектом окислительного отжига кристаллов (окислительный отжиг подавляет интенсивности пиков ТЛ). Идентичная картина изменения кривых ТЛ наблюдается при отжиге кристаллов силиката гадолия облученных нейтронами флюенсом 10^{19} см² и дополнительно подвергнутых облучению γ -квантами дозой $\sim 10^6$

рад. Как и в предыдущем случае, после отжига при температуре 500°C (800 К) появляются широкий пик ТЛ с максимумом при 175–180°C (475–480 К). При более высоких температурах появляется интенсивный пик ТЛ при 90°C (390 К), интенсивность которого увеличивается, а максимум смещается к 100°C (400 К). Максимальная интенсивность пика при 100°C (400К) достигает при температуре отжига ~ 900°C (1200 К), у кристаллов, облученных нейтронами флюенсом 10^{18} см⁻² достигала при температуре ~ 700°C. После отжига при температуре ~ 900°C (1200 К) его интенсивность падает и приближается к интенсивности ТЛ γ -облученных кристаллов, при этом в отличие от γ -облученных кристаллов, после отжига при температуре ~ 1000°C (1300 К) пики ТЛ при 175 и 275°C (475 и 575 К) не обнаруживаются. Это видимо, обусловлено тем, что как отмечалось выше, окислительный отжиг подавляет интенсивность пиков ТЛ. Но с другой стороны при высокотемпературном отжиге центры захвата, обусловленные пиками ТЛ, при 175 и 280°C (475 и 580 К) исчезают, т.е. отжигаются или преобразуются. Возможен и другой процесс рекомбинация зарядов, который может протекать безизлучательно. При этом вероятность безизлучательным процессов возрастает с ростом температуры.

Таким образом, результаты отжига нейтронно-облученных кристаллов показывают, что после n_0 - γ -облучения происходит подавление пиков ТЛ не из-за реабсорбции излучения центрами окраски, а из-за образования дефектов, которые преобразуют имеющиеся центры захвата или являются конкурентами локализации зарядов. Факт, что они проявляются в процессе, высокотемпературного отжига может, указывает на то, что они являются сложными образованиями, включающими несколько точечных структурных дефектов. Обсуждаются другие возможные механизмы и варианты подавление пиков ТЛ.

Список литературы

Valais I., Kandarakis I., Nikolopoulos D., Michail C., David S., Loudos G., Cavouras D., and Panayiotakis G.S., 2007. Luminescence properties of (L; Y)2SiO₅:Ce and Gd₂SiO₅:Ce single crystal scintillators under x-ray excitation, for use in medical imaging systems./ IEEE Trans. Nucl. Sci. **54**, 1, 11–18.

ЗАЩИТА СИСТЕМ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЯ ОТ ИМПУЛЬСНЫХ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ

А.В. Каримов, О.А. Абдулхаев, А.А. Хакимов, А.З. Рахматов, Д.М. Ёдгорова

Физико-технический институт НПО "Физика-Солнце" АН РУз
Ташкент, 100084, Узбекистан

Аннотация

Приведено устройство защиты систем солнечного электроснабжения на основе выпрямительно-ограничительного диода, которое при возникновении в сети импульсного перенапряжения на время прохождения импульса отключает систему. В нем также предусмотрена индикация состояния самих ограничительных диодов.

Ключевые слова: система солнечного электроснабжения, выпрямительно-ограничительные диоды, светодиод, оптронный семистор.

С каждым годом потребность в энергии возрастает. На земле традиционные топлива - как нефть, уголь, газ и другие имеют ограниченный запас. В том числе запасы ядерного топлива типа уран и торий из которого получают плутоний, также ограничены. Управляемые термоядерные реакции неисчерпаемого ядерного топлива – водорода не доведены до логического завершения. С учетом вышеизложенных проблем в настоящее время для широкого использования обращает внимание использование нетрадиционных энергоресурсов, в первую очередь солнечной, ветровой, геотермальной энергии, наряду с внедрением энергосберегающих технологий. Среди них солнечная радиация имеет неограниченные возможности по мощности и экологической чистоте [1]. Для преобразования солнечной энергии в электрическую используют солнечные батареи, их конструктивные особенности склонны к снижению производительности с температурой и при кратковременном затенении части фотоэлемента приводят к снижению выходного напряжения за счёт потерь в неосвещённом элементе, который начинает выступать в роли паразитной нагрузки. Для исключения этого недостатка на каждый модуль устанавливают байпасы, а также устройства, предохраняющие солнечную панель от скачка напряжения, создаваемого выше напряжения пробоя стабилитрона, подключенного к тиристорному, отключающему аппаратуру на время прохождения импульса. В случае длительного импульса может выйти из строя сам стабилитрон [2, 3].

Для защиты солнечной электростанции можно также применить полупроводниковые ограничители напряжения [4], которые непосредственно параллельно к нагрузке можно подключить так, чтобы при перенапряжениях ограничитель напряжения пропускал через себя импульсный ток. Однако при этом превышение эффективно рассеиваемой в ограничителе тепловой энергии, может привести к отказу ограничителя напряжения или даже обрыву контакта, и такое неисправное устройство может сколько угодно долго стоять в аппаратуре, не выполняя своей функции [5].

В настоящей работе предлагается модифицированная электронная схема [6], позволяющая предотвратить выход из строя солнечной электростанции и определить момент выхода из строя, какого-либо выпрямительно-ограничительного диода при замыкании $p-n$ -перехода или обрыве токового вывода.

На рис. 1 приведена электронная схема устройства защиты солнечных систем на основе полупроводниковых выпрямительно-ограничительных диодов.

Как видно из рисунка переменное напряжение подается на вход, то есть к выводам навстречу включенных ограничителей напряжения (D1, D2). Третий ограничитель напряжения (D3) с обратным включенным оптронным семистором служит для регулирования напряжения срабатывания устройства с помощью последовательно соединенного потенциометра. При превышении установленного на ограничителе напряжения значения, засветится светодиод оптронного семистора, приводя к размыканию цепи нагрузки на время прохождения мощного импульса. По окончании импульса напряжения нагрузка опять включается.

Испытания устройства защиты системы солнечного электроснабжения показали, что при входных напряжениях порядка 220 В на выходе получаем 220 В, а при напряжениях 240 В и выше на время прохождения импульса выходное напряжение отключается. В случае же выхода из строя первого ограничителя, то есть при размыкании одного из его выводов, засветится первый светодиод, в то время как второй светодиод находится в выключенном состоянии.

Аналогично при отключении одного из выводов второго ограничителя напряжения наблюдается свечение второго светодиода, соответственно, получаем информацию о выходе из строя второго ограничителя напряжения.

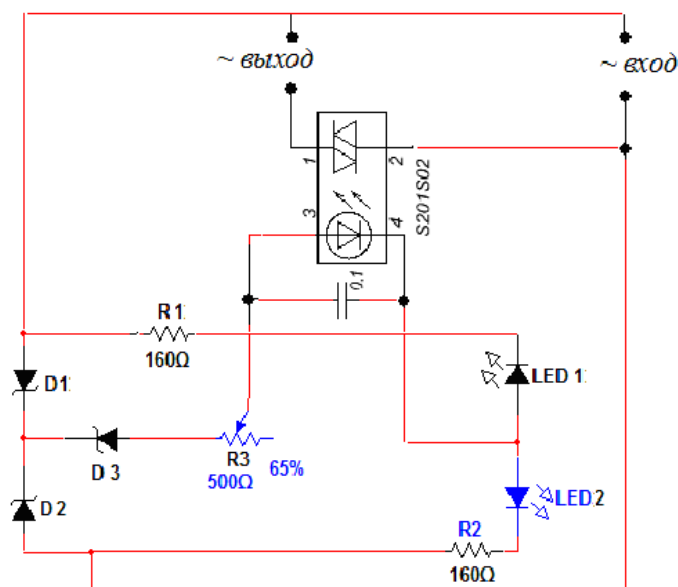


Рис. 1. Электрическая схема устройства защиты систем солнечного электроснабжения

Заключение.

Разработанное модернизированное устройство защиты солнечных установок, позволяет отключать нагрузку, как при коротком замыкании, так и при размыкании цепи ограничителя напряжения, информируя потребителя о состоянии электронного устройства защиты.

Список литературы

1. Карабанов С., 2000. Фотоэлектрические системы. Перспективы. Состав. Параметры. Электронные компоненты. 5, 52-58.
2. Зоричев А.Л., 2007. Особенности выбора, эксплуатации и контроля технического состояния устройств защиты от импульсных перенапряжений. Электротехнический рынок. 2, 9-10.
3. Покало А., 1997. Устройство защиты от перенапряжения. Радиолучитель. 10, 30.
4. Рахматов А.З., Каримов А.В., Ёдгорова Д.М., Абдулхаев О.А., Бузруков У.М., Каландаров Ж.Ж., 2012. Полупроводниковый блокирующий диод. Патент РУз. № IAP 04571.
5. Колосов В., 2000. "Убийцы" электронной аппаратуры - электрические сети. Живая электроника. 1, 50-53.
6. Рахматов А.З., Каримов А.В., Ёдгорова Д.М., Абдулхаев О.А., Каландаров Ж.Ж., Каххоров А.А., 2012. Модуль защиты радиоэлектронной аппаратуры. Патент РУз № IAP 04599.

SERS-СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗАПИРЕНА

М.С. Ким, Р.Х. Джанабекова, Н.Х. Ибраев

¹Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет
Караганда, 100028, Казахстан, e-mail: mira_0352@mail.ru, rumiya_j@mail.ru, niazibrayev@mail.ru

Аннотация

В данной работе исследуется возможность обнаружения бензапирена, относящегося к группе полициклических ароматических углеводородов, методом поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (SERS). Для этой цели были подготовлены подложки, покрытые коллоидным серебром, которое стабилизировано ионным поверхностно-активным веществом - цетилтриметиламмония бромидом (ЦТАБ). В качестве модельного аналита был использован бензапирен. Была определена наименьшая концентрация раствора, для которой на полученных подложках обнаруживается данный аналит. В работе также показано, что бензапирен может быть обнаружен с помощью SERS по характерным пикам в сложной смеси без предварительного разделения компонентов.

Ключевые слова: поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние света, полициклические ароматические углеводороды, бензапирен, наночастицы серебра, цетилтриметиламмония бромид, сенсор

1. Введение

Нефтепереработка в Казахстане на сегодняшний день – одна из ключевых отраслей промышленности. Вредные воздействия, негативно влияющие на атмосферу, воду, почвенный покров, флору, фауну и самого человека, обусловлены применением устаревших технологий при добыче и переработке нефти. Наибольшее распространение среди нефтепроизводных получили полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). ПАУ представляют собой органические соединения, для которых характерно наличие в химической структуре двух и более конденсированных бензольных колец. ПАУ встречаются в нефти, каменном угле, отложениях смолы, а также выступают в роли побочных продуктов при сгорании топлива (вне зависимости ископаемое ли это топливо или полученное из биомассы). Известно огромное количество соединений этой группы, которые встречаются практически во всех сферах окружающей человека среды. ПАУ в составе отработанных газов промышленных предприятий и транспорта представлены бензапиреном, пиреном, антраценом и другими соединениями. Высокая чувствительность различных организмов к бензапирену определяет использование его в качестве индикатора состояния окружающей среды для всех ПАУ. Бензапирен – это полициклический углеводород состава $C_{20}H_{12}$, образующийся при воздействии высокой температуры на некоторые органические вещества [1].

Воздействие ПАУ на человека происходит, в основном, за счет вдыхания загрязненного воздуха и приема загрязненных пищевых продуктов, особенно тех, которые были приготовлены при высоких температурах (например, копченых продуктах) и морепродуктах во время разливов нефти. Некоторые ПАУ также связываются с генетическими материалами и проявляют мутагенные и тератогенные эффекты [2]. Поэтому существует острая необходимость в разработке простого метода обнаружения с высокой чувствительностью и селективностью. Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние света (принятое в литературе сокращение – SERS, от английского Surface Enhanced Raman Scattering) может служить эффективной альтернативой обнаружению ПАУ.

SERS на наноструктурированных подложках из благородных металлов предлагает значительные улучшения по сравнению с нормальным комбинационным рассеянием, так как возбуждение локализованного поверхностного плазмонного резонанса генерирует большие электромагнитные поля в пределах нескольких нанометров от подложки, значительно увеличивая изменения в поляризации электронного облака и, таким образом, сигнал комбинационного рассеяния [3].

В данной работе бензапирен определялся методом SERS с помощью использования наночастиц серебра (НЧ Ag) в комплексе с цетилтриметиламмония бромидом (ЦТАБ). ЦТАБ - это представитель катионных поверхностно-активных веществ класса четвертичных аммониевых соединений, используемый в качестве стабилизатора при синтезе наночастиц.

2. Эксперимент

Синтез коллоидных частиц серебра осуществлялся методом восстановления нитрата серебра боргидридом натрия. Для стабилизации наночастиц использован цетилтриметиламмония бромид. Приготовление наночастиц серебра выполнено по методике, предложенной в работе [4]. Синтез выполнялся в стакане на 50 мл, при непрерывной обработке ультразвуком. ЦТАБ (0.22 г) и нитрат серебра (0.085 г) последовательно растворяли в 10 мл деионизованной воды. Через 10 мин обработки ультразвуком добавляли 2,5 мл свежеприготовленного раствора боргидрида натрия (0.04 г). После введения восстановителя раствор выдерживали в УЗ ванне еще 20 минут.

В качестве модельного ПАУ использован 3,4-бензапирен. Приготовлен исходный раствор в этаноле с концентрацией 10^{-3} моль/л. Исследуемые растворы с концентрациями ПАУ 10^{-6} , $2.5 \cdot 10^{-7}$, 10^{-7} моль/л готовили непосредственно перед измерениями последовательным разбавлением исходного раствора.

Для определения бензапирена по характерным пикам в сложной смеси были подготовлены эквимольные растворы антрацена, пирена и бензапирена с концентрацией 10^{-4} моль/л.

В качестве основы для SERS-активных подложек использованы кварцевые стекла. На кварцевое стекло наносили 15 мкл аквазоля серебра и распределяли по поверхности стеклянной палочкой. Затем полученный слой высушивался при естественных условиях.

Спектр поглощения синтезированного гидрозоля серебра измерен на спектрофотометре Cary 300 (Agilent). Размеры наночастиц были определены методом динамического рассеяния света с использованием системы Zetasizer NanoS (Malvern). Для измерения спектра поглощения и размеров наночастиц серебра, исходный раствор был предварительно разбавлен в 150 раз.

Спектры комбинационного рассеяния образцов измерены на сканирующем лазерном рамановском спектрометре Confotec MR 520. Для возбуждения КР спектров использовали лазер с излучением на 532 нм. Мощность лазера на образце составляла 2,2 мВт, время накопления спектров – 10 с. Для получения SERS спектров на подготовленные подложки распыляли 5 мкл раствора ПАУ и высушивали при комнатной температуре. На каждом образце спектры регистрировались с 7 точек, полученные данные усредняли. Для более удобной визуализации спектры на представленных графиках разнесены относительно друг друга.

3. Результаты

Наночастицы серебра, полученные боргидридным методом в присутствии ЦТАБ, образуют устойчивые аквазоли [4]. Измеренный спектр поглощения с максимумом на 417 нм (рисунок 1) показывает, что были образованы плазмонные наночастицы серебра [5]. Также было проведено измерение размеров наночастиц серебра методом динамического рассеяния света, который показал присутствие в растворе частиц от 1 до 18 нм.

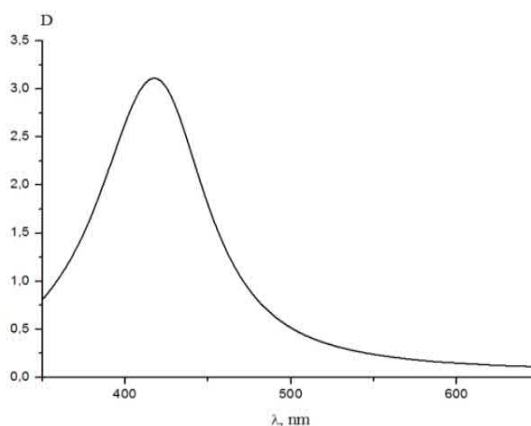


Рисунок 1. Спектр поглощения аквазоля наночастиц серебра

Из литературных данных [6,7] известно, что КР спектр 3,4-бензапирена характеризуется полосами комбинационного сдвига на 381, 561, 1238, 1383, 1404, 1421, 1576 и 1618 см^{-1} . Полученный нами спектр (рисунок 2) имеет характеристические полосы на 560, 1242, 1384 см^{-1} , относящиеся к 3,4-бензапирену и полосы на 760 и 1450 см^{-1} , принадлежащие ЦТАБ.

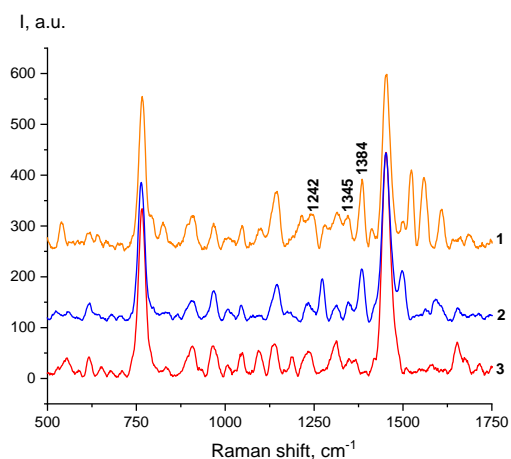


Рисунок 2. SERS спектры бензапирена для растворов с разной концентрацией, моль/л: 1 – 10^{-6} , 2 – $2,5 \cdot 10^{-7}$, 3 – 10^{-7}

Для определения содержания бензапирена в качестве аналитической полосы наиболее подходящей является интенсивная полоса на 1384 см^{-1} . В SERS спектре бензапирена с концентрацией 10^{-7} моль/л характеристическая полоса на 1384 см^{-1} не обнаруживается. Таким образом, $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л – наименьшая концентрация раствора, в которой обнаруживается бензапирен на приготовленных подложках.

Ранее в работе [8] нами были определены наименьшие концентрации антрацена и пирена на подложках, покрытых коллоидным серебром в комплексе с ЦТАБ. Для антрацена и пирена наименьшие определяемые концентрации составили $2,5 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что полученные нами SERS подложки наиболее чувствительны именно к бензапирену.

Также была проведена идентификация бензапирена в сложной системе, которая одновременно содержит антрацен, пирен и бензапирен. На рисунке 3 представлен SERS спектр, полученный для раствора, содержащего по 10^{-4} моль/л каждого ПАУ.

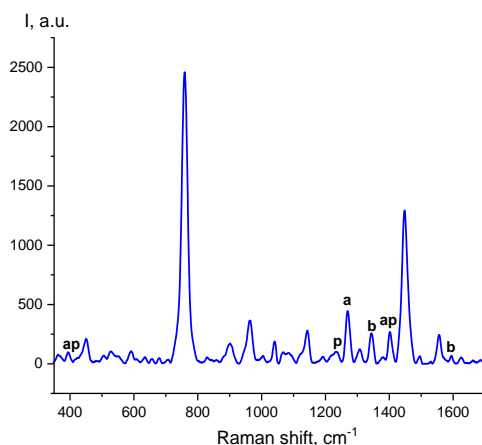


Рисунок 3. SERS спектры смеси антрацена, пирена и бензапирена

Полосы антрацена на рисунке обозначены буквой *a*, полосы пирена – буквой *p* [8]. Полосы бензапирена отмечены буквой *b*. Как видно на рисунке, основные пики бензапирена различимы в сложных системах. Таким образом, полученное SERS покрытие может быть использовано для идентификации ПАУ без предварительного разделения.

4. Заключение

Результаты показали, что для создания SERS активной подложки могут применяться наночастицы серебра в комплексе с ЦТАБ, который является стабилизатором для данной системы. Минимальная концентрация раствора, в которой обнаруживается бензапирен, составляет $2,5 \cdot 10^{-7}$

моль/л. Поскольку характерные полосы бензапирена были видны в смеси нескольких ПАУ без предварительного разделения, подготовленные подложки могут быть использованы в качестве сенсоров как для определения индивидуальных ПАУ, так и при одновременном обнаружении отдельных компонентов в сложных смесях.

Список литературы

1. Бигалиев А.Б., Синтюрина А.В., Бияшева З.М., 2009. К вопросу о патогенном действии бензапирена, как загрязнителя окружающей среды (обзор). Журн. Вестник КазНУ, 14-21.
2. Jing Chen, Yao-Wen Huang, Yiping Zhaob, 2014. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons using Raman and surface enhanced Raman spectroscopy. J. Raman Spectrosc.
3. Courtney L., Kyle C., Christy L., 2009. Partition layer-modified substrates for reversible surface-enhanced Raman scattering detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. Anal. Bioanal. Chem., 303-311.
4. Васильева С.Ю., Оленин А.Ю., Романовская Г.И., Крутяков Ю.А., Погонин В.И., Коротков А.С., 2009. Сорбционное концентрирование пирена наночастицами серебра и его люминесцентное определение в водных растворах. Журн. аналит. хим. 1244-1250.
5. Evanoff D., Chumanov G., 2005. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. Chem. Phys. Chem. 1221-1231.
6. Jianwei Xu, Jingjing Du, Chuanyong Jing, Yongli Zhang, Jinli Cui, 2014. Facile Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a Surface Enhanced Raman Scattering Sensor Based on the Au Coffee Ring Effect. J. Appl. Mater. Interfaces. 6891-6897.
7. Lu-Lu Qu, Yuan-Ting Li, Da-Wei Li, Jin-Qun Xue, John S. Fosseyab, Yi-Tao Long, 2013. Humic acids-based one-step fabrication of SERS substrates for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. J. Analyst. 1523-1528.
8. Dzhanabekova R.Kh., Kim M.S., Ibrayev N.Kh., 2020. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons by surface enhanced Raman scattering on colloidal silver substrates. Журн. Вестник КазНУ. 24-31.

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ НА АКТИВАТОРНЫЕ ЦЕНТРЫ В МОНОКРИСТАЛЛЕ LuAG:Pr

А. Исламов^{1,2}, Э. Ибрагимова¹, Р. Вильданов², И. Хайитов², А. Насиров²

¹Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан
Ташкент, пос. Улугбек, 100214, Узбекистан, e-mail: info@inp.uz

²Национальный университет Узбекистана
Ташкент, 100174, Узбекистан, e-mail: ramvild@gmail.com, rector@nuu.uz

Аннотация

Для изучения влияния нейтронно-индуцированных центров окраски на оптические свойства монокристалла LuAG:Pr исследованы спектры поглощения, гаммалюминесценции и интегральные кривые термовысвечивания номинально чистых кристаллов LuAG и активированных ионами празеодима LuAG:Pr до и после облучения быстрыми нейтронами. Показано, что при флюенсе 10^{17} см⁻² независимо от присутствия активатора Pr³⁺ образуются центры окраски с полосами оптического поглощения 390 нм и 570 нм, и с ростом флюенса нейтронов их концентрация увеличивается. Интегральные кривые термовысвечивания показали наличие пиков с характерными энергиями активации 1.34, 1.62 и 1.95 эВ, свидетельствующих об образовании локальных уровней в запрещенной зоне LuAG и LuAG:Pr. Результаты термо- и фотовоздействия на нейтронно-наведенные центры окраски с последующим гамма-облучением позволяют предположить, что центры окраски с характерными полосами поглощения 390 нм F⁺-центра и 570 нм V_O(C_{прим.})-центра являются конкурентами активаторному Pr³⁺ центру, приводящими к снижению его свечения.

Ключевые слова: нейтронное и гамма-облучение, центры окраски, термолюминесценция, термо- и фотовоздействие

1. Введение

Сцинтилляционные оптические материалы характеризуются высокой эффективностью люминесценции, заключающейся в эффективном преобразовании энергии ионизирующих и ядерных излучений в световое излучение в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, что является стимулирующим для разработки высокочувствительных детекторов, применяемых в компьютерной томографии, позитронной эмиссионной томографии, физике высоких энергий, геофизике, системах безопасности и т.д. [1, 2]. Дополнительным критерием в таком применении является их достаточное быстродействие и радиационная стойкость к дозам облучения в условиях измерений [3]. В этом качестве монокристаллы алюминий лютециевого граната Lu₃Al₅O₁₂ (LuAG), активированные ионами празеодима Pr³⁺ (LuAG:Pr), привлекают большое внимание для применения в сцинтилляционных детекторах в виде кристаллических пластинок или волокон [4, 5]. Это обусловлено их высокой плотностью (6.7 г/см³), быстродействием (~ 20 пс) и высоким световыходом (~ 20 000 ph/МэВ), в три раза превышающим световыход Bi₄Ge₃O₁₂ [6, 7]. Изучение радиационной стойкости этих материалов показало деградацию оптической прозрачности в ультрафиолетовой и видимой областях спектра после облучения ионизирующими гамма-квантами до 10⁶ Гр, обусловленную проявлением дорадиационных дефектов, связанных с центрами окраски [8, 9, 10]. В отличие от ионизирующих ⁶⁰Co гамма-квантов воздействие быстрых нейтронов флюенсом до 10¹⁷ см⁻² показало сильное снижение оптической прозрачности LuAG и LuAG:Pr в области 250–700 нм и уменьшение интенсивности полос фото- и гаммалюминесценции 310, 325 и 370 нм, связанных с d→f переходами активаторного Pr³⁺-центра [11]. Полагается, что снижение свечения активатора Pr³⁺ связано с реабсорбцией его свечения центрами окраски, индуцированными быстрыми нейтронами, в спектральной области 300–400 нм.

Для более детального выяснения механизма влияния нейтронного облучения на оптические свойства кристалла LuAG:Pr нами было проведено исследование его характеристик до и после облучения быстрыми нейтронами, термо- и фото обесцвечивания наведенных дефектов, что позволило провести последовательный анализ изменений активаторного свечения под воздействием нейтронно-индуцированных центров окраски.

2. Объект и методы исследований

Образцы монокристаллов номинально чистого LuAG и активированного ионами празеодима LuAG:Pr³⁺ (концентрация Pr 0.22 мол.%) были выращены методом Чохральского в атмосфере аргона

(FurukawaCo. Ltd, Япония). Для оптических исследований были приготовлены пластинки размером 4×4 мм² и толщиной 1 мм.

Метод облучения образцов смешанными нейтронно-гамма потоками в реакторе ВВР-СМ мощностью 10 МВт в Институте ядерной физики АН РУз представлен в [11].

С целью дозарядки нейтрон-наведенных центров после термовысвечивания, производилось гамма-облучение образцов при температуре 310 К дозой 10^3 Гр от источника ⁶⁰Со со средней энергией γ -квантов 1.17 и 1.33 МэВ и мощностью 0.8 Гр/с в ИЯФ АН РУз. Чтобы уменьшить потери от темного туннельного переноса зарядов между ловушками, время, прошедшее от завершения гамма облучения до начала оптических измерений, не превышало 5 мин.

Для фотообесцвечивания нейтронно-облученных образцов использовались линии ртутной лампы (СВД-120А), выделенные монохроматором МДР-12, для оценки вклада различных наведенных центров окраски.

Спектры оптического поглощения (ОП) до и после облучения измерялись при комнатной температуре 305 К на спектрофотометрах СФ-56 (ЛОМО) и LAMBDA-35 (PerkinElmer) в спектральной области 190–1100 нм.

Интегральные пики термовысвечивания (ТВ) регистрировались с помощью ФЭУ-79 при постоянной скорости нагрева 0.25 К/с в интервале температур 300–605 К под контролем хромель-копелевой термопары. Спектральный состав пиков ТВ, то есть термолюминесценция (ТЛ), измерялся в диапазоне 250–450 нм на МСД-1 со скоростью развертки 20 нм/с в непрерывном режиме. При этом за время сканирования спектра, которое составляло 10 с, температура вырастала на 2.5 К, что меньше чем полуширина пика ТВ и не могло существенно повлиять на спектр.

3. Результаты и их обсуждение

Ранее нами в [11] было показано, что с ростом флюенса быстрых нейтронов до 10^{17} см⁻² интенсивности полос ОП 250, 295, 390 и 570 нм в номинально чистых LuAG и наблюдаемые известные полосы иона Pr³⁺ в области 240 и 285 нм $4f \rightarrow 5d$ переходов и 390 и 570 нм в LuAG:Pr быстро растут, что свидетельствует о дополнительном образовании центров окраски и росте их концентрации по сравнению, например, с ионизирующим γ -облучением [8, 9, 10]. Кроме того при возбуждении ⁶⁰Со γ -квантами наблюдаемые в исходном образце LuAG:Pr полосы активатора Pr³⁺ 310, 325 и 375 нм с ростом флюенса быстрых нейтронов до 10^{17} см⁻² уменьшаются [11]. Полагалось, что это связано с частичной реабсорбцией свечения активатора Pr³⁺ центрами окраски, наводимыми быстрыми нейтронами, в спектральной области 300–400 нм. Однако не исключалось, что наведенные центры окраски с характерными полосами ОП 390 нм F⁺-центра и 570 нм с вакансией кислорода около неконтролируемого примесного катиона V_o(C_{прим.})-центра могут являться конкурентами активаторному Pr³⁺ центру, приводящими к снижению его свечения в результате переноса заряда. То есть нейтронно-индуцированные центры окраски с 390 и 570 нм в LuAG:Pr могут образовывать локальные энергетические уровни в запрещенной зоне, где локализуются носители заряда, термическое освобождение которых может привести к испусканию света. С этой целью были изучены оптические явления, происходящие в процессе нагрева (при регистрации кривых ТВ и ТЛ) и после воздействия температуры 605 К.

На рис. 1 приведены спектры ОП LuAG:Pr исходного (рис. 1 а, кривая 1), после облучения флюенсом нейтронов 10^{17} см⁻² (рис. 1 а кривая 2), после последующего нагрева (измерения ТВ) до 605 К (кривая 3). При этом на кривой ТВ в интервале температур 300–605 К наблюдаются пики при 443, 515 и 545 К (рис. 1 б), положение которых совпадает с пиками номинально чистого LuAG. После разложение кривой ТВ на Гауссовы компоненты (рис. 1 б), и используя уравнение в [12], были вычислены глубины ловушек с энергией активации E_t:

$$E_t = 3.5(kT_m^2/w) - 2kT_m,$$

где k - постоянная Больцмана, T_m - температура пика и w - полная ширина в половине максимума (FWHM) пика ТВ. Энергия активации E_t для пиков ТВ 445, 516 и 547 К соответственно составляла 1.34, 1.62 и 1.95 эВ.

В спектре ОП этого образца, облученного нейтронами и нагретого до 605 К, (рис. 1 а кривая 3) наблюдается следующее: интенсивность полос 240 и 285 нм не меняется; полоса 390 нм F⁺-центра снижается ~ 50 %; а полоса 570 нм V_o(C) –центра не наблюдается. Это свидетельствует о том, что при энергии активации 1.34, 1.62 и 1.95 эВ освобожденные электроны из ловушки (из центров окраски) излучательно рекомбинируются с дырочным Pr⁴⁺ центром. В измеренном отдельно

спектральном составе пиков ТВ 445 и 545 К наблюдались аналогичные со спектрами ФЛ и ГЛ [11] полосы свечения 310 и 370 нм, связанные с 5d–4f переходами в Pr^{3+} .

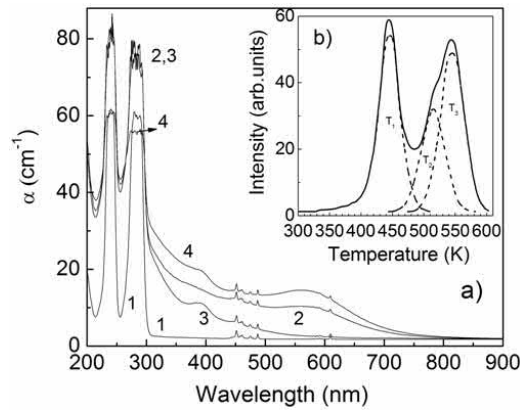
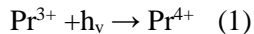


Рис.1. Спектры поглощения монокристаллов LuAG:Pr : а) исходный (1), после флюенса нейтронов 10^{17} см^{-2} (2), после последующего снятия термовысвечивания до 605 К (3); после дополнительного гамма-облучения дозой 10^3 Гр (4). Вставка б) кривая термовысвечивания после облучения флюенсом 10^{17} см^{-2} и ее разложение на гауссианы T_1 - T_3 .

При последующем облучении образцов γ -квантами дозой 10^3 Гр наблюдается уменьшение интенсивности полос ОП 240 и 285 нм (рис. 1 а кривая 4), связанных с Pr^{3+} , и увеличение полос 390 и 570 нм по сравнению с тем, что было до нагрева (кривая 2). Это можно объяснить тем, что генерированные быстрыми нейтронами дефекты при нагреве до 605 К также, как в номинально чистом LuAG , сохраняются. При последующем воздействии γ -квантами образованные электроны захватываются на этих индуцированных дефектах, что приводит к росту полос ОП 390 нм F^+ -центра и 570 нм $\text{V}_\text{O}(\text{С}_{\text{прим.}})$ -центра. (кривая 4). При этом часть дырок по реакции



захватывается Pr^{3+} с образованием Pr^{4+} дырочного центра, приводя к уменьшению полос 240 и 285 нм Pr^{3+} центра (кривая 4). Следует, отметить, что полосы ОП 390 и 570 нм при дополнительном γ -облучении дозой 10^3 Гр после высокотемпературного отжига при $\geq 873 \text{ К}$ в воздухе (при выдержке 30 мин) облученных быстрыми нейтронами кристаллов LuAG и LuAG:Pr не появились. Значит, при температуре $\geq 873 \text{ К}$ междоузельный кислород диффундирует до анионной вакансии и залечивает ее.

Далее изучалось оптическое обесцвечивание нейтронно-наведенных полос ОП с целью определения зарядового состояния центра 570 нм. На Рис. 2 а приведены спектры ОП образца LuAG:Pr исходного (кривая 1), после облучения флюенсом нейтронов 10^{17} см^{-2} и нагревания до 605 К (кривая 2), после последующего γ -облучения дозой 10^3 Гр (кривая 3), далее после воздействия света на длине волны 580 нм (кривая 4).

Видно, что после предыдущих процедур засветка на длине волны 580 нм приводит к росту интенсивности полос ОП 240 и 285 нм и снижению полос 390 и 570 нм. За 60 мин засветки интенсивность полосы 390 нм снижается на 35%, а полосы 570 нм - на 60%. Можно добавить, что для LuAG и LuAG:Pr после воздействия света на длине волны 400 нм (120 мин) полосы ОП 390 и 570 нм ослаблялись на $\sim 10\%$. Воздействие света на длине волны 250 нм на LuAG , облученный флюенсом 10^{17} см^{-2} , приводило к незначительному 3-5% изменению поглощения на линии 250 нм, но это, по-видимому, было связано с недостаточной интенсивностью ультрафиолетового света.

Таким образом, наблюдаемый рост интенсивности полос ОП 240 и 285 нм Pr^{3+} и снижение полос 390 нм F^+ -центра и 570 нм $\text{V}_\text{O}(\text{С}_{\text{прим.}})$ электронного центра при засветке на линии 580 нм (рис. 1 а кривая 4) можно интерпретировать как освобождение электронов из ловушек (центров окраски) с рекомбинацией с Pr^{4+} -центрами и образованием Pr^{3+} . Фотообесцвечивание на длине волны 580 нм освобождает носители заряда только с уровней, расположенных в запрещенной зоне кристалла. Тогда изменение концентрации этих наведенных центров окраски должно наблюдаться и в измерениях термовысвечивания, результаты которых соответственно показали снижение интенсивности пика ТВ 445 К на $\sim 50\%$, а пиков 515 и 545 К на 22% (рис. 2 б, кривая 2) по сравнению с незасвеченным состоянием (рис. 2 б, кривая 1). Этот результат свидетельствует об участии кислородных вакансий как ловушек электронов в процессе ТВ.

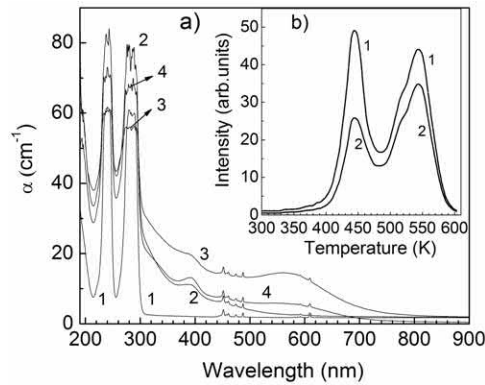


Рис.2. Спектры поглощения монокристалла LuAG:Pr а): исходный (1), после снятия термовысвечивания до 605 K облученного флюенсом 10^{17} см^{-2} (2), после дополнительного гамма-облучения дозой 10^3 Гр (3), после последующей подсветки на длине волны 580 нм (4). Вставка б): кривые термовысвечивания до 605 K образца, облученного флюенсом 10^{17} см^{-2} и дополнительной гамма-дозой 10^3 Гр (1), после последующей подсветки на длине волны 580 нм (2).

4. Заключение

В результате облучения быстрыми нейтронами до флюенса 10^{17} см^{-2} независимо от присутствия активатора Pr образуются центры окраски с полосами 390 нм F^+ -центра и 570 нм электронного центра. При этом на интегральных кривых ТВ наблюдаются пики при 445, 515 и 545 К с характерными энергиями активации 1.34, 1.62 и 1.95 эВ. После только γ -облучения пик ТВ 445 К не наблюдается, что свидетельствует об образовании дополнительного локального уровня в запрещенной зоне при воздействии нейтронов. При этом уменьшение интенсивности полос ГЛ активаторного Pr^{3+} центра с ростом флюенса быстрых нейтронов $\geq 10^{15} \text{ см}^{-2}$ имеет следующее возможное объяснение:

- с одной стороны, возможна реабсорбция свечения Pr^{3+} в спектральной области 300–400 нм центрами окраски (дырочными O^- и электронными F^+), концентрация которых растет с ростом флюенса нейтронов;

- с другой стороны, данные по дополнительному облучению γ -квантами нагретого до 605 K нейтронно-облученного образца приводят к предположению о захвате дырки Pr^{3+} центром с образованием дырочного Pr^{4+} центра, вследствие чего снижается концентрация Pr^{3+} центра, и увеличивается концентрация электронных F^+ и $V_O(C_{прим.})$ центров.

После засветки на длине волне 580 нм уменьшение интенсивности полосы ОП 570 нм и пика ТВ 445 К, и увеличение интенсивности полос ОП 240 и 285 нм можно трактовать, как рекомбинацию части освобожденных из $V_O(C_{прим.})$ -центров электронов с Pr^{4+} центрами с образованием Pr^{3+} . То есть нейтронно-наведенный электронный центр становится конкурентом центру свечения Pr^{3+} .

Полученные результаты предоставляют полезную информацию для выяснения радиационной стойкости оптической прозрачности и центров свечения, так как снижение световыхода и увеличение амплитуды послесвечения можно контролировать дефектами (примесными и структурными), вызванными ионизирующим облучением [8,9,10], и смещениями структурообразующих атомов флюенсами быстрых нейтронов $\geq 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [11].

Авторы благодарят докторов А.Ф. Ракова и К. Камаду за предоставленные образцы и участие в обсуждении результатов работы. Работа была поддержана фундаментальной программой исследований ИЯФ АН РУз и Министерством Инновационного Развития Республики Узбекистан грант ОТ-Ф2-09.

Список литературы

1. Rodnyi, P., 1997. Physical Processes in Inorganic Scintillators. CRC Press, Boca Raton.
2. Dujardin, C., Auffray, E., Bourret-Courchesne, E., Dorenbos, P., Lecoq, P., Nikl, M., Vasil'ev, A.N., Yoshikawa, F., Zhu, R.Y., 2018. IEEE Trans. Nucl. Sci. 65 (8), 1977-1997.
3. Zhu, R.Y., 1997. IEEE Trans. Nucl. Sci. 44 (3), 468-476.
4. Lecoq, P., 2009. Journal of Physics: Conference Series 160, doi:10.1088/1742-6596/160/1/012016
5. Pauwels, K., Dujardin, C., Gundacker, S., Lebbou, K., Lecoq, P., Lucchini, M., Moretti, F., Petrosyan, A.G., Xu, X., Auffray, E., 2013. Published by IOP Publishing for sissa medialab, doi:10.1088/1748-0221/8/09/P09019.
6. Nikl, M., Ogino, H., Krasnikov, A., Beitlerova, A., Yoshikawa, A., Fukuda, T., 2005. Phys. Stat. Sol. A. Appl. Resear. 202 (1) R4-R6.

7. Ogino, H., Yoshikawa, A., Nikl, M., Kamada, K., Fukuda, T., 2006. *J. of Cryst. Growth.* 292, 239-242.
8. Nikl, M., Mihokova, E., Laguta, V., Pejchal, J., Baccaro, S., Vedda, A., 2007. Radiation damage processes in complex-oxide scintillators, in: *Proceedings of SPIE 6586*, 6586OE-1-13.
9. Derdzyan, M.V., Ovanesyan, K.L., Petrosyan, A.G., Belsky, A., Dujardin, C., Pedrini, E., Auffray, E., Lecoq, P., Lucchini, M., Pauwels, K., 2012. *J. of Cryst. Growth.* 361, 212-216.
10. Islamov, A.Kh., Ibragimova, E.M., Khaitov, I.A., Vildanov, R.R., Amonov, M.Z., 2018. *Opt. and Spect.* 125, 49-53.
11. Islamov, A.Kh., Ibragimova, E.M., Khaitov, I.A., Vildanov, R.R., Kudratov, Kh.N., 2019. *Opt. Mater.* 96, 109344, doi.org/10.1016/j.optmat. 2019.109344.
12. Hu, Z., Cao, M., Chen, H., Shi, Y., Kou, H., Xie, T., Wu, L., Pan, Y., Feng, X., Vedda, A., Beitelrova, A., Nikl, M., Li, J., 2017. *Opt. Mater.* 72, 201-210.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТОКИ В ОБРАЗЦАХ MgF_2 , ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ 3–5 МеВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 373–625 К

М.З. Амонов, Э.М. Ибрагимова, В.Н. Сандалов

Институт Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан
Ташкент, пос. Улугбек, 100214, Узбекистан, e-mail: amonov@inp.uz

Аннотация

Исследовалась зависимость термостимулированного тока поверхности (ТСТП) кристаллов MgF_2 , а также керамики MgF_2 «чистой» и легированной никелем. Образцы облучались при комнатной температуре на электронном ускорителе с нормальным углом падения пучка электронов постоянной плотности на мишень флуенсами от 10^{15} до 10^{17} электрон/см². Экспериментально подтверждено существование в образцах MgF_2 в интервале 373–500 К температурно-независимого дрейфа носителей заряда. При $T > 500$ К носители зарядов начинают участвовать в электропереносе по прыжковому механизму. Уменьшение энергии активации в кристаллах MgF_2 с набором флуенса связывается с увеличением вероятности захвата свободных носителей заряда на энергетически более близкие центры локализации. Для образцов керамики MgF_2 вероятность перехода носителей заряда из связанного в свободное состояние уменьшается. Этот процесс объясняется созданием в приповерхностном слое керамики мелких радиационно-наведенных дефектных ловушек, что приводит к увеличению энергии активации электропереноса.

Ключевые слова: облучение электронами, термостимулированные токи вдоль поверхности, носители зарядов, энергия активации проводимости.

1. Введение

Фторид магния – это радиационно-стойкий материал, в котором энергия, необходимая для формирования стабильных первичных радиационных дефектов значительно выше, чем для других галогенидов щелочных металлов [1]. Оптические приборы, сделанные из фторида магния являются прозрачными в очень широком диапазоне энергий фотонов от вакуумного ультрафиолета до инфракрасного. Эти два фактора делают MgF_2 важным материалом для многих применений. Кроме того фторид магния – кристалл удобный для изучения процессов эволюции первичных дефектов и преобразования накопленных. Например, в MgF_2 легко создаются АЛЭ и F-центры, но эффективность выживания F-центров низка, а дырочные центры оптическими методами не обнаружены. Накопленные облучением при комнатной температуре центры окраски в MgF_2 могут сохраняться годами, но при нагревании или световом воздействии легко превращаются в более сложные. Поэтому исследования, проводимые с целью установления параметров медленных ловушек, их параметров и особенностей проявления в генерационно-рекомбинационных процессах в диэлектрических материалах с крупномасштабными нарушениями кристаллической структуры, являются актуальными. В литературе известны несколько определений величины пробега, но чаще применимым, наряду с формулой Бете, является выражение Канайи-Окаямы [2, 3]:

$$R = \frac{2.76 \cdot 10^{-2} \cdot A \cdot E_0^{1.67}}{Z^{0.899} \cdot \rho}, \text{ мкм} \quad (1)$$

где A - средняя атомная масса, E_0 - энергия электрона возбуждения, Z - средний атомный номер, ρ - плотность материала. Для исследуемых образцов $A(MgF_2)$ - средняя атомная масса (62.301 г/моль), E_0 – энергия первичного электрона возбуждения (4000 КэВ), $Z(MgF_2)$ - средний атомный номер ($1/3(12+2 \cdot 9) = 10$), - плотность материала ($3,14 \text{ г/см}^3$). окончательные расчеты показали, что $R = 71600.279 \text{ нм} = 71.6 \text{ мкм}$. Исходя из того, что в основном радиационные повреждения образцов сосредоточены в приповерхностной области, были исследованы поверхностные термостимулированные токи (ТСТП).

2. Результаты исследований и обсуждение

Исследовалась зависимость термостимулированного тока поверхности (ТСТП) кристаллов MgF_2 , размерами $8 \times 8 \times 5$ мм, а также керамики MgF_2 «чистой» и легированной никелем $10 \times 10 \times 3$ мм. Образцы облучались при комнатной температуре на электронном ускорителе У003 с нормальным углом падения пучка электронов постоянной плотности на мишень флуенсами от 10^{15} до 10^{17} электрон/см². Измерение ТСТП проводилось трехэлектродным методом в температурном интервале 370–630 К, с постоянной скоростью нагрева 7,3 К/мин. На электроды подавалось стабилизированное

постоянное напряжение $U_0 = 150$ В. Напряженность поля в воздушном зазоре между свободной поверхностью образца и электродом не превышала $E = 5000$ В/м. Плотность тока достигала значений $j = 4 \cdot 10^{-7}$ А/м².

Облучение кристаллов приводит к образованию метастабильных дефектов, которые при последующем нагревании кристалла испытывают различные взаимные превращения и аннигилируют друг с другом или с другими дефектами решетки. Если нагрев кристаллов проводить в постоянном электрическом поле, то термически освобождаемые заряженные носители заряда образуют ТСТП. Можно выделить основные вклады в ТСТП, обусловленные следующими наиболее вероятными процессами [4]:

1. ток ионного смещения, вызванный заряженными дефектами,
2. проводимость от электронов; термически освобождаемых из ловушек,
3. проводимость от электронов, освобождаемых при аннигиляции ионов с электронными ловушками.

На рисунке 1 (а, б) представлена температурная зависимость ТСТП кристалла MgF₂, облученных электронами. Из рисунка 1а видно, что в области 370 К – 500К величина ТСТП(Т) не зависит от температуры.

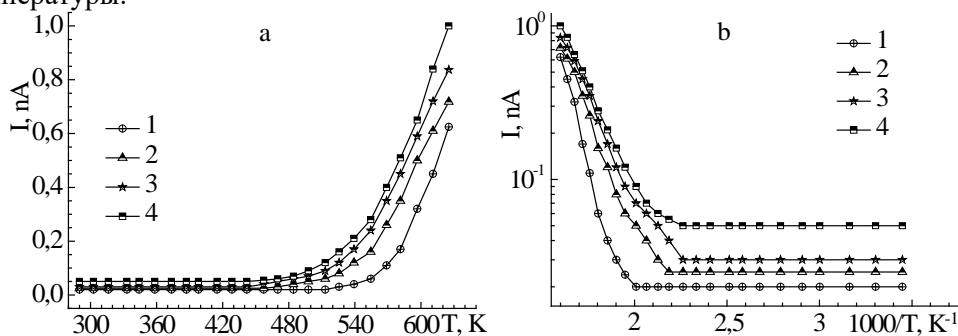


Рис.1. а – ТСТП кристалла MgF₂, облученного электронами: 1 – эталон; 2 – флюенс 10^{15} эл/см²; 3 – флюенс 10^{16} эл/см²; 4 – флюенс 10^{17} эл/см²; б – тот же график в координатах Аррениуса.

При $T > 500$ К ТСТП(Т) приобретает экспоненциальное возрастание с температурой, т.е. зависимость ТСТП(Т) монокристалла MgF₂ можно описать уравнением:

$$I(T) = A \exp(-E / kT), \quad (2)$$

где E – энергия активации электропереноса; k – постоянная Больцмана; T – температура [5], рисунок 1б.

Спрямление зависимостей ТСТП дает возможность рассчитать энергию активации процесса переноса зарядов, которая вычисляется из соотношения:

$$E = \frac{k \ln(I_1 / I_2)}{(1/T_2 - 1/T_1)}, \quad (1)$$

Рассчитанные по формуле (3) величины энергии активации приведены в таблице.

Из таблицы видно, что для кристаллов MgF₂ величины энергии активации электропереноса уменьшаются с набором флюенса. Для большого круга широкощелевых материалов в стимулированных радиацией процессах велика роль электронных возбуждений (ЭВ) из-за их возможности локализоваться в регулярных узлах решетки или дефектных местах и с высокой эффективностью превращаться в пары френкелевских дефектов. Известно, что в создании дефектов Френкеля ($D\Phi$) существенную роль играет быстрый ударный механизм. Среди всех фторидов ШЗМ наиболее высокой радиационной стойкостью к облучению гамма квантами обладает MgF₂, у которого пороговая энергия для создания пары дефектов Френкеля значительно превышает энергию их разрыва [6]. Неравенство $E_{D\Phi} > E$ справедливо и для многих других ШЗМ (например, щелочных галоидов), и дефекты Френкеля эффективно создаются при распаде автолокализованных экситонов или, при рекомбинации релаксирующих (холодных) электронов проводимости с быстро автолокализованными дырками [7]. Так авторами [8] установлено, что энергия образования отдаленных Френкелевских пар равна 8,36 эВ, с Н-центром ориентации (110). Эффективность данных неударных механизмов высока, если энергия ЭВ превышает $E_{D\Phi}$, а время пребывания этого

ЭВ в узле решетки превышает период колебаний решетки. Следовательно, энергетически более выгодным для междоузельных атомов образование нейтральных и инертных F-центров, чем формирование гантели Н-центров. Исследования процессов разрушения F₂-центров, показали, что большинство созданных при T > 300 К F- и Н-центров оказываются разделенными. Отсюда следует, что при высоких температурах компоненты практически всех созданных F, Н-пар разделяются и после миграции Н-центров вновь создают пары [9]. Таким образом, с повышением температуры происходит непрерывная миграция свободных носителей заряда, которые захватываются на ловушки и вновь становятся свободными при их релаксации. Радиация увеличивает концентрацию подобных ловушек, в результате чего растет вероятность прыжков на энергетически более близкие центры локализации, что является причиной убывания энергии активации.

На рисунке 2 (а, б) представлены зависимости ТСТП образцов керамики MgF₂, «чистой» и легированной атомами Ni, вычисленные значения энергии активации приведены в таблице.

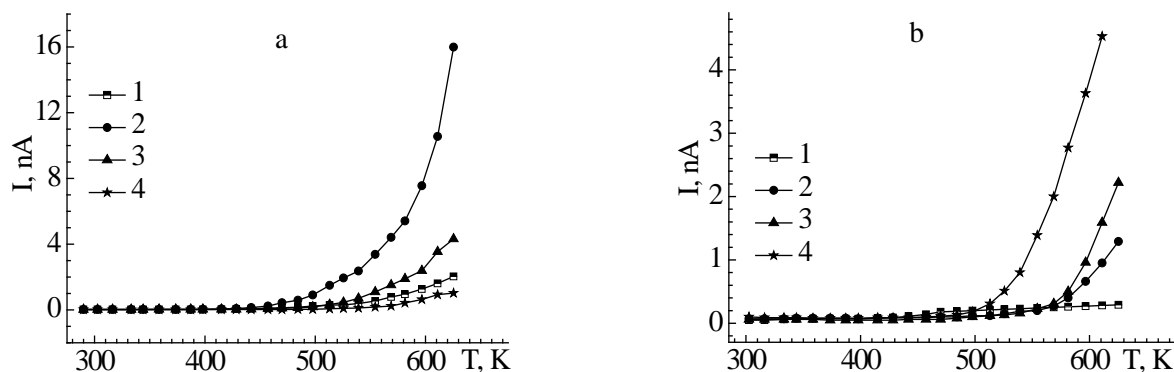


Рис. 2. а – ТСТП керамики MgF₂, облученной электронами: 1 – флюенс $5 \cdot 10^{13}$ эл/см²; 2 – флюенс 10^{14} эл/см²; 3 – флюенс $5 \cdot 10^{14}$ эл/см²; 4 – флюенс $3 \cdot 10^{15}$ эл/см². б – образец керамики MgF₂:Ni, облученной электронами: 1 – эталон; 2 – флюенс $5 \cdot 10^{14}$ эл/см²;

Таблица. Энергии активации облученных образцов кристаллов и керамики MgF₂, вычисленная из кривых ТСТП.

Кристалл MgF ₂		Керамика MgF ₂		Керамика MgF ₂ (Ni)	
Флюенс, эл/см ²	Е, эВ	Флюенс, эл/см ²	Е, эВ	Флюенс, эл/см ²	Е, эВ
эталон	0.857	эталон	0.077	10^{15}	0.427
10^{15}	0.616	$5 \cdot 10^{14}$	0.700	10^{16}	0.590
10^{16}	0.551	10^{15}	0.764	$5 \cdot 10^{16}$	0.601
10^{17}	0.506	$3 \cdot 10^{15}$	0.773	10^{17}	0.664

Для образцов керамики MgF₂ и MgF₂: Ni температурные зависимости ТСТП в целом аналогичны зависимости для кристалла MgF₂, но область температуры перехода к активационному характеру начинается при T > 480 К. Из таблицы видно, что в отличие от кристаллов MgF₂ для керамик наблюдается возрастание величин энергии активации электропереноса с ростом флюенса электронов. В процессе облучения вследствие разрывов межатомных связей и появления, из-за этого, электрически заряженных элементов структуры, образуются приповерхностные электрические дефекты. Все разновидности керамик с развитой внутренней поверхностью в силу условий их получения, особенности химического состава и структуры являются неравновесными макросистемами. Следует учитывать и то, что в связи с неравновесностью у поверхностных электрических дефектов появляется возможность к эффективной адсорбции полярных молекул из окружающей среды [10].

Для того, чтобы происходил процесс электропереноса, носители заряда должны иметь «пространство для маневра»: число вариантов распределения электрических зарядов по центрам локализации должно быть достаточно велико. Этого может не быть из-за существующих в керамике специфических особенностей структуры сети дефектов [11, 12]. В отличие от кристаллов в керамике создаются радиационно-наведенные дефектные центры, которые обуславливают существенные отличия локализации, релаксации и дрейфа носителей зарядов. В частности, при заполнении глубоких электронных ловушек, уменьшается вероятность перехода носителей заряда в свободное состояние, что приводит к увеличению энергии активации электропереноса [5].

3. Заключение

Экспериментально подтверждена возможность создания в MgF_2 , температурно-независимого дрейфа носителей заряда, которые при $T > 500$ К начинают участвовать в электропереносе по прыжковому механизму. Наиболее вероятными в MgF_2 являются механизмы коагуляции и переориентации, основанные на совершении скачков F- и F_2 -центрами в возбужденном состоянии. Возможно, электронные центры в MgF_2 накапливаются в виде молекул фтора (F_2) в междоузлиях. Следует отметить, что размеры молекулы фтора малы, решетка рутила рыхлая, поэтому, мала ее деформация этой молекулой и, также мало соответственно, сечение взаимодействия с другими центрами. Уменьшение энергии активации с набором флюенса электронов в кристаллах MgF_2 объясняется тем, что при повышении температуры компоненты практически всех созданных F, H-пар разделяются и после миграции H-центров вновь создают пары, при этом увеличивая вероятность прыжков на энергетически более близкие центры локализации, что является причиной убывания энергии активации. Для образцов керамики MgF_2 из-за создания специфических радиационно-наведенных дефектных центров уменьшается вероятность перехода носителей заряда в свободное состояние, что приводит к увеличению энергии активации электропереноса.

Список литературы

1. Лисицына Л.А., Корепанов В.И., Гречкина Т.В., 2003, Влияние температуры на процессы радиационного создания первичных дефектов в кристаллах MgF_2 . Оптика и спектроскопия, **95**, 5, 770-774.
2. Канауа К., Окауама С., 1972, Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets. J. Phys. D. 5, 43-58.
3. Сметкин А.А., Оглезнев Н.Д., др. 2015, Электронно-микроскопическое исследование и рентгеноспектральный анализ структуры композиционного материала «медь-карбосилицид титана» VII Всероссийская конференция «Актуальные проблемы машиностроения», 25-27 марта, 2015 г. 909-913
4. Богданов В. В., 2018, Модель расчета объемной электризации высокоомных диэлектриков в условиях космического пространства //Вестник КРАУНЦ. Физ.-мат. науки. **4**, 24, 66-89
5. Сорокин Н.И., Шалдин Ю.В., 2017, Термостимулированная релаксация заряда в суперионном проводнике α - $LiIO_3$. ФТТ. **59**, 9, 1691-1694.
6. Malygin G. A., 2011, Strength and plasticity of nanocrystalline materials and nanosized crystals. Phys. Usp. 54, 1091-1096.
7. Popov A. I., Kotomin E. A. and set., 2010, Maier J. Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites. Nucl. Instrum. Methods B. 268, 3084-3090.
8. Dauletbekova A., Abuova F. и др., 2013, First-principles modeling of the H color centers in MgF_2 crystals. Phys. Status Solidi C. 38, 1-5.
10. Корепанов В.И., Лисицын В.М. и др., 2004, Особенности накопления и свойства вторичной радиационной дефектности в кристаллах MgF_2 . Труды IV Международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск, 235-238.
11. Безрукова, Я.В., Щербаченко Л.А. и др., 2015, Релаксационные процессы в гетерогенных мелкодисперсных системах. Вестник Бурятского государственного университета. 3, 81-86
12. Гантмахер В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М.: Физматлит, 2013, 288 с.
13. Борисова М.Э., Галуков О.В. и др., 2004, Физика диэлектрических материалов. Электроперенос и накопление заряда в диэлектриках. СПб.: СПбГПУ, 106 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОБЛУЧЕННЫХ ГАММА КВАНТАМИ ^{60}Co КРИСТАЛЛОВ LiF , LiF:Cu

Э.М. Ибрагимова, М.З. Амонов, В.Н. Сандалов, М.М. Зиядуллаев

Институт Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан,
Ташкент, пос. Улугбек, 100214, Узбекистан, e-mail: ibragimova@inp.uz, amonov@inp.uz

Аннотация

Исследовались термолюминесцентные спектры (ТСЛ) кристаллов LiF и LiF:Cu , облученных в сухом канале гамма квантами ^{60}Co при комнатной температуре. Облучение образцов проводилось при постоянной мощности дозы излучения равной 130 Р/с до дозы $5 \cdot 10^7$ Рад ступенями, с измерением на каждой ступени. Измерения ТСЛ проводилось на лабораторной установке, разработанной в ИЯФ, в интервале температур 300–600 К, при постоянной скорости нагрева – 15 К/сек. Запасенная облученным образцом светосумма определяется характеристиками центров захвата, а также температурой окружающей среды. Нелинейное изменение интенсивности основных пиков ТСЛ, смещение $T_{\text{макс}}$ этих пиков напрямую связано со структурой исследуемых образцов. Нестабильность спектров термовысвечивания исследуемых кристаллов обусловлена существованием в решетке дополнительных ловушек, появившихся вследствие предыдущей эксплуатации. Основываясь на представленных в данной работе результатах можно сделать вывод, что термообработка (отжиг при температуре 400°C в течение 10 мин или линейный нагрев до температуры 300°C) не приводит к уменьшению чувствительности.

Ключевые слова: облучение гамма квантами, светосумма, пик ТСЛ.

1. Введение

В последнее время в мировой дозиметрической практике большое распространение получили термолюминофоры на основе фторида лития. Такие их достоинства, как тканеэквивалентность, избирательная чувствительность к нейтронам и продуктам деления, миниатюрность, длительное сохранение информации, отсутствие влияния мощности дозы до 10^{11} рад/с, привлекают внимание исследователей, практиков и разработчиков. Особо следует отметить широкий диапазон измерений и высокую чувствительность по сравнению с другими способами регистрации ионизирующих излучений [1].

На их основе разработаны сцинтилляционные детекторы для регистрации нейтрино и тепловых нейтронов, термолюминесцентные дозиметры рентгеновского и гамма излучения и т.д. [2].

Измерение термостимулированной люминесценции (ТСЛ) является очень чувствительным индикатором дефектов в неметаллических кристаллах. ТСЛ является сложным процессом преобразования энергии ионизирующего излучения (ИИ) в световую, который можно разделить на три этапа [3-5]:

1. Взаимодействие ИИ с матрицей термолюминофора, завершающееся образованием некоторого распределения начальной плотности элементарных возбуждений.
2. Релаксация элементарного возбуждения и создание метастабильных центров окраски.
3. Разрушение центров окраски при нагревании термолюминофора и реализация запасенной энергии в виде ТСЛ.

Каждый последующий этап сложнее предыдущего: первый определяется составом матрицы и видом излучения, на втором в игру включаются собственные и примесные дефекты решетки, на третьем взаимодействуют радиационные дефекты в нестационарных условиях.

Термическая делокализация электронов из ловушек может сопровождаться целым рядом рекомбинационных процессов со сложными как дырочными, так и электронными центрами, продуктами которых могут различные центры и экситоны. При возбуждении люминесценции в процессе термостимуляции, которая наблюдается визуально, но не регистрируется «солнечно - слепым» ФЭУ, возможны прямые рекомбинации электронов, освобожденных из электронных ловушек с дырочными активаторными центрами свечения [6]. Радиационная деградация фторида лития может быть легко обнаружена по кривым термолюминесценции. При этом разными авторами было отмечено, что облучение и последующее термоциклирование образцов вызывает сдвиги дозиметрического пика ТСЛ в сторону более высоких.

Выращивание монокристалла LiF:Cu^+ затруднено тем, что ионы меди нестабильны в одновалентном состоянии и активно восстанавливаются до металлического (Cu^0) или окисляются до двухвалентного состояния. Ионы Cu^+ могут замещать ионы Li^+ в кристаллической решетке без

внедрения зарядокompенсирующих примесей. Трудности такого замещения связаны с тем, что ионный радиус иона Cu^+ ($0,96 \text{ \AA}$) намного больше, чем ионный радиус иона Li^+ ($0,68 \text{ \AA}$) [7], в то время как ионы двухвалентной меди имеют меньший ионный радиус ($0,72 \text{ \AA}$) и легче встраиваются в кристаллическую решетку. Ион Cu^+ имеет заполненную $3d^{10}$ оболочку в основном состоянии и $3d^9 4s$ и $3d^9 4p$ возбужденные состояния. e_g и t_{2g} четные состояния. В соответствии со спектрами поглощения ионов Cu^+ предполагается появление двух полос, включающих в себя ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ переходы. Граница фундаментального поглощения кристалла LiF находится в области глубокого вакуумного ультрафиолета ($14,5 \text{ эВ}$ или $85,5 \text{ нм}$), что позволяет наблюдать $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ поглощение, которое располагается около 250 нм в большинстве щелочно-галогидных кристаллов [8].

2. Образцы и методика измерений

Кристаллы фтористого лития и $\text{LiF}:\text{Cu}$ были выращены усовершенствованным методом Киропулоса в платиновой чашке на воздухе из реактива особой чистоты. Перед измерениями кристаллы отжигались в течение часа при температуре 350°C .

Кристаллы облучались в сухом канале гамма квантами ${}^{60}\text{Co}$ при комнатной температуре. Облучение образцов проводилось при постоянной мощности дозы излучения равной 130 Р/с до дозы $5 \cdot 10^7 \text{ Рад}$ ступенями, с измерением ТЛ на каждой ступени.

Термолюминесцентные измерения проводились на лабораторной установке, разработанной в ИЯФ. Установка, состояла из блока нагрева с держателями образцов, фотоумножителя (ФЭУ-39, ФЭУ-79, ФЭУ-100, ФЭУ-106), усилителя постоянного тока У5-11 и самопишущего потенциометра Н-150. Исследуемый интервал температур $300\text{--}600 \text{ К}$, при постоянной скорости нагрева – 15 К/сек .

Высокая скорость нагрева и большая доза радиации обеспечивали уровень интенсивности свечения, достаточный для уверенной регистрации спектров.

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлен спектр ТСЛ кристалла LiF , облученного до дозы $5 \cdot 10^4 \text{ Рад}$. На спектре наблюдаются два интенсивных пика 388 К , 444 К и слабые пики при 535 К и 588 К .

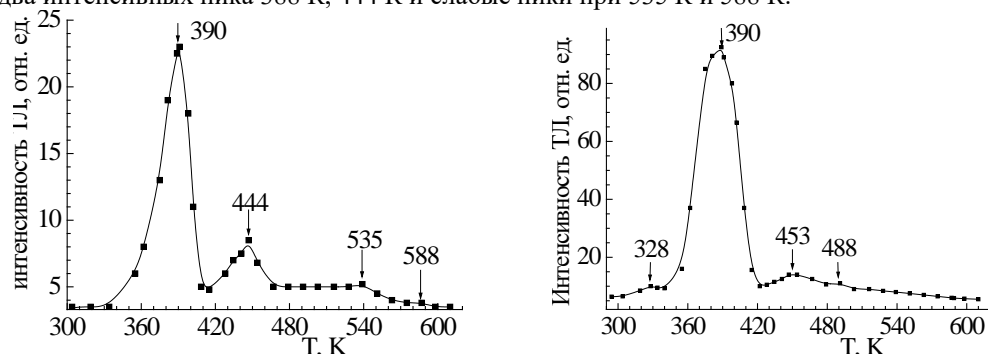


Рис. 1. Спектры ТСЛ кристаллов LiF (слева) и $\text{LiF}:\text{Cu}$ (справа) после облучения гамма квантами Co^{60} , доза $5 \cdot 10^4 \text{ Рад}$.

На спектре монокристаллов $\text{LiF}:\text{Cu}$ (рисунок 1) видно, что при одной и той же максимальной температуре первого пика (390 К), второй пик при 444 К для LiF смещается в сторону больших температур (453 К для $\text{LiF}:\text{Cu}$). Кроме того, интенсивность пика при 390 К для образца $\text{LiF}:\text{Cu}$ гораздо больше, чем у LiF (90 отн. ед. и 23 отн. ед., соответственно). Интенсивность же пика при 444 К для LiF тоже меньше, чем пика при 453 К для $\text{LiF}:\text{Cu}$ (8 отн. ед. и 15 отн. ед., соответственно). Можно сделать предположение, что это смещение связано с присутствием одновалентной меди, которая после облучения переходит в двухвалентное состояние.

Рисунок 2 показывает изменение спектра ТСЛ исследуемых образцов после набора дозы облучения 10^5 Рад . Из сравнения спектров видно, что пик при 390 К несколько уменьшился (от 23 до 19 отн. ед.) для LiF , для образца $\text{LiF}:\text{Cu}$ пик наоборот вырос (от 90 до 105 отн. ед.). Пик при 444 К для образца LiF остался без видимого изменения, а пик при 453 К для $\text{LiF}:\text{Cu}$ не только увеличил интенсивность (от 15 до 20 отн. ед.), но и сместился на 3 градуса в большую сторону. Кроме того, следует отметить, что слабые пики, наблюдаемые на рисунке 1 слева так же сместились в сторону больших температур, а пики при 453 К и 488 К (рис.1 справа) исчезли.

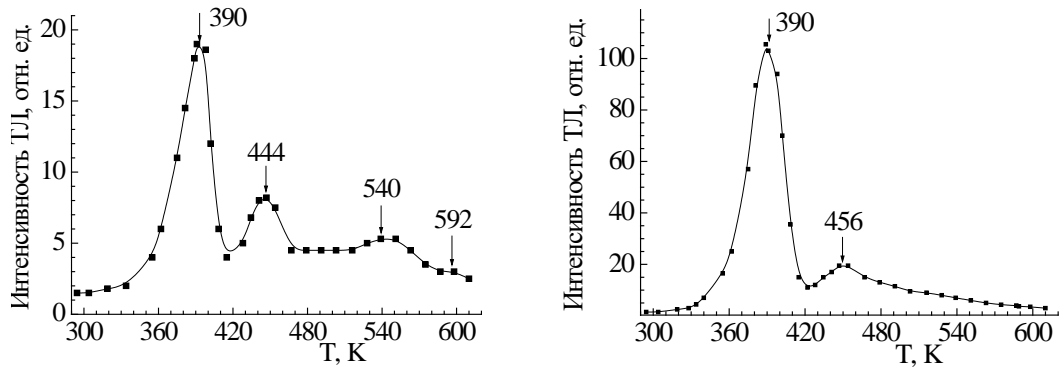


Рис. 2. Спектры ТСЛ кристаллов LiF (слева) и LiF:Cu (справа) после облучения гамма квантами Co^{60} , доза 10^5 Рад.

Спектры ТСЛ исследуемых образцов облученных до дозы $5 \cdot 10^5$ Рад представлены на рис. 3.

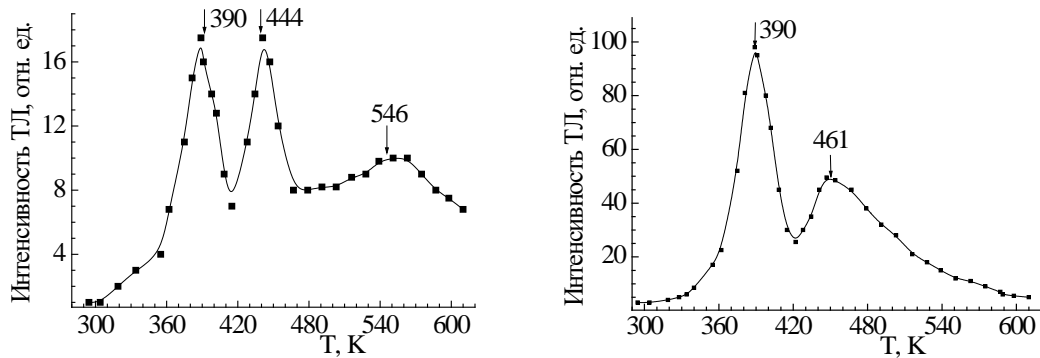


Рис. 3. Спектры ТСЛ кристаллов: LiF (слева) и LiF: Cu (справа) после облучения гамма квантами Co^{60} , доза $5 \cdot 10^5$ Рад.

Из рисунка 3 видно, что, если пик при 390 К для образца LiF с ростом дозы продолжает уменьшать интенсивность, то для LiF:Cu пик (390 К) тоже уменьшился. Интенсивность пика при 444 К увеличился в два раза, до 16,5 отн. ед. Для образца LiF:Cu второй пик ТСЛ увеличил интенсивность (до 50 отн. ед.) и сместился в сторону больших температур до $T_{\text{макс}} = 461$ К. Кроме того, слабые пики, наблюдаемые на рисунке 2 (слева) превратились в один пик с $T_{\text{макс}} = 546$ К.

На рисунке 4 представлены спектры ТСЛ образцов кристаллов: LiF (слева) и LiF:Cu (справа) после набора облучения до дозы 10^6 Рад. Сравнивая спектры ТСЛ, можно отметить, что для LiF пик (390 К) не изменил интенсивность, а пик (444 К) увеличился до 23 отн. ед. Слабый пик (546 К) увеличил интенсивность вдвое, сместился до $T_{\text{макс}} = 557$ К.

В спектре ТСЛ LiF:Cu пик (390 К) уменьшил интенсивность до 75 отн. ед., пик (461 К) тоже уменьшил интенсивность (до 45 отн. ед.) и на градус увеличил $T_{\text{макс}}$.

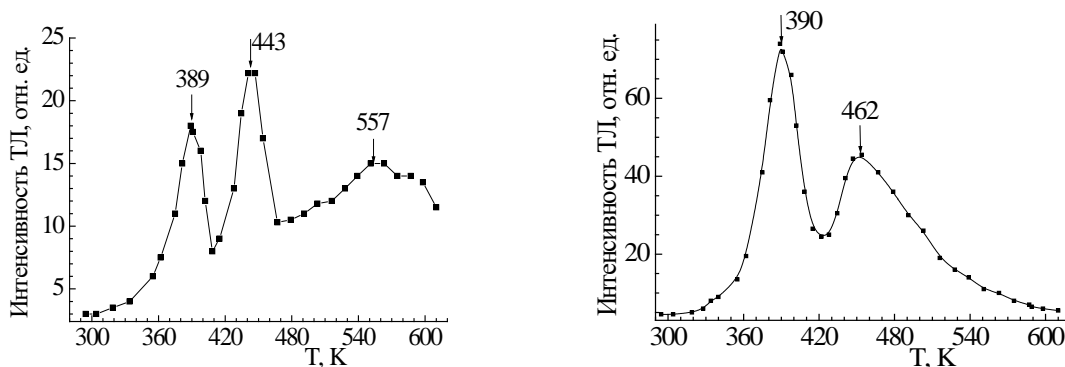


Рис. 4. Спектры ТСЛ кристаллов: LiF (слева) и LiF:Cu (справа) после облучения гамма квантами Co^{60} , доза 10^6 Рад.

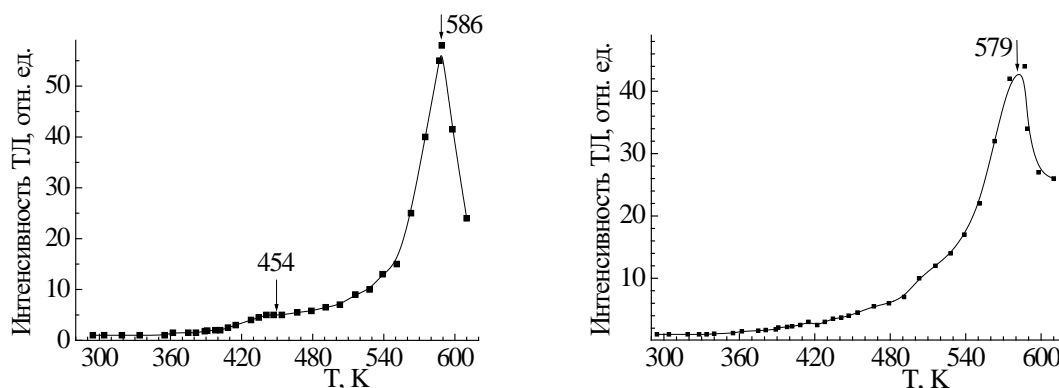


Рис. 5. Спектры ТСЛ кристаллов: LiF (слева) и LiF:Cu (справа) после облучения гамма квантами Co^{60} , доза $5 \cdot 10^7$ Рад.

Спектры ТСЛ исследуемых кристаллов снятых после набора дозы облучения $5 \cdot 10^7$ Рад показаны на рисунке 5: для LiF (слева) и для LiF:Cu (справа). Сравнивая спектры ТСЛ для обоих образцов, можно заметить, что в спектрах остался один пик для LiF с $T_{\text{макс}} = 586$ К, для LiF:Cu с $T_{\text{макс}} = 579$ К. В спектре ТСЛ LiF наблюдается слабый пик с $T_{\text{макс}} = 454$ К.

В общем случае сохранность запасенной детектором светосуммы (дозиметрической информации) определяется характеристиками центров захвата (энергией активации E и частотным фактором ω_0), а также температурой окружающей среды. Число заполненных ловушек n при температуре T к моменту времени t (для кинетики первого порядка) можно описать выражением $n = n_0 \exp[-\omega_0 \exp(-E/kT)]$, где n_0 - число заполненных ловушек в начальный момент времени [9].

На этапе, где происходит транспортировка электронов и дырок к центрам рекомбинации, проявляется отрицательная роль ловушечных состояний. Они захватывают электроны или дырки на сравнительно неглубокие относительно зон энергетические уровни. Это означает, что захваченные носители с большей вероятностью будет термически активированы назад в зону, чем дождутся второго носителя противоположного знака для окончательной рекомбинации. Подобные ловушки затягивают процесс высвечивания, что ухудшает временное разрешение сцинтиллятора и его световой выход [10]. К тому же быстрая стадия деградации ионных кристаллов обусловлена существованием в решетке дополнительных ловушек, появившихся вследствие предыдущей эксплуатации [11]. Все это не позволяет получить в нашем исследовании результатов, которые приводятся, например, в [12].

Как видно из рисунков 1-5, для исследуемых образцов наиболее стабильный пик интенсивности ТСЛ при 390 К. Однако зависимость интенсивности этого пика от дозы гамма излучения нелинейная и выражается функцией 4 порядка, рисунок 6.

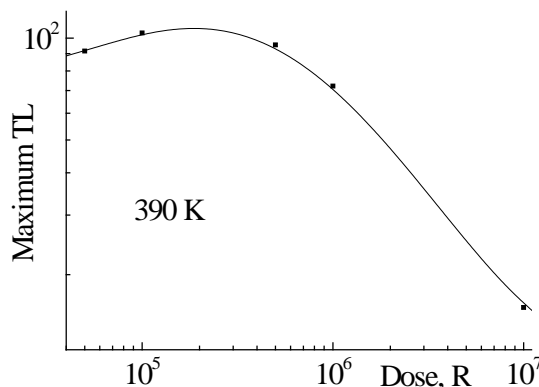


Рис. 6. Зависимость максимального значения ТСЛ первого пика (390 К) образца кристалла LiF:Cu от дозы гамма облучения Co^{60} .

Зависимость интенсивности пика ТСЛ от дозы гамма облучения для образца LiF:Cu можно описать кривой 4 порядка вида:

$$\lg TL_{\text{max}} = 70.01 - 51.52X + 14.33X^2 - 1.73X^3 + 0.07X^4$$

где переменная X равна $\lg D$.

Интенсивность пика ТСЛ при 453–462 К для образца LiF:Cu так же изменяется от дозы облучения, но, в отличие от пика при 390 К, этот пик еще и сдвигается по температуре. На рисунке 7 представлена зависимость $T_{\text{макс}}$ пика интенсивности от дозы гамма облучения для образца LiF:Cu, а ниже приведена формула изменения температуры.

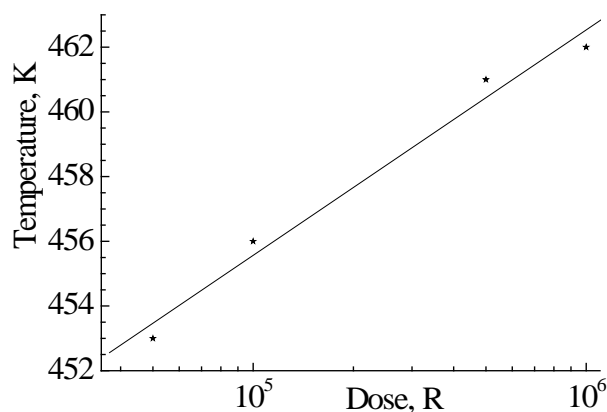


Рис. 7. Изменение $T_{\text{макс}}$ второго пика образца кристалла LiF:Cu облученного гамма квантами Co^{60} в зависимости от дозы облучения.

Изменение максимальной температуры второго пика для образца кристалла LiF:Cu в зависимости от дозы гамма облучения Co^{60} в интервале доз от $5 \cdot 10^4$ Рад до 10^6 Рад можно описать выражением: $T = 420,71 + 6,97 \lg D$ (здесь величина дозы в рад).

4. Заключение

Запасенная облученным образцом светосумма определяется характеристиками центров захвата, в том числе концентрацией дорадиационных дефектов, (энергией активации E и частотным фактором ω_0), а также температурой окружающей среды. Нелинейное изменение интенсивности основных пиков ТСЛ, смещение $T_{\text{макс}}$ этих пиков напрямую связано со структурой исследуемых образцов. Нестабильность спектров термовысвечивания исследуемых кристаллов обусловлена существованием в решетке дополнительных ловушек, появившихся вследствие предыдущей эксплуатации. Основываясь на представленных в данной работе результатах можно сделать вывод, что термообработка (отжиг при температуре 400°C в течение 10 мин или линейный нагрев до температуры 300°C) не приводит к уменьшению чувствительности так, как это происходит в стандартных порошковых LiF:Cu, показанная в работе [13].

Список литературы

1. Davis S.D., Ross C.K. and cet., 2003, The response of LiF Thermoluminescence dosimeters to photon beams In the energy range from 30 kV x rays to ^{60}Co gamma rays. *Radiation Protection Dosimetry* **106**, 1, 33–43.
2. Lisitsyna L.A., Oleshko V.I. and et., 2006, The activator luminescence of LiF crystals. *Известия вузов. Физика*, 2006, **49**, 10, 17-20.
3. Baldacchini G., Chiacchiarretta P. and et., 2008, Thermoluminescence, glow curves and carrier traps in colored and nominally pure LiF crystals. *Физика твердого тела*, **50**, 8, 1679–1686.
4. Вайнер Ю.Г., Верещагина Н.Ю. и др., 2019, Разрушение легированного тетрабората лития под воздействием радиации и лазерного излучения. *Оптика и спектроскопия*, **127**, 1, 118-124.
5. Annalakshmi O., Jose M.T and cet., 2011. *Radiat. Meas.* **46**, 8, 669–675. doi 0.1016/j.radmeas.2011.06.016.
6. McClure D.S. and Weaver S.C. 1991, Electronic spectra and electronic structure of the Cu^+ ion in alkali halides. *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 81.
7. Simonetti J. and McClure D.S. 1977, The 3d-4p transitions of Cu^+ in LiCl and transition-metal ions in crystals. *Phys. Rev. B* **169**, 471.
8. Непомнящих А.И., Шалаев А.А. и др. 2011, Выращивание монокристаллов LiF, активированных ионами одновалентной меди. *Вестник Бурятского государственного университета*, **3**, 9-13.
9. Непомнящих А.И., Мироненко С.Н. и др., 1985, Монокристаллические детекторы на основе фтористого лития. *Атомная энергия*, **58**, 4, 257-259.
10. Мясникова А.С., Богданов А.И. 2019, Влияние ионов In^{3+} и Ga^{3+} на запрещенную зону кристаллов щелочно-земельных фторидов: неэмпирический расчет. *Оптика и спектроскопия*, **126**, 4, с. 428-431.
11. Гэ Г., Корепанов В.И. и др., 2019, Радиационная деградация сцинтилляторов на основе LiF:W. *Письма в ЖТФ*, **45**, 14, 28-30.

12. Шалаев А.А., Бобина Н.С. и др., 2015, Оптические и люминесцентные свойства монокристаллов LiF:Cu и LiF:Mg,Cu. Известия РАН. серия физическая, **79**, 2, 287–290.
13. Лазарева Н.Л., Дресвянский В.П. и др., 2016, Преобразование микроструктуры и люминесцентных характеристик пленок LiF в процессе отжига. ФТТ, **58**, 9, 1714-1718.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ Sb_2Se_3 , ПОЛУЧЕННЫЕ НА ПОДЛОЖКАХ ЩЕЛОЧНОГО СТЕКЛА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Т.М. Разыков, А. Шукуров, Р. Хуррамов

Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз.,
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: rabka@list.ru

Аннотация

Впервые методом химического молекулярно-пучкового осаждения в потоке водорода в условиях атмосферного давления и различных температурах подложки, изготовленного из щелочного стекла, получены тонкие пленки селенида сурьмы (Sb_2Se_3). Проведены морфологические и структурные исследования полученных пленок с помощью XRD, SEM и EDX и установлено, что температура осаждения влияет на морфологию и структуру пленки. Показано, что пленки Sb_2Se_3 , осажденные при температурах подложки 720 К, имеют поликристаллическую структуру и ориентацию, предпочтительно (211). При более высоких температурах подложки (770 К и 820 К) имеют также поликристаллическую структуру, но с ориентацией (120).

Ключевые слова: селенид сурьмы (Sb_2Se_3), тонкая пленка, кристаллическая структура, солнечный элемент, поликристалл, поглощающий слой, щелочное стекло, химическое молекулярно-лучевое осаждение, температура подложки, ширина запрещенной зоны.

1. Введение

Фотоэлектрические (ФЭ) технологии предлагают чистое, устойчивое решение для удовлетворения растущего в настоящее время глобального спроса к энергии посредством прямого преобразования солнечного излучения (или других источников излучения) в электрическую (Green, 2019; Ramanujam, 2016). В соответствии с моделью Shockley-Queisser (S-Q), однопереходный солнечный элемент (СЭ) с оптимальной шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 1.14\text{eV}$) поглощающего слоя, может обеспечить максимальную эффективность преобразования (КПД) солнечной энергии в 33.3% (Alharbi, 2015). Тогда как, фотоэлектрические преобразователи (ФП) на основе соединений Cu (In,Ga)Se₂ и CdTe, являющихся в настоящее время наиболее распространенными СЭ, имеют КПД, соответственно, 22.6% и 22.1% в лабораторном варианте, а также 19,2% и 18,6% на уровне модуля (Green, 2018; Jackson, 2016). Но высокая цена на In и Ga, а также токсичность Cd могут ограничить их широкое применение (Zakutayev, 2017). Следовательно, были исследованы многими авторами ряд материалов, используемых для создания СЭ с высоким КПД, включая сульфидов и селенидов металлов, таких как Cu₂SnS₃ (Baranowski, 2015; Chantana, 2017; Hossain, 2018), CuSbS₂ (Xue, 2015; Dittrich, 2007), FeS₂ (Luo, 2015), Cu₂ZnSnSe₄ (Hartnauer, 2016), CuSbSe₂ (Xue, 2015), Sb₂(S, Se)₃ (Wang, 2018), Sb₂Se₃ (Wen, 2017) и SnSe (Razykov, 2018) – как альтернатива к In, Ga и Cd содержащим СЭ, для создания высокоэффективных, экологически чистых, стабильных и экономичных тонкопленочных СЭ.

Селенид сурьмы (Sb_2Se_3) относится к семейству неорганических бинарных соединений типа V₂-VI₃ (например, Bi₂S₃, Bi₂Se₃, Bi₂Te₃, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, Sb₂Te₃) (Zeng, 2016). В природе материал Sb_2Se_3 и родственные соединения существуют в форме минерала стибнита и имеют ромбическую структуру, которая образована лентами (Sb₄Se₆)_n, уложенными параллельно в направлении (001) (Zhou, 2015; Kondrotas, 2018). Несмотря на схожую структуру этих материалов, только несколько из них – например, Sb₂S₃, Bi₂S₃ и Sb₂Se₃ – были зарегистрированы для фотоэлектрических применений (Kondrotas, 2018). В случае Sb₂S₃, его более высокая запрещенная зона (около 1.7 эВ) является основным ограничивающим фактором для использования в однопереходных СЭ; тем не менее, он может быть подходящим кандидатом для создания многопереходных тандемных СЭ. Что касается Bi₂S₃, то его самая низкая незанятая молекулярная орбита (или зона проводимости) оказалась ниже по энергии по сравнению с Sb₂S₃ и Sb₂Se₃, что неблагоприятно для инжекции электронов из поглотителя в буферный слой. Кроме того, атомистические расчеты показали, что СЭ на основе Sb₂Se₃ обладают более высоким потенциалом среди соединений V₂-VI₃ (Patrick and Giustino, 2011).

В последнее время среди материалов V₂-VI₃ Sb_2Se_3 привлекает огромный интерес для использования в создании фотоэлектрического преобразователя и других применений из-за его многообещающих оптоэлектронных свойств и благоприятных экологических характеристик. Так как Sb_2Se_3 отсутствует в списках высокотоксичных материалов, разработанных американскими, европейскими и китайскими регулирующими органами. Содержание элементов Sb и Se в земной

коре составляет 0.2 и 0.05 м.д., соответственно (Zeng, 2016; Zhou, 2014) и Sb_2Se_3 обладает хорошей физико-химической стабильностью (Кос, 2012). Его тонкие пленки с преимущественной (hk1) ориентацией кристаллов и низкой плотностью дефектов желательны для получения высокого КПД. Кроме того, необходимо учитывать правильное выравнивание полос между составляющих слоев и морфологию тонкопленочного поглотителя. Для увеличения КПД тонкопленочных СЭ на основе Sb_2Se_3 , важно осаждать их пленок с оптимальными физическими свойствами. Многие авторы осаждали пленок Sb_2Se_3 разными методами: быстрое термическое испарение в вакууме (Liu, 2015; Wang, 2017; Chen, 2017), термическое испарение (Liu, 2014), жидкофазное химическое осаждение (Kwon, 2017), магнетронное распыление (Liang, 2017), химическое осаждение из паровой фазы (Razykov, 2017) и др. В данной работе пленки Sb_2Se_3 были получены методом химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО) в условиях атмосферного давления при различных температурах подложки из щелочного стекла и исследованы их структурные и морфологические свойства.

2. Эксперимент

Исходный материал Sb_2Se_3 , со стехиометрическим составом, был синтезирован из гранул Sb и Se с чистотой 99.999%. Для изготовления соединения Sb_2Se_3 , гранулы Sb и Se в определенной пропорции помещали в кварцевую ампулу, которая затем откачивалась до остаточного давления 10^{-5} Торр и нагревалась в муфельной печи до 900 К и держалась в течение 8 час. Затем, ампула с синтезированным материалом Sb_2Se_3 быстро охлаждалась в ледяной воде до комнатной температуры, и после чего образцы извлекались. Исследования кристаллографической структуры синтезированного материала Sb_2Se_3 , были проведены методом рентгеновской дифракции (XRD). Результаты XRD исследований показали существование почти всех пиков из карты JCPDS для монокристалла Sb_2Se_3 (JCPDS-00-015-0861) (Zhou, 2014). Далее этот синтезированный монокристалл Sb_2Se_3 использовался для осаждения тонких пленок Sb_2Se_3 .

Тонкие пленки Sb_2Se_3 были получены на подложках щелочного стекла методом ХМПО при атмосферном давлении в потоке водорода, при температуре источника испарения 900 ± 10 К и при различных скоростях потока водорода и разных значениях температуры подложки (T_n) и, при этом время осаждения составляло ~ 30 – 60 мин. Подробная информация о методе ХМПО тонких пленок приведена в работе (Razykov, 2018).

Исследования рентгеновской дифракции (XRD) тонких пленок Sb_2Se_3 , полученных на стеклянных подложках проводились с использованием дифрактометра УМ-1 и дифрактометра «Panalytical Empyrean» (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418$ Å), с углами исследования 2θ в диапазоне (10 – 55°) и (10 – 90°), соответственно. Исследования морфологии пленок проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM-EVO MA 10) и состав пленки измерено с использованием EDX. (EDX, Oxford Instrument – Aztec Energy Advanced X-act SDD), соответственно.

3. Обсуждение

В пленках Sb_2Se_3 , осаженных при низкой скорости потока водорода, пленки имели аморфную структуру (рис. 1 а). С увеличением скорости потока водорода, получаются пленки с более крупной поликристаллической структурой с большим количеством пиков орторомбической структуры, это подтверждает наш прогноз, что оптимизированная скорость потока водорода необходима для выращивания тонких пленок Sb_2Se_3 с желаемой поликристаллической структурой. При низкой температуре подложки (рис. 1, б) $T_n=720$ К пленка Sb_2Se_3 имеет поликристаллическую структуру, и в спектре выявляется только один большой пик, соответствующий ориентации (211) пленки Sb_2Se_3 (JCPDS-00-015-0861). При увеличении температуры подложки до $T_n=770$ К, тонкая пленка Sb_2Se_3 по-прежнему остается поликристаллической, но интенсивность пика (211) Sb_2Se_3 сильно уменьшается, и появляется слабый пик (120). При температуре роста $T_n=820$ К пленка получается поликристаллической, однако пик (211) немного уменьшается и при этой температуре также появляется слабый пик (120) Sb_2Se_3 . Возможно, что при $T_n=720$ К 1D цепочки Sb_2Se_3 выравниваются вдоль направления роста, то есть, перпендикулярно поверхности подложки. С другой стороны, когда тонкая пленка Sb_2Se_3 осаждается при $T_n=770$ К и $T_n=820$ К, 1D цепи Sb_2Se_3 выравниваются вдоль поперечного направления, что соответствует ориентации (120) (см. рис. 2), что является неэффективным для использования в СЭ.

На рис. 2. (а) показано СЭМ изображения тонких пленок Sb_2Se_3 . Как показано, пленки, выращенные при низком расходе водорода, имеют плоскую поверхность с мелкими кристаллическими зернами. Температура подложки сильно влияет на морфологию поверхности, где поликристаллическая пленка, выращенная при 770 К, имеет более гладкую поверхность по сравнению с образцом, выращенным при 820К.

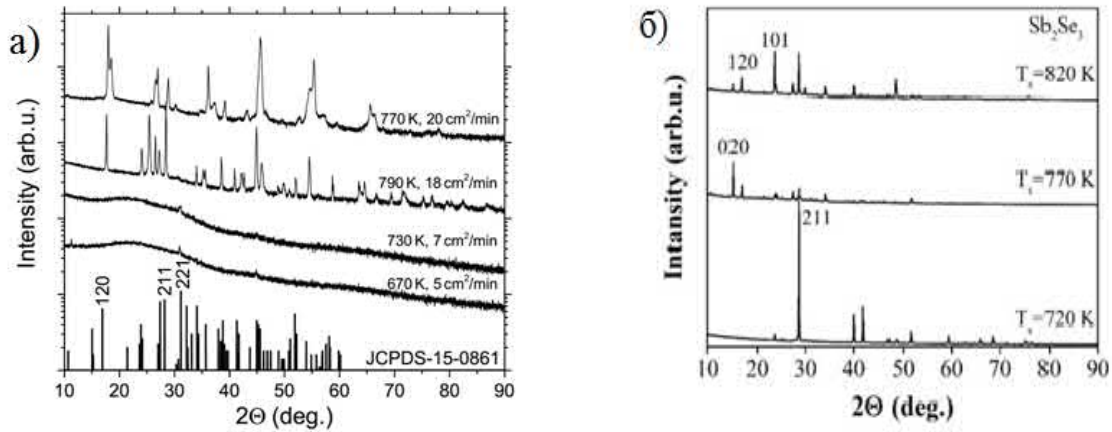


Рис.1. а) XRD пленки Sb_2Se_3 при различных потоках водорода, б) при различных температурах подложки.

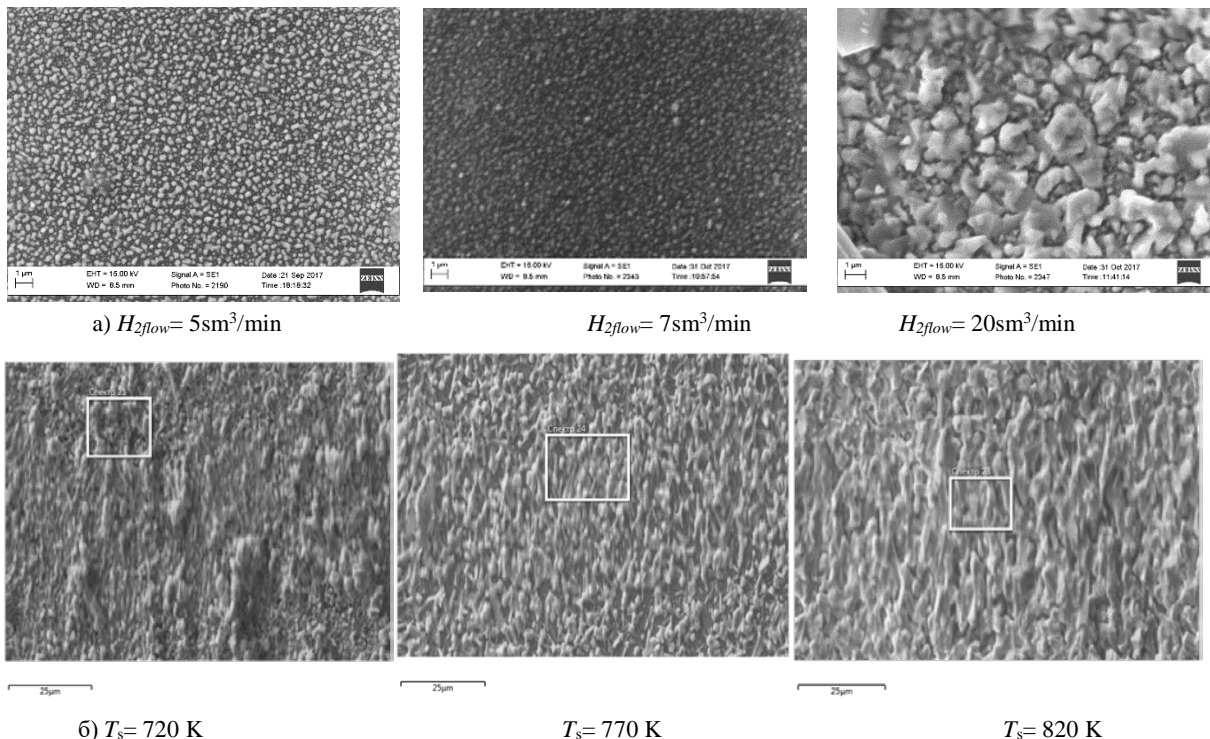


Рис. 2. SEM- изображения тонких пленок Sb_2Se_3 , синтезированных а) при различных скорости потока водорода, б) при различных температурах подложки T_s , Температура испарения исходного материала 900 ± 10 К

На рис. 2 (б) показаны SEM-изображения пленок Sb_2Se_3 , осажденных при трех различных температурах подложки. При 720 К пленки имеют кристаллиты размером ~ 300 нм, хотя они не контактируют друг с другом. При 770 К, кристаллиты имеют более высокую плотность, однако их размеры становятся меньше, чем в случае 720 К и находятся в интервале (200–250) нм, также показала слабую электропроводность вдоль поперечного направления. Это связана с уменьшением Se в составе пленки. С другой стороны, пленки Sb_2Se_3 , осажденные при $T_s = 820$ К, крупнозернистыми, то есть > 300 нм и в этой пленке зерна контактируют друг с другом.

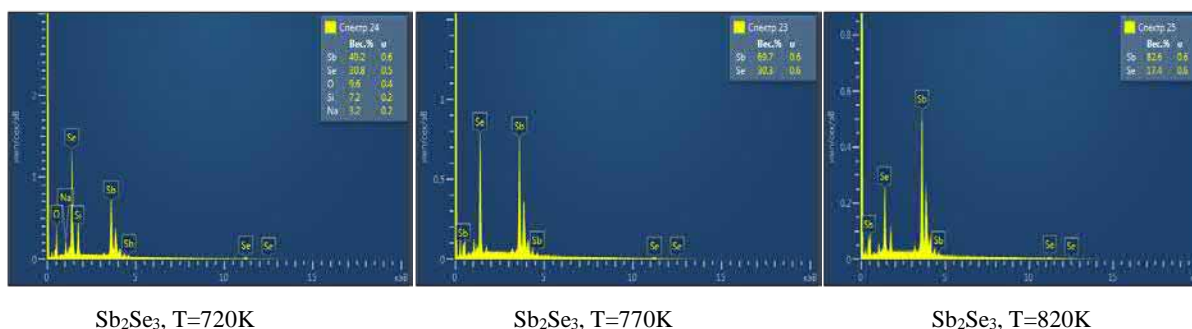


Рис. 3. Результаты энерго-дисперсионного анализа для пленок Sb_2Se_3 , осаждённых при разных температурах подложки

На рис. 3 приведены EDX пленок Sb_2Se_3 , полученных при температурах подложки 720 К, 770 К и 820 К. Все пленки были обогащены Sb. Как видно из рис.3, с повышением температуры подложки в составе пленки уменьшается количество Se. Это объясняется тем, что с увеличением температуры подложки повышается кинетическая энергия атомов Se, и происходит их десорбция, что в свою очередь уменьшает количество Se в пленке. Было установлено, что качество пленки ухудшалось при температурах подложки 770–820 К. В дальнейших работах мы будем использовать способ селенизации для компенсации дефицита селена в составе пленки.

Таблица 1. Электрические свойства пленок при различных параметрах осаждения.

Материал	Температура источника (К)	Температура подложки (К)	Размер зерен (нм)	Толщина пленки (μm)	Тип проводимости	Электропроводность пленки (Ωcm) ⁻¹
Sb_2Se_3	900	720	300	1.5	p	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Sb_2Se_3	900	770	200÷250	1.0	p	$1.7 \cdot 10^{-7}$
Sb_2Se_3	900	820	300÷500	1.0	p	$2.5 \cdot 10^{-10}$

4. Заключение

На подложках щелочного стекла получены пленки Sb_2Se_3 методом ХМПО. Обнаружены, что пленки Sb_2Se_3 , осажденные при температурах подложки 720К, имеют ориентацию (211) и поликристаллическую структуру, что окажет положительное влияние на свойства пленки и эффективность СЭ, созданного на его основе. При более высокой температуре подложки (770 К и 820 К) пленки также имеют поликристаллическую структуру, но с ориентацией (120), что ухудшает КПДСЭ, созданного на основе такой пленки.

Исследования морфологии поверхности пленок, осаженных при низких температурах подложек показали, что пленки получаются мелкозернистыми с размерами зерен (200–300 нм), но довольно плотно упакованными и с 1D цепочками Sb_2Se_3 , которые выровнены вдоль направления роста соответствующего (211). Было установлено, что благодаря своим анизотропным свойствам, тонкие пленки Sb_2Se_3 с ориентацией (211) подходят для слоя поглотителя фотоэлементов.

Показано, что после оптимизации технологии получения пленок, в частности: изменения потока водорода, температуры источника и подложки, появляется возможность получения пленок Sb_2Se_3 с улучшенными характеристиками. Исследования морфологических, структурных и электрофизических характеристик пленок Sb_2Se_3 , полученных методом ХМПО при оптимальных условиях показывают, что они могут служить основой для создания экологически чистых и экономичных СЭ с повышенной эффективностью.

Список литературы

- Alharbi FH, Kais S., 2015. Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 43, 1073-89.
- Baranowski LL, McLaughlin K, Zawadzki P, Lany S, Norman A, Hempel H, et al. 2015. Effects of disorder on carrier transport in Cu_2SnS_3 . *Physical Review Applied* 4, 044017.
- Chantana J, Uegaki H, Minemoto T., 2017. Influence of Na in Cu_2SnS_3 film on its physical properties and photovoltaic performances. *Thin Solid Films* 636, 431-7.

- Chen C., Zhao Y., Lu S., et al., 2017. "Highly efficient syntheses of azetidines, pyrrolidines, and indolines via palladium catalyzed intramolecular amination of C(sp³)-H and C(sp²)-H bonds at γ and δ positions", *Advanced Functional Materials*, 34, 3-6.
- Dittrich H, Bieniok A, Brendel U, Grodzicki M, Topa D., 2007. Sulfosalts-a new class of compound semiconductors for photovoltaic applications. *Thin Solid Films* 515, 5745-50.
- Green MA, Hishikawa Y, Dunlop ED, Levi DH, Hohl-Ebinger J, Ho-Baillie AWY., 2018. Solar cell efficiency tables (version 51). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 26, 3-12.
- Green MA., 2019. How Did Solar Cells Get So Cheap? *Joule*. 3, 631-40.
- Hartnauer S, Körbel S, Marques MA, Botti S, Pistor P, Scheer R., 2016. Research Update: Stable single-phase Zn-rich Cu₂ZnSnSe₄ through In doping. *APL Materials* 4, 070701.
- Hossain ES, Chelvanathan P, Shahahmadi SA, Sopian K, Bais B, Amin N., 2018. Performance assessment of Cu₂SnS₃ (CTS) based thin film solar cells by AMPS-1D. *Current Applied Physics* 18, 79-89.
- Jackson P, Wuerz R, Hariskos D, Lotter E, Witte W, Powalla M., 2016. Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 10, 583-6.
- Koc H, Mamedov AM, Deligoz E, Ozisik H., 2012. First principles prediction of the elastic, electronic, and optical properties of Sb₂S₃ and Sb₂Se₃ compounds. *Solid State Sciences* 14, 1211-20.
- Kondrotas R, Chen C, Tang J., 2018. Progress and Prospects of Sb₂S₃-Based Thin Film and Tandem Solar Cells. *Joule*.
- Kwon Y.H., Kim Y.B., Jeong M., et al., 2017. "Crystal growth direction-controlled antimony selenide thin film absorbers produced using an electrochemical approach and intermediate thermal treatment", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 172, 11-17.
- Liang G.X., Zhang X.H., Ma H. L., et al., 2017 "Facile preparation and enhanced photoelectrical performance of Sb₂Se₃ nano-rods by magnetron sputtering deposition", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 160, 257-262.
- Liu X., Chen C., Wang L., et al., 2015. "Improving the performance of Sb₂Se₃ thin film solar cells over 4% by controlled addition of oxygen during film deposition", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23, 1828-1836.
- Liu X., Chen J., Luo M., et al., 2014. "Thermal evaporation and characterization of Sb₂Se₃ thin film for substrate Sb₂Se₃/CdS solar cells", *ACS Applied Materials & Interfaces* 6, 10687-10695.
- Luo L, Luan W, Yuan B, Zhang C, Jin L., 2015. High efficient and stable solid solar cell: based on FeS₂ nanocrystals and P3HT: PCBM. *Energy Procedia* 75, 2181-6.
- Patrick CE, Giustino F., 2011. Structural and electronic properties of semiconductor sensitized solar cell interfaces. *Advanced Functional Materials* 21, 4663-7.
- Ramanujam J, Verma A, González-Díaz B, Guerrero-Lemus R, del Canizo C, Garcia-Tabares E, et al., 2016. Inorganic photovoltaics—planar and nanostructured devices. *Progress in Materials Science* 82, 294-404.
- Razykov T. M., Boltaev G.S., Bosio A., et al., 2018. "Characterization of SnSe thin films fabricated by chemical molecular beam deposition for use in thin film solar cells", *Solar Energy* 159, 834-840.
- Razykov T. M., Shukurov A. X., Kuchkarov K. M., et al., 2017. "Характеристики тонких пленок Sb₂Se₃ изготовленных методом химического парового осаждения" (Characterization of Sb₂Se₃ thin films, fabricated by chemical vapor deposition), *Geliotekhnika*, 3, 7-11.
- Wang L., Li D., Li K., et al., 2017. "Enhanced electrical conductivity and photoconductive properties of Sn-doped Sb₂Se₃ crystals", *Nature Energy*, 24, 2, 1-9.
- Wang W, Wang X, Chen G, Chen B, Cai H, Chen T, et al., 2018. Promising Sb₂(S, Se)₃ Solar Cells with High Open Voltage by Application of a TiO₂/CdS Double Buffer Layer. *Solar RRL*.2018;1800208.
- Wen X, He Y, Chen C, Liu X, Yang B, Leng M, et al., 2017. Magnetron sputtered ZnO buffer layer for Sb₂Se₃ thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 172, 74-81.
- Xue DJ, Yang B, Yuan ZK, Wang G, Liu X, Zhou Y, et al., 2015. CuSbSe₂ as a potential photovoltaic absorber material: studies from theory to experiment. *Advanced Energy Materials*. 5, 1501203.
- Zakutayev A., 2017. Brief review of emerging photovoltaic absorbers. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 4, 8-15.
- Zeng K, Xue D-J, Tang J., 2016. Antimony selenide thin-film solar cells. *Semiconductor Science and Technology*. 31, 063001.
- Zhou Y., Leng M., Xia Z., Zhong J., Song H., Liu X., et al., 2014. Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials* 4, 1301846.
- Zhou Y., Wang L., Chen S., Qin S., Liu X., Chen J., et al., 2015. Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries. *Nature Photonics* 9, 409.

МИКРОСТРУКТУРА И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_xSn_{1-x}Se$.

Т.М. Разыков¹, К.М. Кучкаров¹, М. Тиванов², Б.А. Эргашев¹, Р.Т. Йулдошов¹,
Р. Хуррамов¹, Ж. Бекмирзаев¹, А. Олимов¹, Д. Исаков¹, М. Махмудов¹

¹Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: k.kuchkarov@mail.ru

²Белорусский государственный университет
Минск, 220030, Беларусь, e-mail: tivanov@bsu.by

Аннотация.

Тонкие пленки твердого раствора $Zn_xSn_{1-x}Se$ получены методом химическо-молекулярно пучкового осаждения на боросиликатное стекло. Элементный и фазовый составы, кристаллическая структура пленок твердого раствора $Zn_xSn_{1-x}Se$ исследованы методами рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: ZTSe, ZnSe, SnSe, ХМПО, структура, рентгенограмма, доминирующий рефлекс, КРС, твердый раствор, пленки

В последнее время лидирующими материалами в мировом фотовольтаическом рынке являются кремний с эффективностью 27,6%, $Cu(In,Ga)_2Se_2$ - 23,35% и $CdTe$ - 22.1% [1].

Несмотря на широкое применение вышеупомянутых материалов, имеются существенные ограничения их использования в мировом производстве фотовольтаических модулей. Например, основным недостатком солнечных элементов на основе Si является то, что кремний не обладает оптимальной шириной запрещенной зоны (1,1 эВ) и имеет низкий коэффициент поглощения ($\sim 10^2$ см⁻¹), что увеличивает затраты на материал, так как требуется использовать материал толщиной в 100-200 мкм [2]. В тоже время для тонкопленочных солнечных элементов на основе $Cu(In,Ga)_2Se_2$ и $CdTe$ их дальнейшее широкомасштабное применение осложняется из-за ограниченности In, Ga, Te в земной коре, а также токсичностью кадмия (Cd), который входит в состав структуры солнечного элемента [3].

Исходя из этого, многие научные центры и лаборатории ведут исследования для замены вышеуказанных дорогостоящих материалов In и Ga элементами Zn и Sn. Основные оптические свойства этих материалов аналогичны $Cu(In,Ga)_2Se_2$. При этом преимуществом этих элементов, является их дешевая стоимость (распространенность в природе) и нетоксичность. На сегодняшний день эффективность солнечных элементов на основе $Cu_2ZnSnS_xSe_{4-x}$ составляет 12,6%. Такая эффективность, получена в научном центре IBM и является максимальной за последние 20 лет [4]. Однако этот показатель значительно меньше, чем у солнечных элементов на основе $Cu(In,Ga)_2Se_2$. Согласно научным работам исследователей, низкая эффективность объясняется сложностью методов получения и контролирования состава пленок [5].

Вышеупомянутые недостатки могут быть преодолены путем замены новым материалом поглотителя, который включает в себя следующие особенности. Во-первых, материал должен быть недорогим, нетоксичным и широко распространенным в земной коре; во-вторых, материал должен иметь оптимальную ширину запрещенной зоны, высокий коэффициент поглощения, оптимальную длину диффузии носителей, а также высокий квантовый выход возбужденных носителей, и низкую скорость рекомбинации.

В данном предлагаемом материале отсутствуют недостатки, имеющиеся в Si, $Cu(In,Ga)_2Se_2$ и $CdTe$. Этот материал имеет уникальные свойства для создания тонкопленочных солнечных элементов: 1) высокий коэффициент поглощения $\sim 10^5$ см⁻¹, 2) оптимальную ширину запрещенной зоны $\sim 1,45$ эВ, 3) p- тип проводимости; к тому же Zn, Sn, Se являются дешевыми и широко распространенными в земной коре [6].

В данной работе рассмотрены структуры нового материала $Zn_xSn_{1-x}Se$ (ZTSe) различного состава полученных методом химического молекулярно-пучкового осаждения при температуре подложки 550°C. Для уточнения фазового состава пленок ZTSe использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), традиционно используемый для исследования и характеристики наноструктурированных материалов без разрушения и изменения их структуры [7].

Получение пленок твердых растворов $Zn_xSn_{1-x}Se$ методом ХМПО подробно описано в работе [8]. В качестве исходного вещества, были использованы порошки SnSe и ZnSe полупроводниковой чистоты (99,999%), которые испарились в потоке водорода при атмосферном давлении.

Температурный интервал испарение материалов SnSe и ZnSe для выращивания пленок находился в пределах 850°C - 950°C, а температура подложки 550°C. Поток газа носителя водорода составлял ~ 20 см³/мин. Длительность процесса осаждения зависела от требуемой толщины пленок и находилась в интервале от 30 до 60 мин. В качестве подложек использовались боросиликатные стекла (В₂О₃+SiO₂). Состав получаемых пленок твердого раствора Zn_xSn_{1-x}Se изменялся с помощью управления соотношения парциального давления ZnSe и SnSe в паровой фазе во время процесса роста.

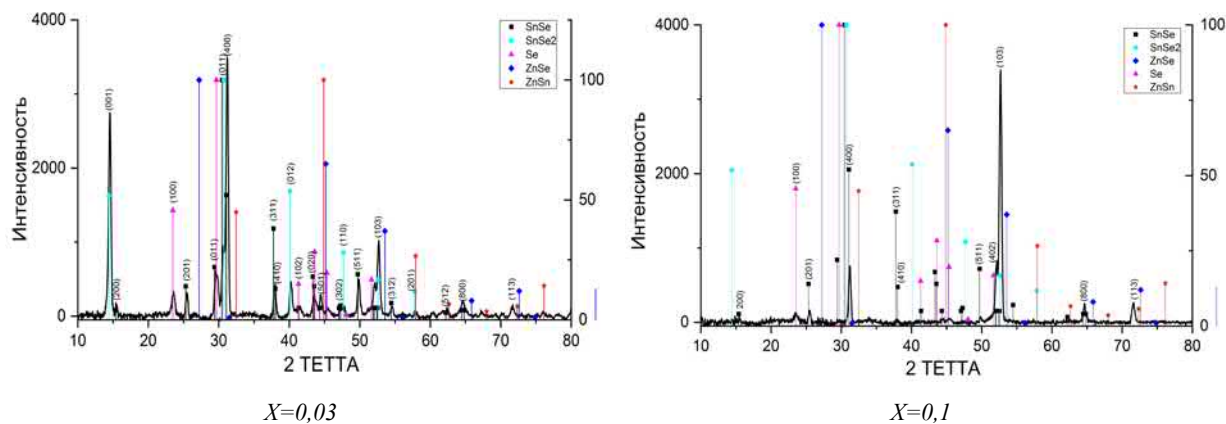
Элементный состав пленок определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (PCM) с использованием CAMECA SX-100. Фазовый состав материалов исследовался на дифрактометре Rigaku Ultima IV на излучении CuKα (λ = 1.5406 Å). Анализ фазового состава проводился с использованием базы Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) и Crystallography Open Database (COD). Спектры КР измерялись при комнатной температуре на конфокальном спектрометре Nanofinder High End (LOTIS ТП, Беларусь – Япония). Для возбуждения сигнала использовался твердотельный лазер (длина волны излучения 532нм, мощность- 20 мВт). Излучение лазера фокусировалось на поверхности образца объективом 100х (числовая апертура 0,95), что определяло размер области возбуждения (порядка 0,7 микрометра в диаметре). Мощность лазерного излучения, падающего на образец, ослаблялась, до 60 микроватт во избежание его теплового повреждения. Спектральная калибровка осуществлялась по линиям газоразрядной лампы и обеспечивала точность не хуже 3 см⁻¹ (решетка 600 штр./мм). Время накопления сигнала составляло 120 секунд. Пинхол составлял 50 мкм.

Результаты энергодисперсионного анализа показали (табл.1), что осажденные пленки твердого раствора Zn_xSn_{1-x}Se при температуре подложки 550°C имеют различный состав: x=0,03, x=0,1, x=0,17 и x=0,3.

Таб. 1: Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия анализа пленок Zn_xSn_{1-x}Se при температуре подложки 550°C.

№-образец	Атомный процент (%)				Соотношение		Состав пленок X
	Zn	Sn	Se	S	Zn/Sn	метал/халькоген	
202	1.02	46.04	51.18	1.76	0.022	0.889	0.03
316	3.21	47.63	49.16	-	0.067	1.034	0.1
317	5.25	45.94	48.81	-	0.114	1.049	0.17
306	9.994	40.12	49.94	-	0.248	1.002	0.3

На рис. 1, представлены данные рентгеновского фазового анализа пленки Zn_xSn_{1-x}Se. Как видно из рентгенограммы, для образцов, имеющих состав (x=0,03), незначительно увеличение молярного содержания ZnSe проявляет доминирующий рефлекс от плоскости (001) и (400) при 14,42°, 31,08° и рефлексы меньшей интенсивности от плоскостей (201) при 25,32°, (011) -29,42°, (011) - 30,73°, (410) - 38,03°, (012) - 53,7°, (511) - 49,7°, (103) - 52,59°, указывающие на формирование фазы SnSe и SnSe₂.



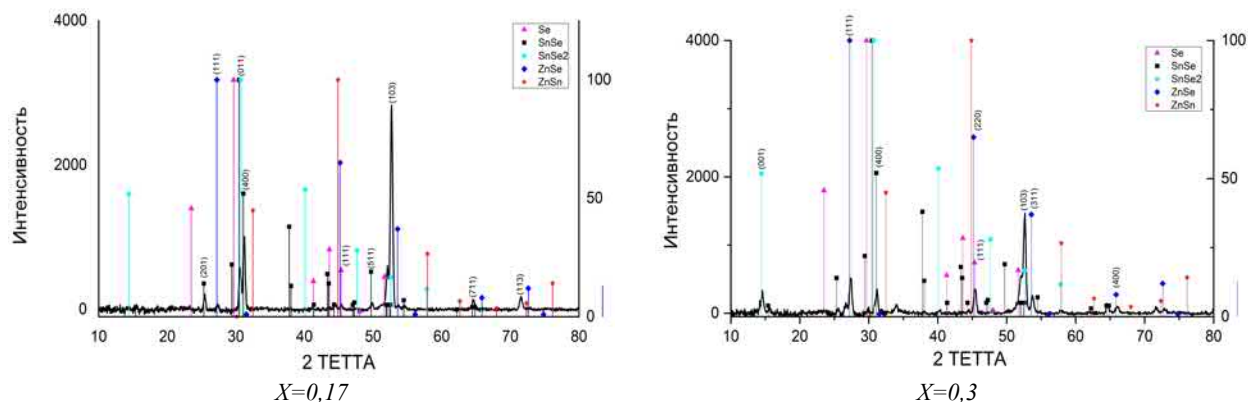
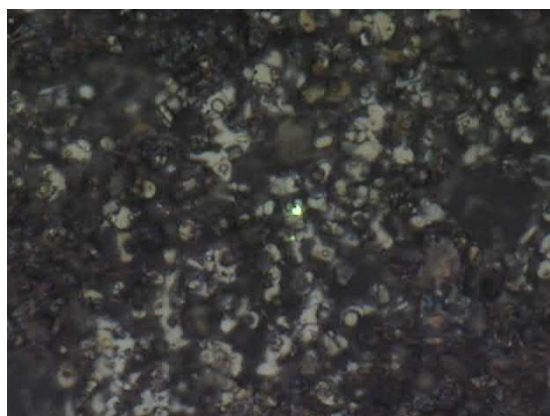


Рис. 1 Рентгенограммы пленок твердого раствора $Zn_xSn_{1-x}Se$ различного состава.

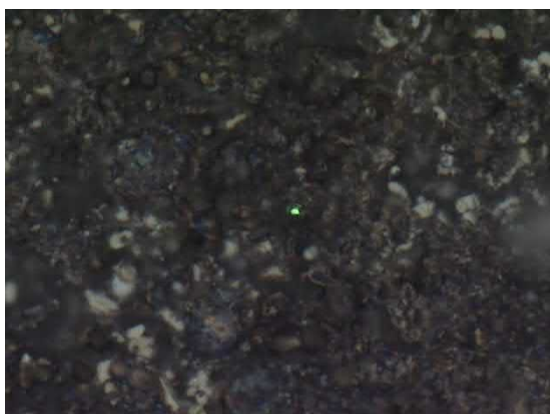
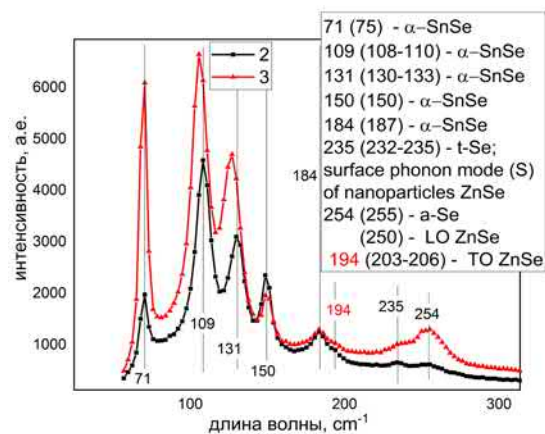
Также наблюдается рефлекс малой интенсивности от плоскости (100) при $34,75^\circ$ и (113) - $71,5^\circ$, свидетельствующий о формировании фазы Se. При дальнейшем увеличении молярного содержания ZnSe в образцах, имеющих составы ($x=0,1$, $x=0,17$ и $x=0,3$) наблюдается основной доминирующий рефлекс от плоскости (103) при $52,59^\circ$, что указывает на формирование фазы $SnSe_2$. Остальные наблюдаемые рефлексы соответствуют фазе Se, SnSe и ZnSe. Такие результаты также наблюдались в работе [9].

Согласно данным рентгеновского фазового анализа, пленки $Zn_xSn_{1-x}Se$ имели орторомбическую и гексагональную структуры.

На рис. 2 и 3 представлены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния (КРС) пленок $Zn_xSn_{1-x}Se$ имеющих составы ($x=0,03$ и $x=0,3$).



Светлые участки



Черные участки

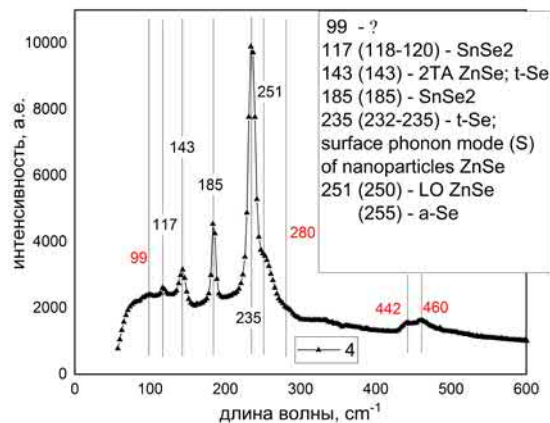
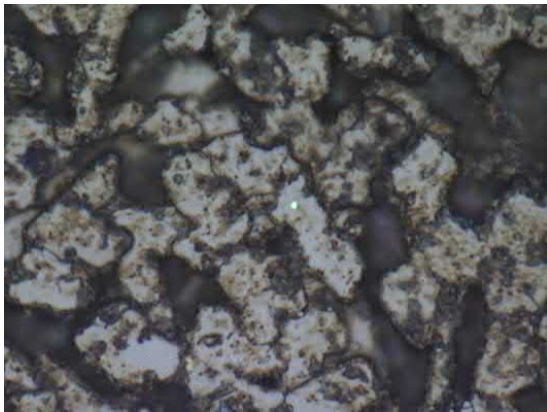


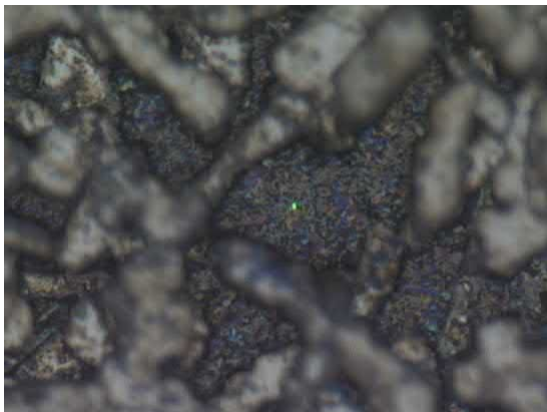
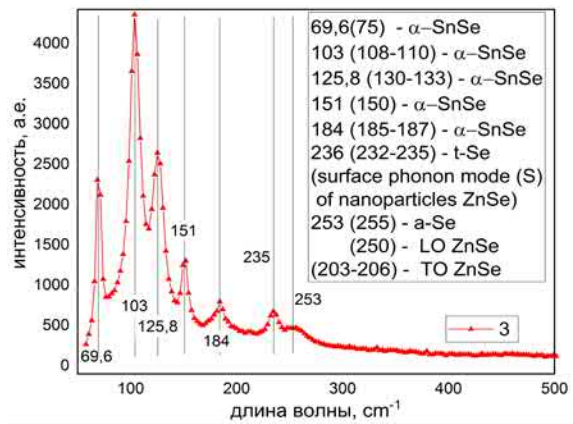
Рис.2 Рамановские спектры тонких пленок $Zn_xSn_{1-x}Se$ ($x=0,03$)

Как видно из рисунка 2 на поверхности образца видны светлые и темные участки (светлые - 2, 3; темные - 4). В светлых участках наблюдаются линии, характерные для α -SnSe (75, 108-110, 130-133, 150, 185-187 см^{-1}), в некоторых точках эти линии смещены на 5-10 см^{-1} в область низких частот. Также в спектрах КРС светлых областей наблюдаются линии небольшой интенсивности в области 235 см^{-1} и 254 см^{-1} . 235 см^{-1} . Некоторые пики относят к Se-тригональному (в совокупности с линией $\sim 143 \text{ см}^{-1}$) [10], либо к поверхностным фононам наночастиц ZnSe [11]. Для ZnSe характерны линии 205-206 и 250-252 см^{-1} [12]. Также в некоторых статьях 140 см^{-1} относят к 2TA ZnSe [11]. 194 см^{-1} с натяжкой можно отнести к смещенному 205-206 см^{-1} ТО фонону ZnSe.

В темных участках наблюдаются линии 117 и 185 см^{-1} , причем 185 см^{-1} выше по интенсивности, что характерно для SnSe₂. Высокая интенсивность линий 235 см^{-1} и 143 см^{-1} говорит о том, что возможно присутствует все-таки Se-тригональный (для 2TA ZnSe он слишком узкий). 442-460 см^{-1} скорее всего двухфононные процессы. Что за линии в области 99 см^{-1} и 280 см^{-1} из имеющихся источников определить не удалось.



Светлые участки



Темные участки

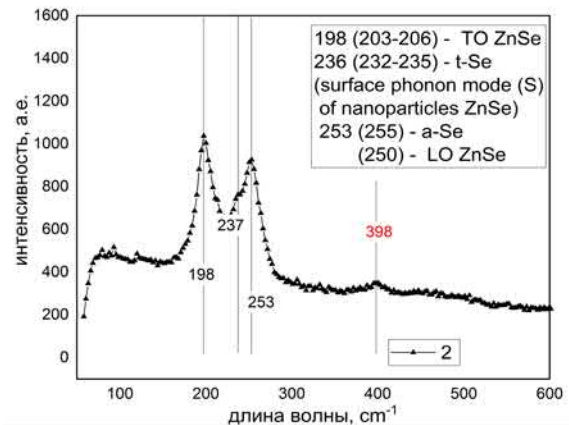


Рис.3 Рамановские спектры тонких пленок $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ ($x=0,3$)

В рисунке 3 видно на поверхности образца также наблюдаются светлые и темные участки (светлые-1, 2, 3; темные- 2, 4), однако по сравнению с образцом имеющего состава ($x=0,03$) светлых стало больше. Темные и светлые участки разной высоты (не попадают в фокус камеры одновременно). На светлых участках в спектрах КРС наблюдаются линии характерные для α -SnSe, в среднем на 5 см^{-1} смещенные в область меньших частот (70, 103, 126 см^{-1}), это могут быть как напряжения в кристалле, так и наночастицы SnSe [13].

На темных участках в спектрах КРС наблюдаются широкие линии в области 198-203 см^{-1} , 237 и 253 см^{-1} . Можно предположить, что они относятся к ZnSe (198 см^{-1} – смещенный ТО фонон, 237 см^{-1} – поверхностные фононы наночастиц ZnSe, 253 см^{-1} – LO фонон). 398 см^{-1} – возможно двухфононный процесс.

Таким образом, результаты исследования спектров комбинационного рассеяния полученных пленок хорошо согласуются с данными рентгеновского фазового анализа.

Работа выполнена в рамках проекта ФА-ФЗ-003 при Физико-техническом институте АН РУз.

Список литературы

- [1] Green et. al. Progress in Photovoltaics, 2019. **27**, 1, 3-12.
- [2] Razykov T. M. , Ferekides C. S., et.al. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, Solar Energy. 85 (2011) 1580–1608.
- [3] Neelkanth G. Dhre. Scale-up issues of CIGS thin film PV modules. Solar Energy Materials and Solar Cells 2011, **95**, 1, 277–280.
- [4] Wei Wang, Mark T, Winkler, Oki Gunawan, et. al. Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. Adv. Energy Mater. 2013, DOI: 10.1002/aenm.201301465.
- [5] Teodor K., Todorov, Jiang Tang, et. al. Beyond 11% Efficiency: Haracteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_2$ Solar Cells. Adv. Energy Mater. 2013, 3, 34–38.
- [6] I.G. Orletskiy, M.M. Solovan, V.V. Brus, F. Pinna, G. Cicero, P.D. Maryanchuk, E.V. Maistruk, M.I. Ilashchuk, T.I. Boichuk, E. Tresso. J. Phys. Chem. Solids 100, 154 (2017).
- [7] A.V. Baranov, K.V. Bogdanov, E.V. Ushakova, S.A. Cherevko, A.V. Fedorov, S. Tscharrntke. Comparative analysis of Raman spectra of PbS macro- and nanocrystals. Optics and Spectroscopy, 109, 268–271(2010).
- [8] T.M. Razykov, A. Bosio, B. Ergashev, K.M. Kouchkarov, A. Romeo, N. Romeo, R. Yuldoshov, M. Baiev, M. Makhmudov, J. Bekmirzoyev, R. Khurramov, E. Fazylov. Growth and characterization of $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ films for use in thin film solar cells. “Solar Energy”. 193, 519–522, 2019.
- [9] J.C. Li, D. Li, X.Y. Qin, J. Zhang. Enhanced thermoelectric performance of p-type SnSe doped with Zn. Scripta Materialia, 126, 6–10, 2017.
- [10] Pedro M. P. Salome, Paulo A. Fernandes, Joaquim P. Leitaõ, Marta G. Sousa, Jennifer P. Teixeira, Antõnio F. da Cunha. Secondary crystalline phases identification in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: contributions from Raman scattering and photoluminescence Mater Sci (2014) 49:7425-7436. DOI 10.1007/s10853-014-8446-2, moraes2002_ZnSe.
- [11] G. Irmer, E. Monaico, I.M. Tiginyanu, G. Gartner, V. V. Ursaki, G. V. Kolibaba and D. D. Nedeoglo. Frohlich vibrational modes in porous ZnSe studied by Raman scattering and Fourier transform infrared reflectance. J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 045405 (6pp) doi:10.1088/0022-3727/42/4/045405/
- [12] Alexandre Henrique Pinto, Edson Roberto Leite, Elson Longo, Emerson Rodrigues de Camargo. Crystallization at room temperature from amorphous to trigonal selenium as a byproduct of the synthesis of water dispersible zinc selenide. Materials Letters. 2012, 87, 62-65. DOI 10.1007/s10853-014-8446-2.
- [13] Xiaolong Xu, Qingjun Song, Haifeng Wang, Pan Li, Kun Zhang, Yilun Wang, Kai Yuan, Zichen Yang, Yu Ye, and Lun Dai. In-Plane Anisotropies of Polarized Raman Response and Electrical Conductivity in Layered

T
i
n

S
e
l
e
n
i
d
e
.

A
C
S
A
p
p
l
i
e
d
M
a
t
e
r
i
a

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $TlGaS_2$ В ПРИМЕНЕНИИ ВИРТУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ К ТВЕРДЫМ РАСТВОРАМ НА ИХ ОСНОВЕ

Н.З. Гасанов¹, С.Х. Умаров², Ж.Дж. Ашуров², У.О. Ходжаев², З. М. Нарзуллаева²

¹Институт Физики НАН Республики Азербайджан

Баку, AZ1143, Азербайджан

²Бухарский медицинский институт им. Абу Али ибн Сино

Бухара, 200118, Узбекистан, e-mail: salim_umarov49@mail.ru

Аннотация

В работе изучено влияние одноосного сжатия перпендикулярно слоям на форму края оптического поглощения монокристаллов $TlGaSe_2$ и $TlGaS_2$ при низких температурах. Оценены величины деформационных потенциалов монокристаллов $TlGaS_2$ и $TlGaSe_2$ и обнаружено их сходство с таковыми в кристаллах типа $A^{III}B^{VI}$. Установлено, что одноосное давление перпендикулярно слоям в $TlGaS_2$, так же, как и в $A^{III}B^{VI}$, нельзя описать при низких температурах теми же деформационными потенциалами, что и при комнатной температуре.

Ключевые слова: одноосного сжатия, перпендикулярно, оптического поглощения, низких температурах, деформационных потенциалов.

1. Введение

При исследовании различных свойств твердотельных материалов важное место занимает изучение их оптических свойств. Исследование оптических свойств полупроводников и диэлектрических соединений позволяет получить сведения об их зонной структуре, о локальных центрах окраски, захвата, рекомбинации и др.

Кристаллы $TlGaS_2$ и твердых растворов на их основе являются одним из перспективных полупроводниковых материалов типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$. $TlGaS_2$ являются слоисто – цепочечными полупроводниковыми соединениями, характеризующейся слабой вандер – вальсовой связью между слоями и ковалентной связью внутри каждого слоя. Особенности химической связи таких соединений обуславливают инертность поверхности слоев по отношению к адсорбции.

Поэтому для решения этой проблемы изучение оптические свойства монокристаллов $TlGaS_2$ и твердых растворов на их основе в области края фундаментального поглощения является актуально. Согласно этого в литературе имеется достаточно работ по изучение их оптических свойств.

Авторы [1] исследовали спектры поглощения, экситонной люминесценции и КРС в монокристаллах $TlGaS_2$ при температуре 1.8 К. Обнаружена многополосная фотолюминесценция в области 2.48 – 2.54 эВ, обусловленная излучательной рекомбинацией непрямого экситона с эмиссией фононов. Найдены энергетические положения прямого (2.606 эВ) и непрямого (2.540 эВ) экситонов, их энергии связи, равные 23 и 1 мэВ, соответственно.

В работе [2] показано, что при сжатии монокристалла $TlGaS_2$ перпендикулярно слоям экситонная полоса смещается в сторону меньших энергий, но ее температурный ход в интервале 4.2–120 К не меняется.

В работе [3] в результате серии экспериментов по оптическому поглощению с использованием неполяризованного и линейно поляризованного света было установлено, что форма спектров поглощения тонких образцов $TlGaS_2$ практически не зависит от ориентации электрического вектора света, падающего на образец. В этой же работе экспериментально определен знак деформационного потенциала (положительный) для ширины запрещенной зоны монокристаллов $TlGaS_2$.

Детальные исследования [4] спектров КРС в $TlGaS_2$ обнаружили низкочастотные фононы с энергиями 4; 6 и 9 cm^{-1} , соответствующие, видимо, слабым межслоевым связям этого кристалла. Предполагается, что эти низкочастотные фононы соответствуют возбуждению изгибных колебаний кристаллических слоев $TlGaS_2$.

Аномальная температурная зависимость энергетического положения экситонного пика в $TlGaS_2$ была изучена в работах [3, 4]. С учетом того, что энергия связи экситона слабо изменяется с температурой, можно утверждать, что ширина запрещенной зоны $TlGaS_2$ также имеет положительный температурный коэффициент. Электрон-фононное взаимодействие не может объяснить такое поведение E_g с температурой, следовательно, это вклад теплового расширения, т.е. изменения параметров решетки. Сопоставляя температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения в кристаллах $TlGaS_2$ с ходом $E_{exp}(T)$, авторы [3] пришли к выводу,

что тепловое расширение кристаллов TlGaS_2 вносит не только существенный вклад в зависимость $E_{\text{exp}}(T)$ при достаточно высоких температурах $T > 150$ К, но и определяет ее вид при низких $T < 100$ К температурах.

Из выше изложенных обзорных результатов известно, что в литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных исследованию оптических свойств монокристаллов TlGaS_2 . Несмотря на большое число работ по исследованию оптических свойств монокристаллов TlGaS_2 , в литературе почти отсутствуют данные по деформационным эффектам в монокристаллах TlGaS_2 . Решению этих задач является актуальными проблемы физики твердого тела и она требует результаты новейших исследований в области оптоэлектроники которые не посредственно связана с развитием технических возможностей микроэлектроники и нанотехнологии.

В связи с выше изложенным, нам представлялось необходимым исследовать деформационные эффекты в монокристаллах TlGaS_2 в применении виртуальной модели к твердым растворам на их основе.

Поэтому целью настоящего исследования явилось изучение деформационных эффектов в монокристаллах TlGaS_2 в применении виртуальной модели к твердым растворам на их основ.

2. Образцы для исследования и методика эксперимента

Монокристаллы TlGaS_2 легко скалываются в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Образцы для измерения оптических свойств изготавливались из свежесколотых плоскопараллельных пластинок. Сколотые в плоскости спайности пластинки монокристаллов TlGaS_2 чрезвычайно стабильны по физическим параметрам при длительном хранении и температурных изменениях. Путем скалывания могут быть получены фоточувствительные элементы любой толщины, которые не нуждаются в шлифовке и полировке. Поэтому техника изготовления образцов из монокристаллов TlGaS_2 отличается своей простотой.

Поэтому образцы для измерений деформационные эффекты в монокристаллах TlGaS_2 в применении виртуальной модели к твердым растворам на их основе были получены путем многократного отщепления слоев по плоскости естественного скола от монокристаллических слитков TlGaS_2 . Полученные скалыванием плоскопараллельные пластинки, для которых оптическая ось является нормалью к поверхности, и имели форму тонких пластинок с толщиной от 10 до 100 μm .

При этом они имели зеркальную поверхность, которая не нуждалась в механической обработке. Измерение толщины образцов производилось интерференционным методом.

Низкотемпературные измерения проводились в термостатирующем криостатном устройстве с двойными кварцевыми окошками типа «УТРЕКС» (Рис. 1), которое было разработано и изготовлено в институте физики АН Украины. Криостатная система «УТРЕКС» [5] предназначена для поддержания заданного температурного режима объекта исследования в диапазонах температур 1,6–4,2 К (при откачке паров гелия) и 4,2–300 К. Система позволяла автоматически устанавливать температуру объекта с погрешностью не хуже ± 0.005 К и осуществлять автоматическую стабилизацию установленной температуры с точностью не хуже ± 0.01 К.

Криостат имеет специально изготовленный держатель для проведения оптических исследований кристаллических образцов с приложением одноосного контролируемого давления (Рис. 2).

3. Результаты исследования и их обсуждения

Впервые Парменгер применил деформационный подход к энергетическим сдвигам в зонной структуре твердых растворов Ge-Si. Он показал, что если приложить к кристаллу давление, которое вызовет изменение параметров решетки, соответствующее изменению состава твердого раствора этих полупроводников, то в зонной структуре произойдут аналогичные изменения. Из-за приближенности этого подхода модель Парменгера назвали моделью виртуального кристалла.

Посмотрим, можно ли рассматривать переход от TlGaS_2 к TlGaSe_2 в системе твердых растворов, как простую деформацию решетки исходного кристалла, описываемую изменением параметров элементарной ячейки. Эксперименты по изучению края оптического поглощения в этих твердых растворах имеются [3], но их анализ с точки зрения деформационных потенциалов не проводился. Учитывая однотипность кристаллических решеток этих полупроводников и близость

параметров их элементарных ячеек, мы считаем, что применение модели виртуального кристалла в данном случае может быть оправдано.

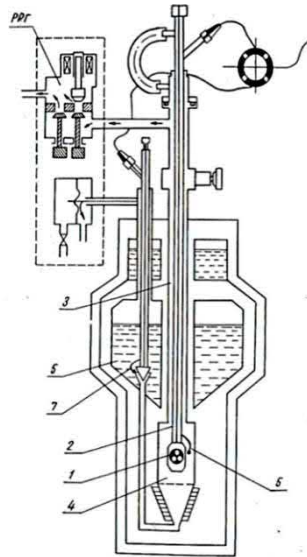


Рис.1. Принципиальная схема оптического криостата «УТРЕКС»: 1 - образец, 2 - держатель для регулировки образца, 3 - канал для выпуска паров геля, 4 -рабочая камера для образца, 5 - жидкий гель, 6 -термопара для поддержания заданной температуры 7- автоматический клапан для пуска жидкого геля

Рис. 2. Схематический вид специального держателя для проведения оптических исследований кристаллических образцов с приложением одноосного контролируемого давления: 1- цилиндрический корпус из металла, 2- навинчивающаяся на него крышка, 3- металлическая шайба для передачи деформации на задающую пьезокерамику, 4- задающая пьезокерамика цилиндрической формы, 5 - проводящие стекла, 6 - образец, 7 - принимающая пьезокерамика, 8- отверстие для подачи света, 9 - маленькое отверстие для вывода контактов от проводящих стекол.

Чтобы оценить сдвиг ширины запрещенной зоны, описываемый по аналогии с деформацией, используем выражение:

$$\Delta E_g = D_{||} \cdot \Delta c / c + 2D_{\perp} \cdot \Delta a / a \quad (1)$$

Здесь Δc и Δa есть соответствующие изменения параметров c и a при переходе от исходного кристалла $TiGaS_2$ к $TiGaSe_2$. Используя известные значения параметров c и a данных кристаллов и подставляя величины $D_{||}$ и D_{\perp} , полученные нами в [6], получим $\Delta E_g = - 540$ мэВ. Это значение ΔE_g очень близко к полученными в работе [7] данным, а именно $E_g(TiGaS_2) = 2.674$ эВ и $E_g(TiGaSe_2) = 2.135$ эВ.

Таким образом, мы приходим к следующему выводу: переход $TiGaS_2 - TiGaSe_2$ в системе твердых растворов можно рассматривать как некую эффективную деформацию, причем главную роль при этом играет сжатие самого слоя.

Такая же модель была справедлива и для твердых растворов $GaS-GaSe$ [8]. Этот факт свидетельствует о том, что в формировании зонной структуры кристаллов типа $TiGaS_2$ связь $Ga - S(Se)$ играет доминирующую роль.

Попробуем на основе этой модели проследить переход $TlGaS_2 - TlInS_2$, то есть замену Ga – In. Здесь мы встречаемся с рядом трудностей. Видно, что при таком переходе параметра уменьшается, а параметр ϵ существенно растет. Тем не менее, ширина запрещенной зоны при этом почти не меняется. Если следовать описанной выше деформационной модели, то E_g в $TlInS_2$ должна бы быть значительно больше, чем в $TlGaS_2$, что не соответствует действительности. Хотелось бы в связи с этим напомнить, что и в случае твердых растворов GaSe – InSe простое изменение параметров решетки не объясняло поведение E_g . Оказалось, что при переходе GaSe – InSe длина связи металл – Se менялась мало, в основном менялась связь металл – металл, что не отражалось на параметре a . Но именно изменение расстояния металл – металл приводило к эффективному изменению параметра a , которое нельзя было приписывать изменению ковалентной связи металл – Se и именно это влияло на E_g [8]. Как видно, и в полупроводниковом кристалле $TlGaS_2$ замену Ga – In нельзя описать как простую деформацию кристалла $TlGaS_2$.

4. Заключение

Оценены величины деформационных потенциалов монокристаллов $TlGaS_2$ и $TlGaSe_2$. Обнаружено сходство деформационных эффектов в слоистых полупроводниковых кристаллах группы $TlMC_2^{VI}$ с таковыми в кристаллах типа $A^{III}B^{VI}$. Показано, что одноосное давление перпендикулярно слоям в $TlGaS_2$, так же, как и в $A^{III}B^{VI}$, нельзя описать при низких температурах тем же деформационным потенциалом $D_{||}$, что и при комнатной температуре. Зависимость от температуры деформационного потенциала $D_{||}$ является общей особенностью зонной структуры слоистых кристаллов.

Установлено, что в монокристаллах $TlGaSe_2$ одноосное сжатие величиной 1 – 2 kbar поперек слоев приводит к смещению максимума краевого экситона в длинноволновую сторону. В то же время экситон в глубине поглощения монокристалла $TlGaSe_2$ к исследованной области давлений практически нечувствителен.

Показано, что для твердых растворов $TlGaS_2 - TlGaSe_2$ применима модель виртуального кристалла, т.е. переход $TlGaS_2 - TlGaSe_2$ в системе твердых растворов можно рассматривать как некую эффективную деформацию, причем главную роль здесь играет деформация самого слоя.

Литература

1. Guseinov G. D., Kyasimov S. B., Kerimova E. M., Gorban J. S., Gubanov V. A., Belyi N. M., Bobyt A.V. Exciton States in Pure Single Crystals $TlGaS_2$. Tr. J. of Physics, 1994, **18**, 7, 721-725.
2. Абдуллаева С. Г., Абдуллаев Н. А., Беленький Г. Л., Мамедов Н. Т., Сулейманов Р. А. Температурный сдвиг экситонной полосы и деформационные эффекты в слоистых кристаллах $TlGaS_2$. ФТП. 1983, **17**, 11, 2068 - 2070.
3. Абдуллаева С. Г. Сложные слоистые соединения: зонная структура и оптические свойства. Диссертация на соиск. доктора физ.-мат. наук, 1983, Москва, Институт Физики. 246 с.
4. Абуталыбов Г. И. Спектроскопия экситонов в сильно анизотропных кристаллах $A^{III}B^{VI}$ и $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$. Диссертация на соиск. докт. физ.-мат. наук. 1988, Баку, Институт Физики АН Азерб. ССР. 265 с.
5. Умаров С. Х., Гасанов Н. З., Ходжаев У. О., Нарзуллаева З. М. Экспериментальная установка и модуляционные методы исследования оптического свойства полупроводников. VIII ГЛОБАЛЬНАЯ НАУКА И ИННОВАЦИИ 2020: ЦЕНТРАЛЬНАЯ АЗИЯ. Международный научно-практический журнал. Нур-Султан, Казахстан, Февраль, 2020. с. 54-57.
6. Умаров С. Х. Влияние структуры, состава и внешних воздействии на оптические, электрофизические и фотоэлектрические особенности монокристаллов твердых растворов системы $TlInS_2 - TlInSe_2$. Дисс. на соиск. уч. степени докт. физ.-мат. наук. Ташкет, 2004, 246 с.
7. Guseinov G. D., Bagirzade E. F., Abdinbekov S. S., Gasanov N. Z. Modulation Spectra Peculiarities in $A^{III}B^{III}X^{VI}_2$ Anisotropic Semiconductors. Phys. Stat. Sol. (b), 1985, **128**, 2, k129-k131.
8. Сулейманов Р. А. Деформационные эффекты в слоистых полупроводниках. Диссертация на соиск. докт. физ.-мат. наук. 1985, Баку, Институт Физики АН Азерб. ССР, с. 267

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СЭНДВИЧ СЛОЕВ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА НА ОТРАБОТАВШИХ РЕСУРС СИЛИТОВЫХ НАГРЕВАТЕЛЯХ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ

А. Кутлимратов, У. Рахмонов, С. Очилов

Физико-технический институт НПО «Физика – Солнце» АН РУз.
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: kutlimratov5401@mail.ru

Аннотация

Рассмотрены причины и факторы, снижающие ресурса работы силитовых нагревателей, восстановленных путем нанесения исключительно слоев карбида кремния на отработавшие свой ресурс работы нагреватели. Выяснено, что основным фактором является пористость слоя карбида кремния, образующаяся в результате частичного окисления кремния (образование SiO_2), а также сублимации SiO_2 и SiC . Показана возможность повышения ресурса работы восстановленных силитовых нагревателей путем нанесения специальных сэндвич слоев карбида кремния и дисилицида молибдена, а также утилизация отходов силитовых и дисилицид молибденовых нагревателей.

Ключевые слова: силитовый нагреватель, карбид кремния, дисилицид молибдена, сэндвич слои, суспензия, нанесение, обжиг, восстановление, электрическое сопротивление, ресурс работы.

1. Введение

Ранее нами была показана (Салиев, 2018, Кутлимратов, 2018а, Кутлимратов, 2018b) возможность восстановления работоспособности отработавших ресурс работы силитовых нагревателей путем нанесения суспензии, состоящей в основном из карбида кремния, с последующим обжигом. Несмотря на то, что слои карбида кремния (SiC), полученные этим способом, позволяли сделать работоспособным отработавших свой ресурс работы силитовых нагревателей, все же, их ресурс был небольшим (600–800 часов, тогда как, новые нагреватели такого же типоразмера имеют ресурс 1000–1200 часов). Это требовало дополнительного изучения свойств слоев карбида кремния, полученных вышеописанным способом на отработавших ресурс работы силитовых нагревателях и проведения исследований по увеличению ресурса работы восстановленных силитовых нагревателей.

Целью настоящей работы является определение факторов и выяснение причин низкого ресурса работы силитовых нагревателей, восстановленных покрытием исключительно слоем карбида кремния, показать возможности устранения их путем нанесения сэндвич слоев карбида кремния и дисилицида молибдена, а также решение проблемы утилизации непригодных к восстановлению (сломанных и др.) силитовых (карбидокремниевых) и дисилицид молибденовых нагревателей.

Настоящая работа посвящена исследованиям свойств слоев карбида кремния, полученных на отработавших свой ресурс силитовых нагревателях. Выяснены причины, приводящие к снижению ресурса работы силитовых нагревателей, восстановленных путем нанесения исключительно слоев карбида кремния и показаны пути их устранения.

2. Причины и факторы, приводящие к низкому ресурсу работы силитовых нагревателей, восстановленных только нанесением слоев карбида кремния

Исследования свойств силитовых нагревателей, восстановленных нанесением слоев исключительно карбида кремния, показали, что причиной низкого их ресурса работы является, в основном, рост со временем работы пористости слоев карбида кремния, полученных нанесением суспензии, состоящей из карбида кремния (основная часть), графита и связующего вещества (декстрин или крахмал). Исследования зависимости пористости слоев карбида кремния от времени (часы) наработки показали, что пористость слоев со временем работы растет нелинейно (рис.1), за счет окисления углерода (образование CO и CO_2), имеющегося в слоях карбида кремния, образованного в результате обугливания связующего вещества (декстрина или крахмала) в процессе спекания и обжига слоев суспензии, а также частичного окисления кремния (образование SiO_2) и сублимации SiO_2 и SiC . В результате увеличивается удельное электрическое сопротивление слоя, приводя, в свою очередь, к увеличению общего сопротивления нагревателя и выхода его из строя.

3. Пути увеличения ресурса работы восстановленных силитовых нагревателей

В производстве силитовых (карбидокремниевых) нагревателей в целях увеличения ресурса работы изготовленных новых нагревателей, применяются способы (Дзядыкевич, 1991, Киселев, 1993, Салиев, 2005) покрытия их слоем тугоплавких (чем карбид кремния) материалов (Лихоманова, 1991), снижающих, а в некоторых случаях, даже предотвращающих непосредственное взаимодействие поверхности нагревателя с кислородом и другими газами до некоторого критического времени $t_{кр.}$, определяющего срок службы нагревателей. Исходя из приведенных выше соображений, мы в целях увеличения ресурса работы восстановленных силитовых нагревателей решили применить материал – дисилицид молибдена ($MoSi_2$) и способ его нанесения на нагреватель, приведенный в (Дзядыкевич, 1991) с внесением некоторых изменений в технологический процесс. Этот способ основан на нанесение суспензии (состоящей, в основном, из дисилицида молибдена ($MoSi_2$) и некоторого количества диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированного оксидом иттрия (Y_2O_3)) в соотношении $Y_2O_3:ZrO_2=9:1$, с последующим обжигом. Толщина слоев, полученных этим способом, составляет не более 200–250 мкм и обработанные этим способом карбидокремниевые нагреватели имеют ресурс работы максимум до 1400–1700 ч., при удельной нагрузке 3,5–4,7 Вт/см².

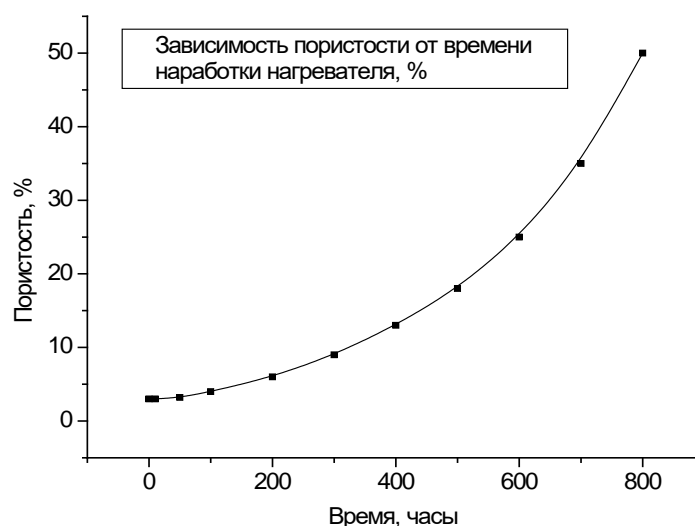


Рис.1. Зависимость пористости слоев карбида кремния, полученных на поверхности отработавших ресурс работы силитовых нагревателей от времени наработки восстановленного нагревателя

Как видно, приведенным выше (Дзядыкевич, 1991) способом, можно получить слои толщиной, достигающих лишь до 200–250 мкм, так как при увеличении толщины наносимого слоя более 250 мкм происходит отслоение его от основы из-за большей разности коэффициентов термического расширения (КТР) карбида кремния ($5-7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), из которого изготовлен нагреватель, и дисилицида молибдена (КТР, которого в зависимости от состава имеет значения в интервале от $14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ до $15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), составляющего основную часть суспензии в смеси с оксидом циркония. По этим причинам этот способ не пригоден для восстановления отработавших ресурс работы и непригодных к дальнейшему использованию силитовых нагревателей. Поэтому нами решено сочетать способ авторов (Дзядыкевич, 1991) с нашим способом, приведенным в (Салиев, 2018, Кутлимратов, 2018b), путем нанесения специальных сэндвич слоев – сначала слоя карбида кремния с некоторым содержанием дисилицида молибдена, а затем на него слоя дисилицида молибдена с некоторым содержанием карбида кремния. При этом с целью согласования КТР и предотвращения появления трещин и отслоений, слои наносятся в несколько этапов. Это осуществляется со ступенчатым и равномерным изменением количества карбида кремния и дисилицида молибдена в составе суспензии (в каждом этапе в пределах, от 80 до 11 и от 11 до 80%, соответственно). Остальную часть составляют связующие или легирующие вещества (как декстрин или крахмал, так и закись железа и бура или карбид бора) (Лихоманова, 1991).

Следовательно, в составе суспензии первого (нижнего) слоя будет преобладать карбид кремния, что способствует сглаживанию разницу КТР карбида кремния (из которого изготовлен нагреватель), имеющего значения от $5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ до $9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, а также дисилицида молибдена имеющего значения от $9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ до $15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (<http://www.si-c.ru>).

4. Экспериментальная часть

Как видно, каждый слой имеет определенный компонентный состав, следовательно, суспензию для каждого слоя приготавливают отдельно. Для чего приготавливают порошков карбида кремния и дисилицида молибдена отдельно, измельчением сломанных карбидокремниевых и дисилицид молибденовых нагревателей (*утилизация отходов*) отдельно в шаровой мельнице барабанного типа. В случаях, когда не имеются в наличии сломанные карбидокремниевые и дисилицид молибденовые нагреватели, можно использовать обычные порошки карбида кремния и дисилицида молибдена. После измельчения порошки, как карбида кремния, так и дисилицида молибдена просеиваются через сита, сначала с размерами ячеек 200 мкм, а затем с размерами 50 мкм. Для приготовления суспензии отбирают среднюю часть порошков с размерами зерен в пределах от 50 до 200 мкм. Для определения количества карбида кремния и дисилицида молибдена в составе суспензии для каждого слоя, сначала определяют количества наносимых на нагреватель слоев, обеспечивающих необходимую толщину. Так как количество карбида кремния и дисилицида молибдена в составе суспензии для каждого слоя зависит от количества наносимых слоев.

Для определения количества наносимых слоев нам понадобится образцовый (новый) нагреватель такого же типоразмера. Для уточнения количества карбида кремния и дисилицида молибдена сначала определяется разница между диаметрами (d) рабочих частей (рис.2, зона l) отработавшего свой ресурс работы нагревателя (d_0) (после очистки) и нового (d_n), идентичного к нему нагревателя такого же типоразмера. Далее разность между ними делится на удвоенную толщину (h) наносимого одного слоя, следующим образом: $n = (d_n - d_0)/2h$, где h – толщина наносимого одного слоя (в наших опытах $h = 280\text{--}300$ мкм). Толщина наносимого одного слоя определяется опытным путем – нанесением готовой суспензии на поверхность кусочков сломанных нагревателей. Суспензия приготавливается из смеси порошков карбида кремния (основная часть), дисилицида молибдена, связующего вещества (декстрин или крахмал), и легирующих веществ – закиси железа и буры (или карбид бора), путем разбавления их водой в смеси с техническим этиловым спиртом (10:1).

Для нанесения слоя суспензии на поверхность отработавших свой ресурс силитовых нагревателей, сначала следует очистить их от загрязнений и остатков различных веществ, попавших на их поверхность в процессе эксплуатации (рис.3). Очистка производится путем стачивания верхнего разрушенного слоя на алмазном круге. Суспензия в каждом этапе наносится на поверхность рабочей части (рис.2, зона l) нагревателя тонкими слоями. После нанесения суспензии каждого слоя производится сушка в каждом этапе при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и спекание при 300°C в течение 1 часа. Таким образом, поэтапно один за другим наносятся суспензии второго, третьего и остальных слоев. По завершении сушки и спекания последнего слоя, температура доводится до $1600\text{--}1650^\circ\text{C}$ и при этой температуре обжигаются все слои вместе в течение 3 часов. По истечении времени обжига снижается температура в печи до 1050°C и измеряются значения напряжения и тока, протекающего через нагреватель, для определения рабочего сопротивления (R) нагревателя и выключается печь. При этом нагреватели остаются в печи до полного остывания (до комнатной температуры) при закрытых дверцах.

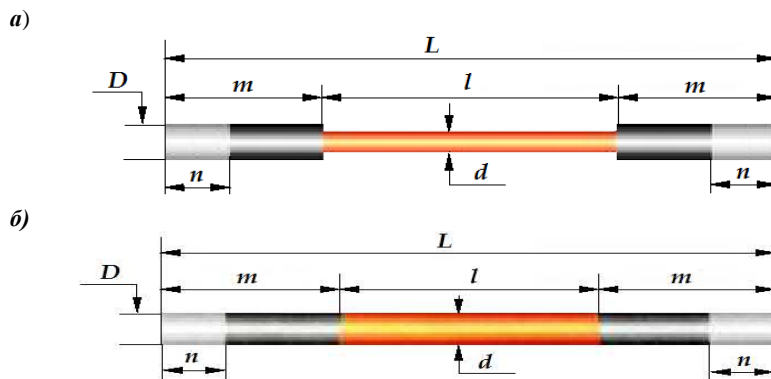


Рис.2. Конструкции гантелевидного (а) и цельного (б) вида стержневых нагревателей: L – полная длина нагревателя; l – длина активной зоны (греющая часть); d – диаметр активной зоны; D – диаметр холодной зоны; m – длина мертвой зоны (холодная часть); n – зона покрытая порошковым алюминием (токоподводящая контактная часть).

Сопротивление восстановленного нагревателя (R_B) находится по формуле: $R_B = U/I$, где R_B – сопротивление восстановленного нагревателя, U – значение напряжения, а I – значение тока, протекающего через нагреватель. Значение сопротивления R_B , полученное от вычислений, сопоставляется со значением сопротивления нового идентичного образцового нагревателя (R_H), и в случае условий $R_B > 1.1R_H$, повторяется процесс нанесения суспензии, рассчитанной для верхнего (последнего) слоя до тех пор, пока разность между сопротивлениями ($\Delta R = R_B - R_H$) не станет равным или близким к $\pm 5\%R_H$. Это потому, что диаметры (d) рабочих частей нагревателей после удаления загрязненного верхнего слоя могут иметь различные значения (в зависимости от толщины удалившегося слоя). Однако, таких случаев на практике бывают очень мало, потому что всегда перед нанесением суспензии находится количество наносимых слоев расчетным путем, что позволяет достичь близких значений R_B к R_H , достаточных значений $\pm 5\%R_H$. При этом, следует напомнить, что заводом-изготовителем дается допуск к сопротивлению нового карбидокремниевого нагревателя от среднего значения $\pm 10\%$.



Рис.3. Карбидокремниевые нагревательные элементы, пришедшие в непригодное состояние.

5. Обсуждение

Как известно (<http://www.si-c.ru>), нагреватели на основе дисилицида молибдена по сравнению с карбидокремневыми (силитовыми) нагревателями обладает ряд преимуществ, как:

- более высокая рабочая температура на активной части нагревателей ($1650-1700^{\circ}\text{C}$) (за счет образования защитной оксидной пленки из стеклообразного SiO_2 и оксидов молибдена);
- способность быстрого разогрева (за счет быстрого роста электрического сопротивления с повышением температуры);
- стабильность электрического сопротивления в течение всего срока службы, что не присуще силитовым-карбидокремневым нагревателям). И всё это позволяет соединять их последовательно и заменять вышедшие из строя нагреватели без учета их начального электрического сопротивления.

Еще одной отличительной особенностью нагревателей на основе дисилицида молибдена является способность выдерживать большую энергетическую нагрузку, почти в два раза больше чем силитовые нагреватели. Следовательно, силитовые нагреватели, покрытые слоем дисилицида молибдена, хотя не полностью, но будут обладать какими-то преимуществами дисилицида молибдена, самое главное, выдерживать высокие температуры.

К недостаткам нагревателей из дисилицида молибдена относятся: хрупкость, т.е. низкая механическая прочность – что не имеет значения для тонких слоев, нанесенных на прочный и твердый карбид кремния; низкое электрическое сопротивление – что приходится, кстати, при восстановлении отработавших свой ресурс работы силитовых (карбид кремниевых) нагревателей, которые стали непригодными из-за высокого сопротивления; высокая пластичность в интервале температур $1400-1650^{\circ}\text{C}$ – что не играет роли для тонких слоев, нанесенных, как было упомянуто выше, на карбид кремния; быстрое разрушение защитной оксидной пленки SiO_2 свыше 1700°C , в результате плавления и собирания в капли, что приводит к ускоренному окислению и выходу из строя нагревателя – силитовые нагреватели рассчитаны использовать до 1500°C , а мы рекомендуем до 1600°C и при этом остается запас 100°C , который и позволяет продлить ресурс работы.

Самое главное, нагреватели на основе дисилицида молибдена намного дороже, чем силитовые нагреватели. Поэтому сочетание их с карбидокремневыми (силитовыми) нагревателями, т.е. нанесение слоев дисилицида молибдена на силитовые нагреватели, тем более на отработавшие свой ресурс силитовые нагреватели имеет большую перспективу. Потому что, при этом нагреватели, приобретая способность работать при высоких (до 1700°C) температурах, будут иметь жесткость силитовых нагревателей и могут располагаться в печах горизонтально, а не вертикально, как это делается в случае дисилицид молибденовых нагревателей.

6. Заключение

Таким образом, изложенные в работе особенности получения сэндвич слоев карбида кремния и дисилицида молибдена, предложенным выше способом на отработавших свой ресурс и непригодных к дальнейшему использованию силитовых нагревателей, позволяет не только восстанавливать их работоспособность, но и способствуют повышению их рабочей температуры и ресурса работы. Этому способствуют, как сказано выше, основная часть верхнего сэндвич слоя, состоящая в основном из дисилицида молибдена, уникального и устойчивого к окислению до температур 1700°C и используемого для изготовления нагревателей, используемых в электропечах сопротивления с различными атмосферами. Например, они надежно работают в воздухе, в условиях инертных газов и окислительных средах – до 1700°C, а в восстановительных средах – до 1500°C.

Кроме того, приведенный в работе способ изготовления порошков карбида кремния (из силитового или карбидокремниевого нагревателя) и дисилицида молибдена из сломанных и непригодных к восстановлению нагревателей для приготовления суспензии, позволяет решить проблему утилизации их отходов. Что приводит к тройной экономии валюты, затрачиваемой: во-первых, на приобретение новых силитовых нагревателей, благодаря восстановлению отработавших свой ресурс нагревателей; во-вторых, на приобретение используемых при этом порошков карбида кремния и дисилицида молибдена, благодаря использованию сломанных нагревателей для изготовления их порошков; в-третьих, на утилизацию их отходов.

Работа выполнена в рамках проекта ГНТП ФА-Атех 2018-235 «Разработка технологии реставрации отработанных и непригодных к использованию высокотемпературных силитовых нагревателей способом покрытия слоем карбида кремния».

Список литературы:

<http://www.si-c.ru> (11.08.2020)

Дзядыкевич Ю.В., Кислый П.С., Бочар И.И. и др., 1991. Способ обработки карбидокремниевых нагревателей. Патент SU 1694552, бюлл. № 44.

Киселев И.В., Старков В.А., Емельянов А.И., 1993. Способ получения покрытий из электронно-проводящей керамики. Патент SU 1812173.

Кутлимратов А., Давлатов У.Т., Рисбоев Т. и др., 2019. О сопротивлении и удельной поверхностной нагрузке реставрируемых силитовых нагревателей. Сборник статей Межд. научно-технич. Семинара RENES: «Разработка программы по возобновляемым источникам энергии и охраны окружающей среды», Гулистон. С.83-87.

Кутлимратов А., Рахмонов У.Х., Амонов К.А. и др., 2018b. Возможность применения кремниевых солнечных элементов для экспрессного определения теплоотдачи в процессе реставрации карбида-кремниевых нагревателей. Гелиотехника, 4, 26-31.

Кутлимратов А., Салиев Т.М., Саидов А.С. и др., 2018a. Причины выхода из строя карбидокремниевых нагревателей и возможность их восстановления. Сб. трудов V Межд. конф. «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов», Алматы. С.94-95.

Лихоманова Н. А. и Кутуков В. Ф., 1991. Огнеупорная масса для защиты карбидокремниевых нагревателей. Патент SU 769961.

Салиев Т.М., 2005. Способ получения эпитаксиальных слоев карбида кремния. Патент UZ IAP 02653.

Салиев Т.М., Кутлимратов А., Рахмонов У.Х. и др., 2018. Критерии, определяющие выхода из строя силитовых нагревательных элементов и возможность их восстановления. Вестник ГулГУ, 3, 15-19.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ДЕТЕКТОРОВ И ЭЛЕКТРОННЫХ БЛОКОВ ДЛЯ РАДИОМЕТРА АЛЬФА ИЗЛУЧЕНИЯ

С. Раджапов, Б. Раджапов, М. Зуфаров

Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: rsafti@mail.ru.

Аннотация

В статье приводится описание разработанного радиометра для экспрессного измерения альфа излучения радиоактивных элементов на базе кремниевого детектора большого диаметра. Детекторы изготавливаются под определенные типы приборов. Разработанный радиометр предназначен для измерения альфа излучений естественных изотопов (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Bi и т.д.) в различных средах. Также показан принцип работы прибора, приводится структурная схема измерительного комплекса, описаны электронные узлы радиометра, а также блок схемы. Прибор может использоваться как в полевых условиях, так и стационарно.

Ключевые слова: кремний, полупроводниковые детекторы, компьютерное математическое моделирование, радиометр, альфа-излучение, усилитель, микросхема, транзистор, зарядочувствительный усилитель, микроконтроллер.

Введение

Решение многих проблем современной науки и техники и в первую очередь экспериментальной ядерной физики требует создания новых и усовершенствования уже существующих приборов для регистрации ядерных излучений. Из всех задач спектроскопии ядерного излучения наиболее актуальной является создание специализированных приборов для контроля облучения при работе с радиоактивными изотопами. При работе с радиоактивными изотопами и другими источниками ионизирующей радиации является сведение уровня облучения человека к возможному минимуму. При этом требуются компактные и точные приборы, работающие как в счётном, так и спектрометрическом режимах. Такие приборы разрабатываются с учетом конкретных условий, предполагают оптимальные технологические решения.

Актуальность работы. Актуальность работы определяется необходимостью создания нового прибора для экспрессного измерения альфа излучения (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Bi и т.д.) естественных изотопов в средах. Прибор должен быть компактным, безопасным. В настоящее время определение содержания альфа излучения естественных изотопов в технологических средах и растворах подземного выщелачивания производится главным образом с использованием титраторов (титриметрическим методом) или спектрофотометров (фотометрическими методами) Существующие приборы стационарны, т.е. устанавливаются в специально оснащенных лабораториях. Анализ производится в лаборатории, куда пробы доставляются с технологических участков. При этом требуется специальная пробоподготовка растворов, использование квалифицированного труда лаборантов.

Научная новизна исследований. Научной новизной в нашем случае является разработка детекторов с большой чувствительной областью и рабочим объемом из кремния диаметром ~ 50 мм, что в мировой практике используется очень мало. Использование таких детекторов большого диаметра позволяет изготовить радиометр (прибор), измеряющий заряженные частицы in direct, т.е. измерять непосредственно в измеряемой ячейке. Данный метод позволяет избежать осаждения активного вещества различными методами на измерительные фильтры и соответственно упрощает пробоподготовку.

Целью данной работы было создание измерительного комплекса регистрации альфа излучения с использованием современных достижений в управлении, математической обработке и визуализации.

Экспериментальная часть

Разработка и оптимизация технологии изготовления, численные расчеты и компьютерное математическое моделирование, кремниевых детекторов больших размеров проведенных нами приведено в работах [1-7].

Детекторы изготовлены из p-Si диаметром ϕ 40-80 мм с удельным сопротивлением ρ - (0,5–1) кОм·см, $\tau \geq 300$ мкс, вырезанные в виде шайб толщиной ~ 600 мкм. На пластины проводилась

диффузия лития на глубину 30 мкм при температуре $t = 420^\circ\text{C}$ по технологии, описанной в [2, 5]. Дрейф ионов лития проводился при температуре $t = (80\div 90)^\circ\text{C}$ и напряжении $U = (60\text{--}150)\text{ В}$, с последующим низкотемпературным ($t = 60^\circ\text{C}$, $U = 200\text{ В}$) импульсным выравнивающим дрейфом в соответствии с режимом, предложенными в работах [5, 6, 7]. После проведения полной компенсации i -области, весь кристалл подвергался специальной химико-технологической обработке в целях обеспечения минимальных толщин «мертвых» слоев «входного» и «выходного» окон, а толщину кристаллов доводили до (70–100) мкм. Затем методом вакуумного напыления при давлении $3\cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. на пластины наносили контакты на основе аморфного αSi (300 Å) и Al (300 Å), и на обратную тыловую сторону из Au ($\sim 200\text{ Å}$).

Электронная часть радиометра.

Для реализации этой задачи необходимо было оптимизировать алгоритм управления процесса измерения исходя из технических возможностей и доступности радиоэлементов. Был выбран метод регистрации альфа излучения (радон) путём использования кремниевого детектора с большой площадью активной поверхности.

Структурная схема измерительного комплекса приведена на рисунке 1. В его состав входят следующие функциональные элементы:

- рабочая камера [8].
- узел усиления и селекции информации (аналоговый узел)
- микроконтроллерный узел (цифровой узел)
- узел вторичного электропитания
- узел воздухозаборника
- персональный компьютер с установленным программным обеспечением.

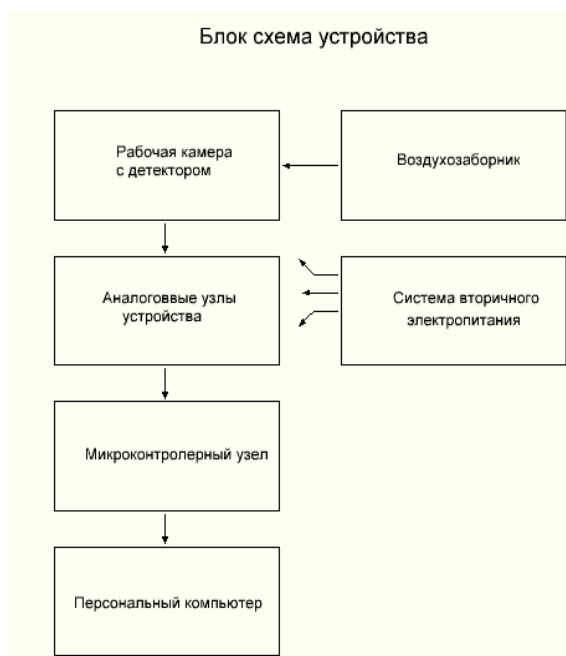


Рис.1. Блок схема устройства (радиометра).

В процессе была выполнена следующая работа:

- разработана геометрия рабочей камеры; [8].
- разработаны, рассчитаны и изготовлены элементы аналоговых узлов;
- разработаны, спроектированы и изготовлены элементы цифровых узлов;
- разработано программное обеспечение для микроконтроллера и для компьютера;

Рабочая камера. Рабочая камера представляет собой пустотелый цилиндр, внутри которого в геометрическом центре, на подвесках укреплён детектор. Расположение в геометрическом центре обусловлено тем, что детектор, в принципе представляющий собой круглую пластину, чувствителен к регистрации альфа частиц с двух сторон. На корпусе цилиндра также укреплены

штуцеры для подключения к системе воздухозабора и разъём для подключения детектора к элементам питания и усиления.

Детектором является кремниевый детектор с диаметром чувствительной области 60 мм. Питание детектора обеспечивается напряжением 24-30 Вольт через RC цепи от вторичного преобразователя напряжения, расположенным в конструкции совместно с зарядочувствительным преусилителем.

Узел усиления и селекции информации. Узел усиления и селекции обеспечивает преобразование заряда, возникшего в объёме детектора от взаимодействия с регистрируемой α -частицей, в импульс напряжения и затем его усиление. Далее дискриминирующим узлом обеспечивается «обрезание» информации, представляющей собой шум.

Микроконтроллерный узел. Микроконтроллерный узел обеспечивает полную автономную работу устройства регистрации. В качестве микроконтроллера выбрана микросхема ATmega32 с 32 килобайтами программируемой памяти на кристалле.

В соответствии с поставленной задачей была разработана обвязка микроконтроллера и разработано программное обеспечение «защитное» в управляющий микроконтроллер. Программное обеспечение обеспечивает варьируемое управление технологическим процессом измерения:

- выбор варианта работы устройства – ручной или автоматический (периодический);
- варьируемое управление регламентом работы воздухозаборника;
- варьируемое управление регламентом измерения;
- измерение погодных режимов работы – температуры и влажности;
- управление встроенными электронными часами реального времени и даты;
- обеспечение логической связи с компьютером по интерфейсу USB;
- управление состоянием встроенного накопителя информации.

Узел вторичного электропитания. Питание всего устройства обеспечивается от встроенной батареи аккумуляторов 18650 с суммарным напряжением 12 Вольт и ёмкостью 2600 мА/ч. Узел вторичного электропитания осуществляет преобразование этого напряжения в напряжения, необходимые для нормальной работы всех функциональных узлов: + 30 Вольт для питания детектора, + 5 Вольт для питания цифровых узлов микроконтроллерного узла, + 8 Вольт для питания аналоговой части устройства.

В состав узла входит схема контроля и индикации состояния аккумулятора, а также элементы зарядного устройства, для возможности зарядки от внешнего сетевого источника напряжения. Предусмотрена возможность электропитания от внешнего источника напряжения при работе в стационарных (лабораторных) условиях.

Узел воздухозаборника. Для осуществления операции нагнетания и последующего обновления анализируемого воздуха, в качестве воздухозаборника был выбран вариант с использованием поршневой малогабаритной помпы. Первоначально, в экспериментах для работы с помпой для её питания от аккумулятора был изготовлен преобразователь 12В / 220В / 50 Гц. Далее было принято решение переделки соленоидного узла помпы для её прямого питания от аккумулятора. Для этого была перемотана обмотка и питание осуществилось от электронного генератора с частотой 50 Гц. Управление процессом включения осуществляется от микроконтроллера. В качестве свича используется мощный полевой МДП транзистор с низковольтным управлением. Питание воздухозаборника осуществляется от автономного комплекта аккумуляторов 18650 ёмкостью 2600 мА/ч.

Программное обеспечение компьютера. Для обработки, накопленной в устройстве информации, оно подключается к персональному компьютеру, на котором установлено разработанное в соответствии с техническим заданием прикладное программное обеспечение – программа ADL-V1.9-3.3. [9].

На рис. 3 а, б, и рис. 4 показано, проведенные нами исследования по определению активности в радийсодержащей естественной пробе №15 на альфа радиометре и радонометре (рис. 3 а, б.) и (рис. 4.)

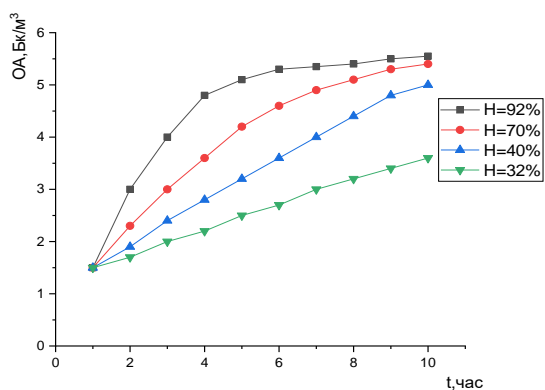


а

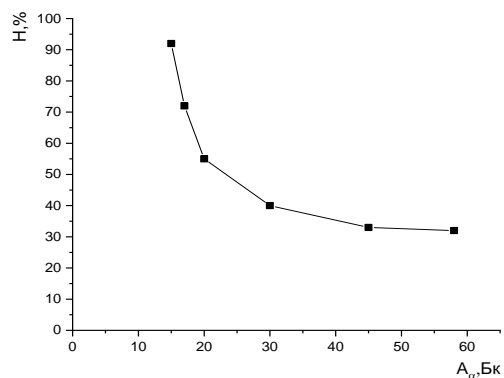


б

Рис. 2. Радиометры. а-альфаметр., б-Радонометр воздух, почва и вода.



а



б

Рис. 3. Естественная радиоактивность радийсодержащей пробы: а - объемная активность радона от времени и влажности; б - альфа радиоактивность от влажности пробы.

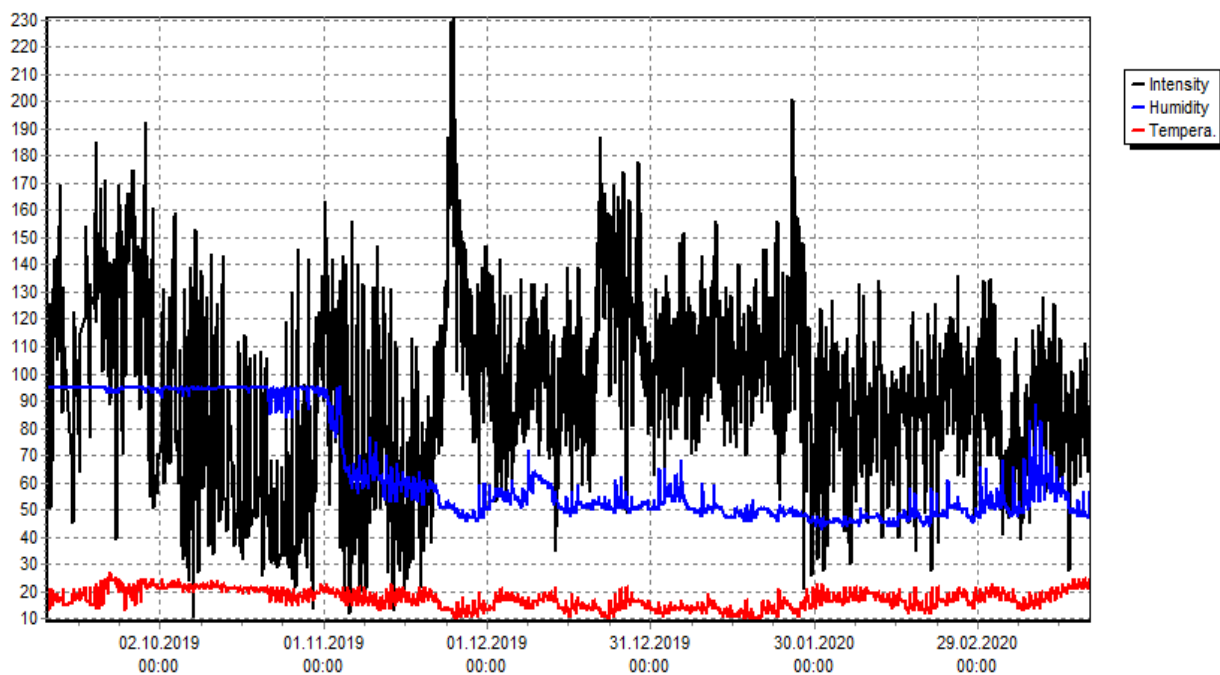


Рис. 4. Излучение Радона из почвы. Период 11.09.2019 г-20.03.2020 г

Заключение

Таким образом, в результате исследования и проведения технологических работ, нами разработана схема изготовления радиометра. Оптимизированы технологические режимы, исследованы электрофизические и радиометрические характеристики, изготовленных кремниевых детекторов больших размеров, проведены численные расчеты и компьютерное математическое моделирование, получаемых истинных характеристик кремниевых детекторах, а также изготовлен радиометр альфа излучения (Рис. 2 а, б.). Разработанная компьютерная математическая модель позволила обобщить и обеспечить высокое качество получаемой информации в детекторах и в целом точности информации о радиоактивностях (Рис. 3 а, б) и (Рис. 4).

Работа выполнена в рамках проекта ФА-Атех-2018-233 прикладных исследований.

Список литературы

1. Акимов Ю.К. и др., 1989. Полупроводниковые детекторы в экспериментальной физики. М.: Энергаториздат, 271с.
2. Muminov R.A., Radzhapov S.A., and Saimbetov A.K., 2009. Developing Si(Li) Nuclear Radiation Detectors by Pulsed Electric Field Treatment. *Technical Physics Letters*. NY, **35**, 8, 768-769.
3. Раджапов С.А., Раджапов Б.С., Рахимов Р.Х., 2018. Особенности технология изготовления кремниевых поверхностно-барьерных детекторов большой чувствительной рабочей площадью для измерения активности естественных изотопов. *Computational Nanotechnology*. 1, 151-154.
4. Раджапов С.А., Раджапов Б.С., Рахимов Р.Х., Зуфаров М.А., Шарифов Ш.Ф., 2019. Разработка радиометра на основе кремниевых детекторов с большой чувствительной площадью. *Computational Nanotechnology*. 1, 65-68.
5. Раджапов С.А., Раджапов Б.С., Рахимов Р.Х., Зуфаров М.А., 2019. Кремний-литиевые ДЕ-детекторы альфа излучения для радиометра. *Computational Nanotechnology*. 2, 157-159.
6. Muminov R.A., Saymbetov A.K., Japashov N.M., Toshmurodov Yo.K., Radzhapov S.A., Kuttybay N.B., Nurgaliyev M.K., 2019. Physical Features of Double Sided Diffusion of Lithium into Silicon for Large Size Detectors. *Journal of nano- and electronic physics* **11**, 2, 2031 (4pp).
7. Patent RUz № IAP 04073 Muminov R.A., Radzhapov S.A., Pindyurin Y.S., Saymbetov A.K., 2012 Method for manufacturing a Si (Li) p-i-n Structure.
8. Муминов Р.А., Раджапов С.А., Лутпуллаев С.Л., Пиндюрин Ю.С., Хусамидинов С.С., Юткин С.В. Патент РУз № IAP 04882. Устройства для измерения объемной активности радона в воздухе.
9. Раджапов Б.С., Эргашев К., 2018. Свидетельство на программные продукты РУз № DGU 20180983. Программа для микроконтроллера радиометра радона и радия.

НОВАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ УСИЛИТЕЛЯ НАПРЯЖЕНИЯ НА ПОЛЕВОМ ТРАНЗИСТОРЕ С УПРАВЛЯЕМЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ УСИЛЕНИЯ

Б.М. Каманов¹, О.О. Расулова²

¹Ташкентский институт инженеров ирригации и механизации сельского хозяйства
Ташкент, 100000, Узбекистан, e-mail: bekzod.kamanov@bk.ru

²121 школа Мирзо Улугбекского района Ташкента
Ташкент, 100187, Узбекистан.

В последнее время все большее внимание исследователей обращено к проблемам разработки и исследованию микроэлектронных устройств на полевых транзисторах, используемых для усиления электрических сигналов в радио и телекоммуникационных системах. Основная задача состоит в увеличении коэффициента усиления при сохранении частотного диапазона и исключение искажений усиленного сигнала. Для этого используются различные подходы, от совершенствования конструкции и усложнения электронных схем [1-3].

В полевых транзисторах управление величиной выходного (протекающего по каналу) тока осуществляется воздействием на основные носители зарядов поперечным электрическим полем входного сигнала. Коэффициент усиления полевого транзистора определяется отношением выходного напряжения к входному $K = U_{вых} / U_{вх}$. Усиленное напряжение создается на нагрузочном сопротивлении, соединенном последовательно к стоку и источнику питания. Для увеличения коэффициента усиления вместо нагрузочного сопротивления используют динамическое сопротивление (нагрузку), например, на полевом транзисторе.

В известных схемах [4] в качестве динамического сопротивления стоковой нагрузки полевого транзистора используют активный элемент – второй полевой транзистор, внутреннее сопротивление которого зависит от амплитуды сигнала на стоке основного транзистора. Основной транзистор включён по схеме с общим истоком, а динамический по схеме с общим стоком. Каналы обоих транзисторов соединены последовательно, что обеспечивает равенство их токов.

Основным недостатком данного усилителя напряжения с динамической нагрузкой является ограниченность коэффициента усиления до 20 и искаженное усиление малых сигналов. При этом транзисторы находятся в режиме фиксированного максимального тока стока, а не в экономичном режиме, что способствует появлению теплового шума. Кроме того, при незначительном увеличении уровня входного сигнала (40 мВ) выходной сигнал будет искажаться из-за перехода транзистора из режима обратного смещения на режим прямого смещения. А при снижении напряжения питания с 9 до 6 В искажения сигнала начинаются при входном сигнале начиная с 26 мВ, хотя коэффициент усиления будет составлять 48–50.

Среди схем усилителей напряжения с динамической нагрузкой представляет интерес электрическая схема усилителя [5], приведенная на рис. 1. В ней в нагрузочном полевом транзисторе VT1 между истоком и затвором введено сопротивление R_1 , что задает рабочий ток. При этом второй транзистор тоже находится в режиме автоматического смещения сопротивлением R_2 .

Данное устройство тоже не позволяет обеспечить высокий коэффициент усиления полезного сигнала и исключить искажения выходного сигнала при увеличении уровня входного сигнала, поскольку переходы затвор-исток у первого и второго транзисторов находятся под различным потенциалом. По сравнению с известными схемами наличие сопротивления между истоком и затвором второго транзистора позволило увеличить коэффициент усиления до 130.

В настоящей работе приведена новая схема усилителя напряжения с динамической нагрузкой на полевом транзисторе обеспечивающая увеличение коэффициента усиления и исключение искажения формы выходного сигнала усилителя с динамической нагрузкой по сравнению с известными аналогами.

Отличие предлагаемой схемы [6], рис. 2, заключается в том, что затвор основного полевого транзистора (КП303Ж) соединен к общему выводу блока питания, а входной конденсатор C_1 соединен к истоку первого транзистора 1.

Соединение затвора первого транзистора непосредственно к минусу блока питания, к которому также соединено сопротивление, контактирующее с электродом истока, обеспечивает, как и во втором полевом транзисторе, режим смещения перехода затвор-исток через сопротивление. В

результате увеличиваются выходные динамические сопротивления, способствуя повышению выходного напряжения.

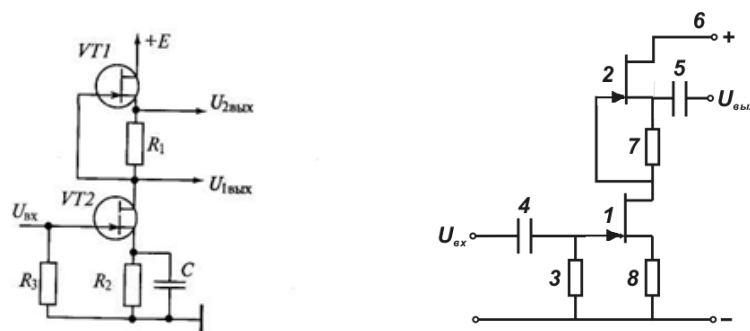


Рис. 1. Усилитель с динамической нагрузкой

Подача полезного сигнала, вместо затвора, к истоку первого транзистора через первый конденсатор 4 обеспечивает более глубокую модуляцию канала полевого транзистора и соответствующее увеличение коэффициента усиления полевого транзистора.

Обеспечение равенства токов отдельно взятых первого и второго транзисторов путем подбора величин сопротивлений способствуют исключению искажения формы выходного сигнала и получению максимального значения коэффициента усиления.

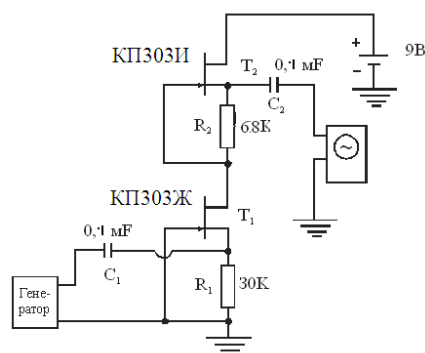


Рис. 2. Усилитель напряжения с динамической нагрузкой на полевым транзисторе.

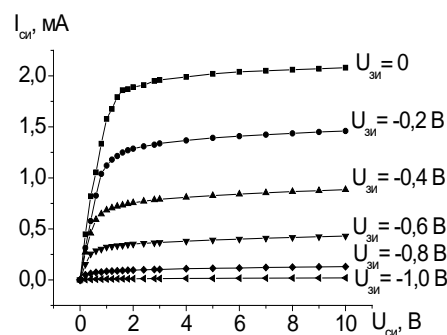


Рис. 3. Стоковая вольтамперная характеристика полевого транзистора KP303Ж.

Как показано на рис. 2 в предлагаемом последовательном соединении двух транзисторов выводы истока через сопротивление соединены с выводом затвора, и затвор первого транзистора соединен к выводу истока второго транзистора. Относительно рабочего напряжения, управляющие р-п-переходы, находятся в запирающем режиме. В результате каждый транзистор превращается в двухполюсник - диод и ток одного транзистора выравнивается током второго транзистора, как и в двухбарьерных диодных структурах [7]. Модулируемый переход управляет параметрами второго перехода за счет перераспределения напряжения, приложенного от внешнего источника питания. Так как рабочие токи стока у обоих транзисторов подобраны одинаковыми, то семейство темновых стоковых характеристик в области насыщения качественно остается без изменений (рис. 3) но увеличивается напряжение насыщения и изменяется механизм насыщения.

Предлагаемая схема (рис. 2) с динамической нагрузкой собрана на двух полевых транзисторах 1-го типа KP303Ж с максимальным током стока 1.8 мА и напряжением отсечки канала 1.0 В и 2-го типа KP303И с максимальным током стока 3.5 мА и напряжением отсечки канала 1.9 В, соответствующих двух сопротивлений 30 кОм и 68 кОм. При этом измеренные токи стока отдельно взятых первого и второго транзисторов равны между собой. Затвор каждого полевого транзистора закорочен на исток через указанные сопротивления, причем сток первого транзистора соединен к истоку второго транзистора, а питание от батареи напряжением 9 вольт подается к выводам стока второго транзистора и затвора первого транзистора. Полезный сигнал $U_{вх}$ подается от генератора звуковых сигналов ГЗ-109 через конденсатор 0.1 мкФ к истоку. Выходной сигнал снимается с истока второго полевого транзистора через конденсатор 0.1 мкФ и фиксируется осциллографом С1-70. На вход можно подавать полезный сигнал от 1 до 100 мВ (при напряжении питания 9 В).

В широком диапазоне частот (от 200 до 3000 Гц) сопротивление емкости C_0 достаточно большое и она не шунтирует сопротивления R_c и R_3 , поэтому общее сопротивление в стоке транзистора определяется выражением [8,9]:

$$R_1 = \frac{R_c R_3}{R_c + R_3}.$$

Коэффициент усиления каскада:

$$K = \frac{U_{\text{вых}}}{U_{\text{вх}}} = \frac{I_c R_1}{U_{\text{вх}}} = \frac{\mu R_1}{R_1 + R_i} = \frac{\mu}{1 + R_i/R_1} = \frac{\mu \alpha}{1 + \alpha},$$

где I_c - ток в стоке транзистора; μ - статический коэффициент усиления полевого транзистора, $\mu = \Delta U_{\text{стока, истока}}/\Delta U_{\text{затвора}}$; $\alpha = R_i/R_1$ - коэффициент нагрузки. При $R_i \gg R_3$, $R_3 \gg R_c$ можно считать $R_1/R_c \gg (1 + R_i/R_3)$, тогда коэффициент усиления в средней части частотного диапазона

$$K_{\text{ср}} = \frac{\mu}{R_i/R_c} = SR_c,$$

где S - крутизна характеристики полевого транзистора.

Для заданного частотного диапазона 400 Гц и входного сигнала 2 мВ при сопротивлении равном 30 кОм получен коэффициент усиления синусоидального сигнала равный 3000.

Табл. 1. Данные выходного сигнала и коэффициента усиления при различных сопротивлениях соединяющих истоков с затвором

F=400 Гц, $U_{\text{вх}}=2$ мВ							
$R_{и-з}, \text{кОМ}$	0.43	1.0	3.0	5.0	10	20	30
$U_{\text{вых}}, \text{В}$	0.8	1.0	2.0	2.4	3.2	5.0	6.0
$K_{\text{ус}}$	400	500	1000	1200	1800	2500	3000

Наблюдаемое увеличение коэффициента усиления с увеличением величины сопротивления закорачивающего исток на затвор обусловлено с увеличением толщины обедненного слоя у истоковой части за счет повышения напряжения, снимаемого с резистора, в результате глубина модуляции базовой области увеличивается.

Заключение

Экспериментально показано, что в усилителе напряжения с динамической нагрузкой на двух полевых транзисторах, в котором затвор каждого полевого транзистора закорочен на исток через сопротивление, причем сток первого транзистора соединен к истоку второго транзистора, а питание подается к выводам стока второго транзистора и затвора первого транзистора, полезный сигнал подается через конденсатор к истоку первого транзистора и снимается через конденсатор с истока второго транзистора, при равных значениях токов стока каждого транзистора получают максимальное значение коэффициента усиления без всяких искажений формы выходного сигнала.

Список литературы

1. Полупроводники: трехмерное завтра». <http://wiki.miem.edu.ru>.
2. Ionescu Adrian M., Riel Heike, 2011. Tunnel field_effect transistors as energy_efficient electronic switches. Nature, 479. 17. 329–337.
3. Кондратюк А.В., 2016. Анализ особенностей типовых конструкций полевых транзисторов с изолированным затвором. Молодой ученый. 23, 59-66. URL <https://moluch.ru/archive/127/35054/>
4. Джесси Рассел, 2012. Полевой транзистор, VSD. 80.
5. Усилитель напряжения на полевом транзисторе, <http://toe-kgeu.ru/automaticelements/197-automaticelements1>
6. Каримов А.В., Ёдгорова Д.М., Абдулхаев О.А., Каманов Б.М., 2016. Патент на изобретение № IAP 05322 “Усилитель напряжения с динамической нагрузкой” №12.
7. Karimov A.V. and Yodgorova D.M., 2010. Some Features of Photocurrent Generation in Single and Multibarrier Photodiode Structures. Semiconductors, 44, 5, 647–652.
8. [Усилители низкой частоты на полевых транзисторах.](http://zpostbox.narod.ru/fet_based_ac_amplifiers.html)
http://zpostbox.narod.ru/fet_based_ac_amplifiers.html
9. Милехин А.Г. 1976. Радиотехнические схемы на полевых транзисторах. «Энергия», 29-31.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ Ti-Al ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Ж. Сагдолдина, Б. Рахадиллов, З. Сатбаева, Д. Буйткенов

Восточно-Казахстанский государственный университет имени Сарсена Аманжолова
Усть-Каменогорск, 070002, Республика Казахстан, e-mail: rakhadilovb@mail.ru

Аннотация

В данной статье приведены результаты исследования формирования Ti-Al покрытий на поверхности титана методом механохимического сплавления. Методом электронной микроскопии была исследована структура поперечного сечения покрытия. Показано, что в процессе формирования покрытий частицы титана обволакиваются пластичными составляющими смеси алюминия и выстраиваются в композицию покрытий. Под действием ударов шаров внутренняя структура компонентов покрытий эффективно вымешивается, в результате формируется плотное и прочное покрытие. Исследование границы подложка-покрытие показало практическое отсутствие следов диффузии покрытий в подложку. Предполагается, что адгезионная связь между покрытием и матрицей обеспечивается за счет локальных давлений и пластического течения материала границы подложка/покрытие.

Ключевые слова: механическое сплавление, покрытие, титан, алюминий, морфология.

1. Введение

Метод механохимического сплавления (МС) находит широкое применение для получения покрытий на поверхности металлов и сплавов. К преимуществам метода МС можно отнести отсутствие ограничений при выборе материалов покрытия и подложки. Методом МС можно получить металлическое, керамическое, композиционное покрытие, состоящее из оксидов, нитридов, карбидов или силицидов [1]. Одна из первой попытки применения метода МС для нанесения металлических покрытий было сделано в работе [2]. Значимые исследования по применению метода МС для получения защитных покрытий на поверхности металлов и сплавов проводятся в работах [3-5].

В настоящее время существуют различные механизмы сплавообразования и фазовых превращений в процессе МС. Например: перемешивание компонентов на атомарном уровне путем образования слоистой структуры с последующей взаимной диффузией компонентов [6], деформационный механизм «перемешивание сдвигом атомных слоев» (не требующего диффузии) [7], контактное плавление [8] и т.д. Общепринятая концепция для объяснения механизма МС должна основываться на несколько механизмов, которые играют определенную роль на определенном этапе процесса МС. Таким образом, можно различить две основных стадии процесса МС: измельчение и перемешивание сплавляемых компонентов на атомном уровне.

Эффективность сплавления зависит от механических свойств сплавляемых компонентов. Эффективность сплавления тем выше, чем меньше различие в механических свойствах компонентов в исходном состоянии. Сплавление не начинается до тех пор, пока более мягкий материал не приобретает вследствие деформационного упрочнения твердость, близкую к твердости второго компонента [7,9]. Если при процессе МС компоненты «несмешиваются» из-за не равной твердости (не равные деформации), существует альтернативный вариант холодного сваривания частиц, когда более твердый компонент обволакивается более мягким. Этот механизм свойствен при получении покрытий методом МС. Данное исследование преследовала цель изучить механизм образования Ti-Al покрытий и формирование их структур на основе распределение элементов в покрытии после пластической деформации, вызванной под воздействием ударов шаров.

2. Экспериментальная часть

Методом МС на поверхность титана было нанесено Ti-Al покрытие на вибрационной установке СВУ-2 (Стенд вибрационный универсальный). В процессе МС формирование покрытий зависит от эффективности контакта шаров с поверхностью обрабатываемого материала и частицами порошка. В данной работе подложка из титана крепилась сверху вибрационной камеры для повышения эффективности процесса нанесения покрытий. Схематическое изображение процесса нанесения покрытий методом МС показано на рисунке 1.

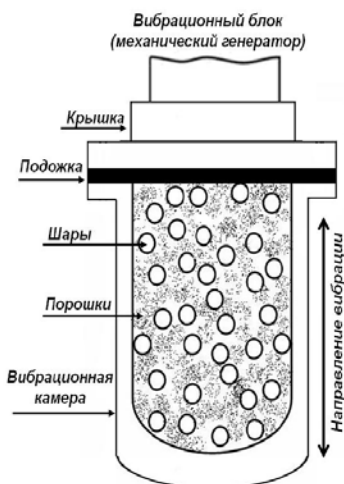


Рис. 1. Схематическое изображение процесса нанесения покрытий методом МС

В качестве подложки была использована пластина из технического чистого титана (Grade2) размером 70x70x3 мм. Подложка была установлена в верхней части вибрационной камеры. Перед нанесением покрытий поверхность подложки была отшлифована. Для нанесения покрытий были использованы порошки Ti (чистота 99 %, размер фракций 45 мкм) и Al (чистота 99%, размер фракций 5 мкм). Состав порошка в массовых процентах Ti – 37% и Al – 63%.

Параметры процесса МС для нанесения покрытия: частота колебаний 50 Гц, амплитуда 3.5 мм, степень заполнения камеры 80 %, время нанесения покрытий 1 ч, диаметр шаров 4 мм, масса шара 300 г, отношение массы порошка к массе шаров ($m_p:m_{\text{ш}}$) 1:50.

Морфология, структура и элементный состав поверхности покрытий были исследованы на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 с детектором энергодисперсионной спектроскопии (EDS), на трансмиссионном электронном микроскопе JEOL JEM2100 и на 3D трехмерном бесконтактном профилометре MicroMeasure 3D. Фазовый состав исследуемых образцов определялся методом рентгенфазного анализа на дифрактометре BrukerD8 Advance. Рентгенографический анализ фазового состава проведен с использованием базы данных PDF2.

3. Результаты и их обсуждение

В процессе МС формирование морфологии поверхности покрытий из порошковых материалов на подложке зависит от эффективности пребывания компонентов порошка в зоне динамической нагрузки удара шаров. На поверхности могут образоваться области скопления порошка и впадины растущего слоя покрытий. На рисунке 2 результаты исследования характеристики Ti-Al покрытий на поверхности Ti. Толщина покрытий составляла примерно 70 мкм (рисунок 2 в), среднее значение шероховатости поверхности покрытий для области сканирования 3x3 мм, составляет $0,44 \pm 0,08$ мкм (рисунок 2 б). На поперечном сечении образца хорошо видна структура покрытий, который состоит из частицы Ti в алюминиевой матрице (рисунок 2 в).

На рисунке 3а показана морфология поверхности образца, которая состоит из матрицы конгломератов не сваренных компонентов порошка. Согласно данным элементного анализа, поверхность образца состоит из матрицы Al и не перемешанного Ti (рисунок 3 б). Светлые участки поверхности образца соответствуют максимальным содержаниям титана (рисунок 3 а). Можно предположить, что светлые участки образуются на месте удара шаров с минимальным напряжением, где не происходит перемешивание компонентов покрытий, т.е. проникание частицы Ti в матрицу покрытий.

Несмотря на значительные достоинства метода МС, основным его недостатком является загрязнение обрабатываемого материала продуктами износа мелющих тел и вибрационной камеры. В работе [10,11] исследовалось загрязнение железом порошков чистых элементов при механоактивации. Было обнаружено, что в обработанных образцах примесное железо может растворяться в решетке обрабатываемого элемента или образовывать с ними интерметаллические соединения, в зависимости от характера взаимодействия железа с конкретным элементом. Результаты элементного анализа показывают не большое загрязнение поверхности покрытий железом (рисунок 3в).

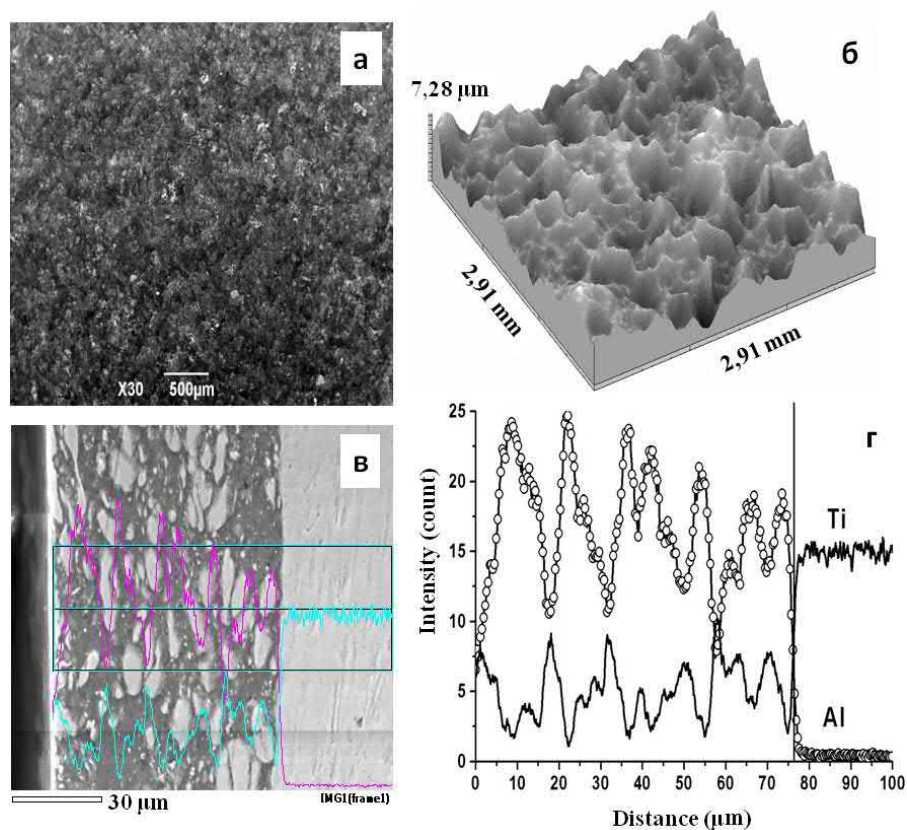


Рис. 2. Ti-Al покрытие на поверхности титана (а) поверхностная морфология; (б) топография поверхности; (в) поперечное сечение образца; (г) распределение элементов по толщине образца

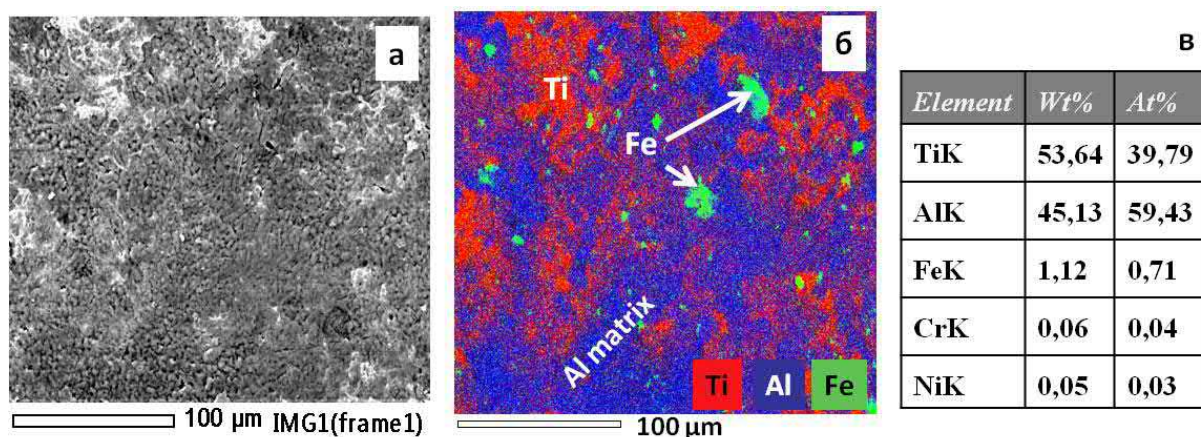


Рис.3. Результаты элементного анализа поверхности образца (а) СЭМ изображение поверхности; (б) ЭДС картирования поверхности образца; (в) результаты ЭДС анализа

Для определения механизма образования Ti-Al покрытий было изучена тонкая структура границы раздела покрытие/подложка (рисунок 4). Формирование структуры покрытий можно объяснить на основе механических свойств исходных компонентов. Чем пластичнее частицы свариваемого металла, тем устойчивее будет соединение их путем холодной сварки. Таким образом, на начальных этапах нанесения покрытий происходит процесс конгломерации частицы порошков Ti и Al, частицы мягкого элемента, в нашем случае Al, обволакивают частицы Ti, образуя пластичную матрицу на поверхности подложки (рисунок 4 а). Под воздействием ударов частицы Ti вбиваются в пластичную матрицу и формируется плотное покрытие. Исследование границы подложка-покрытие показало практическое отсутствие следов диффузии покрытий в подложку из титана (рисунок 4 б). На микродифракционных картинах были зарегистрированы рефлексы, принадлежащие к фазам Ti и Al. Образование новых соединений обнаружена не была.

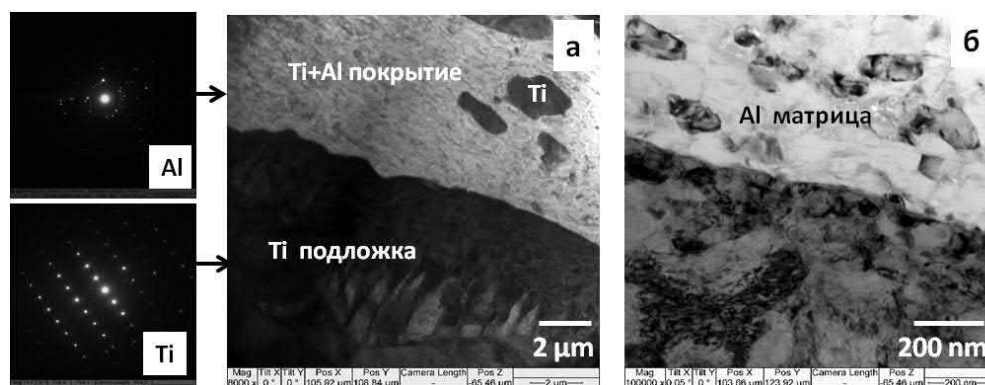


Рис.4. Результаты ПЭМ исследования: (а) область контакта подложка/покрытие; (б) пограничный слой покрытие/подложка

В процессе МС покрытий в результате пластической деформации образуется слоистая структура Ti и Al. Известно, что при обработке методом МС процессы сплавления и измельчения идут параллельно и конкурируют между собой, в результате чего внутренняя структура компонентов покрытий эффективно вымешивается и возникает гомогенное покрытие. Можно утверждать, что пластичный компонент порошка (Al) деформируется и подвергается сильному пластическому течению, за счет которого возникает перемешивание компонентов порошка.

4. Заключение

На основе проведенных экспериментов можно сделать вывод о механизме формирования Ti-Al покрытий на поверхности титана методом МС. В начальной стадии формирования покрытий происходит процесс конгломерации частицы порошков Ti и Al, частицы мягкого элемента, в нашем случае Al, обволакивают частицы Ti, образуя пластичную матрицу на поверхности подложки. Под действием ударов частицы Ti вбиваются в пластичную матрицу, в результате формируется покрытие. Исследование границы подложка-покрытие показало практическое отсутствие следов диффузии покрытий в подложку из титана после МС.

В статье использованы результаты, полученные при поддержке программы целевого финансирования МОН РК, грант BR052236748.

Список литературы

1. Ball Milling, 2010. High-Energy Mechanochemical Processing of Nanopowders . Ed. M.Sopicka-Lizer. - Cambridge: CRC Press, 422.
2. Torosyan A. R., Tuck J. R., Korsunsky A. M., Barseghyan S. A. A., 2002. New Mechanochemical Method for Metal Coating. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 13, 251-256.
3. Romankov S., Hayasaka Y., Kasai E., Yoon J.M., 2010. Fabrication of nanostructure Mo coatings on Al and Ti substrates by ball impact cladding. Surface and Coatings Technology, 205, 2313-2321.
4. Zadorozhnyy V., Kaloshkin S., Tcherdyntsev V., Gorshenkov M., Komissarov A., Zadorozhnyy M., 2014. Formation of intermetallic Ni-Al coatings by mechanical alloying on the different hardness substrates, Journal of Alloys and Compounds, 586, 373-376.
5. Li Y., Chen C., Deng R., Feng X., Shen Y., 2014. Microstructure evolution of Cr coatings on Cu substrates prepared by mechanical alloying method// Powder Technology, 268, 165-172.
6. Schultz R.; Trudeau M., Hout J.Y., Van Neste A., 1989. Interdiffusion during the formation of amorphous layers by mechanical alloying. Physical Review Letters, 62, 24, 2849-2852
7. Shtremel M.A., 2002. Participation of diffusion in the processes of mechanical alloying. Metal Science and Heat Treatment, 44, 7-8, 324-327
8. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V., 2000. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: II. Applications of the theory and experiment. Powder Technology, 107, 3, 197-206
9. Courtney T.H., 1995. Process modeling of mechanical alloying (Overview). Materials Transactions. JIM, 36, 2, 110-122
10. Sanchez F.H., Rodriguez Torres C.F., Fernandez van Raap M.B., Mendoza Zelis L., 1998. Tool induced contamination of elemental powders during mechanical milling. Hyperfine interactions, 113, 269-277
11. Lü L., Lai M. O., 1998. Mechanical Alloying, Kluwer Academic Publishers, 276.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ТРАНСПОРТА ТОКА В Al-Al₂O₃-p-CdTe-Mo-СТРУКТУРЕ

А.К. Утениязов¹, А.Ю. Лейдерман², Э.С. Есенбаева³, А.С. Калилаев¹

¹Каракалпакский государственный университет им. Бердаха
Нукус, 230012, Узбекистан, e-mail: abat-62@mail.ru

²Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: fti_uz@mail.ru

³Нукусский филиал ТУИТ им. Мухаммада Аль-Хоразмий
Нукус, 230100, Узбекистан, e-mail: tatunf@tatun.uz

Аннотация.

Установлено, что ультразвуковое облучение практически не влияет на закономерности протекания тока в Al-Al₂O₃-p-CdTe-Mo-структуре в прямом направлении, а именно, как и при отсутствии ультразвукового воздействия, они появляются в последовательности $J \sim V$, $J \sim V^2$, $J \sim V^{5.3}$, $J \sim V^2$. Влияние ультразвукового облучения сказывается только на величине протекающего тока, при малых напряжениях ток становится несколько больше, а при больших - практически не изменяется. Изменения в величине протекающего тока объясняются на основе предположения о том, что рекомбинация неравновесных носителей в такой структуре происходит через сложные парные рекомбинационные комплексы и в результате ультразвукового воздействия увеличивается количество как мелких акцепторов, так и глубоких рекомбинационных центров.

Ключевые слова: ультразвуковое облучение, МОП – структура, инжекция, парный рекомбинационный комплекс, быстрый рост тока.

1. Введение

Общеизвестно, что кремний до сих пор является основным материалом полупроводниковой электроники. Известно так же, что он исчерпал свои возможности, в частности в области быстрого действия. В силу этого во всем мире ведется интенсивный поиск новых материалов, которые могли бы заменить кремний и в чем-то превзойти его. И тут первое место занимают полупроводники групп A²B⁵ и A²B⁶, причем среди полупроводников группы A²B⁶ особое место занимает теллурид кадмия, поскольку ширина его запрещенной зоны (1.45 эВ) совпадает с максимумом солнечного спектра, в силу чего по теоретическим оценкам КПД солнечного элемента (СЭ), изготовленного на основе CdTe, может достигать 29% (Gloeckler и др., 2013). В тоже время, как и все полупроводники группы A²B⁶, CdTe содержит очень много дефектов самой различной природы, что, безусловно, ухудшает характеристики как СЭ, так и других приборов (в частности детекторов рентгеновского и γ -излучений) (Harbeke, 1989; Muzafarova и др., 2008). На данный момент солнечные элементы на основе материалов A²B⁶ главным образом создаются на основе гетероперехода nCdS-pCdTe. Главным недостатком такой структуры является спонтанное формирование на границе раздела слоя твердого раствора Cd_xTe_{1-x}, составом которого очень трудно управлять. На решение этой проблемы направлен ряд работ (Khруринов и др., 2010; Wu, 2014; Zeng и др., 2015).

В то же время, на наш взгляд, необходимо вести исследования и по другому направлению, используя МОП - структуры. При этом следует помнить, что фотоэлектрические и электрофизические свойства как гетеропереходов, так и МОП – структур сильно зависят от процессов на поверхности полупроводников, которые влияют непосредственно на надежность и стабильность практически всех полупроводниковых приборов. При разработке СЭ на основе CdTe обычно используются крупноблочные поликристаллические пленки CdTe со столбчатой структурой зерен, называемых обычно кристаллитами. Уникальной особенностью этого материала является то, что эти кристаллиты в направлении вертикального роста являются, по сути, монокристаллами, а в направлении горизонтального роста – поликристаллами. Данная работа посвящена изучению влияния ультразвукового облучения (УЗО) на процессы транспорта тока в Al-Al₂O₃-p-CdTe-Mo-структуре.

2. Образцы и методика измерений

Пленочные структуры p-CdTe со столбчатой структурой зерен на Mo подложке методом сублимации в потоке водорода. На поверхности полученных пленок p-CdTe была создана МОП структура путем напыления алюминия в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Torr) (Mirsagatov и Uteniyazov, 2012).

Пленки p -CdTe имели удельное сопротивление $\rho \approx 10^9$ – 10^{11} Ом·см и время жизни неосновных носителей – электронов $\tau \approx 10^{-8}$ – 10^{-7} с. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал (Mirzagatov и др., 2010; Achilov и др., 2014), что в проведенном технологическом процессе образуется тонкий окисный слой Al_2O_3 с толщиной ~ 30 нм, но этот слой играет очень важную роль в работе полученной структуры. Именно благодаря ему здесь получается не структура металл – полупроводник, а МОП–структура, а именно Al – Al_2O_3 – p -CdTe (металл Al , окисел Al_2O_3 , полупроводник CdTe).

В работе (Uteniyazov и Ismailov, 2019) нами были исследованы влияние ультразвукового облучения на электрофизические свойства структуры Al – Al_2O_3 – p -CdTe. Ультразвуковое облучение проводилось на частоте 2.5 МГц с мощностью $P = 1$ Вт/см² в течение 15 минут. Было показано, что УЗО существенно влияет на флуктуации поверхностных зарядов на границе раздела и устраняет нестабильные точечные дефекты, находящиеся в приповерхностном слое полупроводника.

3. Экспериментальные результаты и обсуждения

Поскольку окисный слой Al_2O_3 является основным элементом в исследуемой структуре Al – Al_2O_3 – p -CdTe–Mo, то изменение его свойств, в том числе концентрации дефектов и примесей в слоях диэлектрик-окисль (поверхностные состояния) должно влиять на электрофизические и фотоэлектрические свойства всей структуры. Для подтверждения этого предположения рассмотрим вольт-амперные характеристики структуры в прямом направлении до и после УЗО (см. рис. 1).

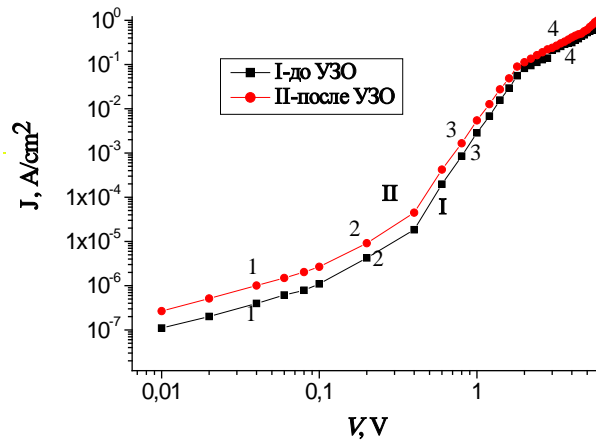


Рис. 1. Вольтамперные характеристики типа $J \sim V^\alpha$ с различными наклонами при прямом направлении тока до и после УЗО. I: 1-1, 2-2, 3-5.3, 4-2; II: 1-1, 2-2, 3-5, 4-2.

Проведенное исследование показывает, что имеет место степенная зависимость тока от напряжения типа $J = AV^\alpha$, причём показатели степени – α до и после УЗО практически не отличаются. Из рисунка 1 видно, что обе вольт-амперные характеристики имеют четыре участка, которые описываются степенными зависимостями тока от напряжения смещения типа $J \sim V^\alpha$ с различными значениями показателя степени « α », а именно $J \sim V$, $J \sim V^2$, $J \sim V^{5.3}$, $J \sim V^2$. В (Mirzagatov и Uteniyazov, 2015) такая последовательность ВАХ была объяснена изменением условий рекомбинационных процессов. Рекомбинационные процессы происходят сначала через простые локальные центры, затем, при больших плотностях тока – через сложные комплексы, внутри которых происходит обмен неравновесными носителями. В частности, линейный участок $J \sim V$ и следующая за ним зависимость $J \sim V^2$ хорошо объясняются в рамках представлений о рекомбинации, идущей через простые локальные примесные центры. Но далее идёт участок резкого роста тока $J \sim V^\alpha$, где $\alpha > 2$, и за ним второй квадратичный участок $J \sim V^2$, которые в эту модель не укладываются. Видимо, рекомбинационные процессы идут через сложные комплексы.

Такие сложные комплексы могут быть различной природы. Они могут изначально содержаться в материале, как например донорно-акцепторные пары, существующие в полупроводниках A^2B^6 , или возникать в результате рекомбинационно-, температурно- или фото-стимулированных процессов. Возможно также возникновение сложных парных комплексов и в результате радиационных и других внешних воздействий. В работе (Leyderman и Minbaeva, 1996) были собраны различные модели таких комплексов и показано, что статистика рекомбинации

неравновесных носителей в этом случае будет отличаться от классической статистики Шокли-Рида. В результате скорость рекомбинации неравновесных носителей, происходящей через такой сложный комплекс имеет вид: Это могут быть донорно-акцепторные пары, комплексы типа примесь+вакансия, примесь+междоузельный дефект или дефекты типа пар Френкеля, возникающие в результате рекомбинационно-стимулированных или фото-стимулированных процессов. В (Leyderman и Minbaeva, 1996) собраны различные модели таких сложных комплексов и показано, что скорость рекомбинации, идущей через все такие комплексы, может быть представлена в виде:

$$U = N \frac{c_{n1}c_{p2}(pn - n_i^2)}{c_{n1}(n + n_{11}) + c_{p2}(p + p_{12}) + \tau_i c_{n1}c_{p2}pn} \quad (1)$$

где N - концентрация комплексов, c_{n1} - коэффициент захвата электрона из зоны проводимости на верхний уровень E_1 , c_{p2} - коэффициент захвата дырки из валентной зоны на нижний уровень E_2 , τ_i – время внутрикомплексного обмена электронами, т.е. время обмена электронами между уровнями E_1 и E_2 , n_{11} и p_{12} - аналоги статистических факторов Шокли-Рида для уровней E_1 и E_2 , лежащих внутри запрещённой зоны и образующих парный рекомбинационный комплекс:

$$n_{11} = N_c e^{\frac{E_c - E_1}{kT}}, \quad p_{12} = N_v e^{\frac{E_2 - E_v}{kT}}.$$

В выражении (1) последний член в знаменателе описывает внутрикомплексный обмен электронами. Когда этот член мал, то есть

$$\tau_i c_{n1}c_{p2}pn \ll c_{n1}(n + n_{11}) + (p + p_{12}), \quad (2)$$

то выражение (1) практически ничем не отличается от обычного выражения статистики Шокли-Рида. В этом случае ВАХ для достаточно длинного диода ($d/L \gg 1$) описывается известным законом Ламперта:

$$V = \sqrt{\frac{8d^3 J}{9q\mu_p\mu_n\tau_n N_A}} = B_0 \sqrt{J}. \quad (3)$$

где μ_n, τ_n – подвижность и время жизни электронов, μ_p – подвижность дырок, J – плотность тока, d – толщина базы.

Как уже отмечалось в (Leyderman и др., 2020) структура Al-Al₂O₃-*p*-CdTe-Mo может рассматриваться как *n*⁺-*p*-структура с двумя омическими металлическими контактами и длинной базой ($d/L_n \sim 10-20$, где d -длина *p*-базы, т.е. слоя CdTe, а L_n - диффузионная длина неосновных носителей, т.е. электронов). В силу этого выражение (3) хорошо объясняет первый квадратичный участок.

Как видно из рис.1, на прямой ветви ВАХ при малом уровне возбуждения ток от напряжения описывается линейной зависимостью, затем появляется квадратичный участок.

Используя экспериментальные результаты, вычисляем значение произведения подвижности на время жизни электронов до УЗО: $\mu_n\tau_n \approx 6.15 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В}$. При этом сначала по наклону зависимости $J \sim V^2$ (см. рис. 1) определяем величину $B_0 \approx 95 \text{ В} \cdot \text{см} \cdot \text{А}^{-1}$, а значение $N_A \approx 10^{10} \text{ см}^{-3}$ находим из линейного участка ВАХ. Эти параметры после УЗО оказались равными: $\mu_n\tau_n \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В}$, $B_0 \approx 68$

$\text{В} \cdot \text{см} \cdot \text{А}^{-1}$, $N_A \approx 2.4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. По этим данным вычисленные значения τ_n , при значении $\mu_n = 100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, оказались равными: $\tau_n \approx 6.15 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ и $\tau_n \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, соответственно, до и после УЗО. Такая величина постоянного времени почти совпадает с литературными данными (Lampert и Mark, 1970). Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают, что у нас в результате воздействия УЗО немного растёт время жизни электронов τ_n и концентрация легирующих примесей N_A , что хорошо объясняет небольшое увеличение тока на первом квадратичном участке.

На рис. 1 после квадратичного участка следует участок резкого роста тока, который описывается степенной зависимостью типа $J \sim V^\alpha$, где $\alpha > 2$. Согласно теории (Leyderman и Minbaeva, 1996), такой участок резкого роста тока реализуются, когда рекомбинация неравновесных носителей

тока идет с задержкой, т.е. с участием комплексов, внутри которых происходит электронный обмен. В этом случае ВАХ имеет следующее аналитическое выражение:

$$V = \frac{(b+1)d^2 N_R}{N_A \mu_n \tau_i} + \frac{d\sqrt{J}}{q\mu_n(b+1)C} - \frac{2(b+1)d^2 N_R}{N_A \mu_n c_p \tau_i C \sqrt{J}} = A + B\sqrt{J} - \frac{D}{\sqrt{J}}. \quad (4)$$

В исследуемой структуре база является сильно компенсированным полупроводником (*p*-CdTe), поэтому $N_A = N_a - N_d$ - концентрация мелких акцепторных центров, а параметр C связан с концентрацией электронов соотношением (Leyderman и Minbaeva, 1996; Adirovich и др., 1978):

$$n(0) = C\sqrt{J}. \quad (5)$$

где $C = \frac{n_n}{q(b+1)V_p^*} V_p^*$ - параметр, обусловленный неидеальностью n^+ - p -перехода.

Из выражения (4) можно определить такие параметры, как N_R/τ_i , $n(0)$, $c_n/a\tau_i$ (τ_i - время задержки внутри комплекса, N_R - концентрация комплексов). Зависимость (4) позволяет описать любые значения наклона ВАХ типа $J \sim V^\alpha$, в том числе участка резкого роста. Составляя уравнение прямой линии для двух заданных экспериментальных точек (J_1, V_1 и J_2, V_2), определяем значение напряжения

$$V = V_1 - \frac{V_1 - V_2}{J_2 - J_1} J_1, \quad (6)$$

которое приравняем к значению $A = \frac{(b+1)d^2 N_R}{N_A \mu_n \tau_i}$ из формулы (4), затем при помощи этого выражения определяем параметр N_R/τ_i . Для определения параметров из участка резкого роста тока выбирались три экспериментальные точки (V_1, J_1), (V_2, J_2), (V_3, J_3), и для них составляли два уравнения для определения коэффициентов B и D

$$B = \frac{V_2 - V_1}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}} - \frac{D(\frac{1}{\sqrt{J_1}} - \frac{1}{\sqrt{J_2}})}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}, \quad (7)$$

$$D = \frac{(V_3 - V_2) - (V_2 - V_1) \frac{\sqrt{J_3} - \sqrt{J_2}}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}}{(\frac{1}{\sqrt{J_2}} - \frac{1}{\sqrt{J_3}}) - (\frac{1}{\sqrt{J_1}} - \frac{1}{\sqrt{J_2}}) \frac{\sqrt{J_3} - \sqrt{J_2}}{\sqrt{J_2} - \sqrt{J_1}}}, \quad (8)$$

затем приравняли их к аналитическим значениям из формулы (4). Далее, подставляя $d = 10$ мкм, $\mu_n = 100$ см²/В·с и $N_A \approx 10^{10}$ см⁻³ в эти выражения, определяем параметры: $\mu_n C$, $1/c_p \tau_i$. После чего при помощи формулы (5) определяем концентрацию инжектированных электронов $n(0)$ в начале и в конце третьего участка. Все вычисленные параметры из данного участка ВАХ приводятся в табл. 1.

После участка резкого роста тока вновь появляется квадратичный участок. Такая последовательность участков ВАХ, согласно теории (Leyderman и Minbaeva, 1996), появляется тогда, когда скорость рекомбинации на комплексах выходит на полное насыщение $U \approx N_R/\tau_i$, и в этом случае квадратичный участок ВАХ описывается выражением (Leyderman и Minbaeva, 1996):

$$V = \frac{(b+1)d^2 N_R}{2N_A \mu_n \tau_i} + \frac{d\sqrt{J}}{q\mu_n(b+1)} \quad (9)$$

Параметры, определенные из данного участка до и после облучения, соответственно, равны: $N_R/\tau_i \approx 2.45 \cdot 10^{17}$ см⁻³·с⁻¹, $N_R/\tau_i \approx 5.6 \cdot 10^{17}$ см⁻³·с⁻¹, которые также занесены в табл.1. Полученные

значения N_R/τ_i показывают, что при одном и том же значении напряжения ток на втором квадратичном участке должен практически не меняться, что хорошо подтверждает ВАХ, приведённая на рис. 1.

Таблица 1. Параметры, определенные из участков ВАХ

Номер образца	Участок ВАХ	$\mu_n \tau_n$, см ² ·В ⁻¹	N_R/τ_i , см ³ ·с ⁻¹	$n(0)$, см ⁻³	N_A , см ⁻³	$\frac{1}{C_{p2}\tau_i}$, см ⁻³
Прямая ВАХ						
1. До УЗО	$J \sim V$ $J \sim V^2$ (Закон Ламперта) $J \sim V^{5.28}$	$6.15 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{16}$ $2.45 \cdot 10^{17}$	$2.26 \cdot 10^{10} \cdot 5 \cdot 10^{11}$ $2.95 \cdot 10^{13} \cdot 9.1 \cdot 10^{13}$	10^{10}	$1.02 \cdot 10^{10}$
2. После УЗО	$J \sim V$ $J \sim V^2$ (Закон Ламперта) $J \sim V^5$ $J \sim V^2$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1.35 \cdot 10^{17}$ $5.6 \cdot 10^{17}$	$3.8 \cdot 10^{10} \cdot 5.7 \cdot 10^{11}$ $3.95 \cdot 10^{13} \cdot 1.2 \cdot 10^{14}$	$2.4 \cdot 10^{10}$	$1.22 \cdot 10^{10}$

4. Заключение

Таким образом, проведённое экспериментальное воздействие УЗО на структуру Al–Al₂O₃–p–CdTe–Mo показывает, что при прямом направлении приложенного напряжения ток в результате воздействия УЗО сначала немного возрастает, а затем практически не меняется. Эти факты однозначно указывают на то, что физическая природа рекомбинационных процессов меняется в процессе возрастания тока. Сначала рекомбинационные процессы происходят в условиях, когда внутрикомплексный обмен несущественен, и парный сложный комплекс ведёт себя как простая ловушка Шокли-Рида. А затем, при более высоких уровнях инжекции роль внутрикомплексного обмена электронами возрастает, тогда появляются участки более быстрого роста и второй квадратичный участок. Хочется особо подчеркнуть, что эти два участка, несмотря на внешнюю схожесть, имеют разную физическую природу. Это ясно видно из сравнения формул (2) и (9). В (9) мы видим величину τ_i - время внутрикомплексного обмена, которого нет в выражении (2). Именно этим объясняется различное влияние УЗО на первый и второй квадратичные участки. По-видимому, УЗО убирает не только поверхностные эффекты, о чём отмечалось в (Uteniyazov и Ismailov, 2019), но также и объёмные, в результате чего возрастает концентрация легирующих примесей и рекомбинационных комплексов, что и приводит к увеличению тока на первом участке и мало меняет его на втором.

В заключение хотелось подчеркнуть, что проведённое исследование влияния УЗО на процессы транспорта тока в Al–Al₂O₃–p–CdTe–Mo - структуре однозначно подтверждает справедливость предположения о том, что рекомбинационные процессы в этой структуре происходят через сложный парный рекомбинационный комплекс.

Список литературы

1. Adirovich E.I., Karageorgiy-Alkalaev P.M., Leyderman A.Yu., 1978. "Toki dvoynoy inzhektionsii v poluprovodnikakh" [Double injection currents in semiconductors], 320 p.
2. Achilov A.S., Zaveryukhin B.N., Kalanov M.U., Rustamova V.M., 2014. "Rentgenovskiyе Issledovaniya struktury novogo tipa A₂B₆ priyemnika elektromagnitnogo izlucheniya" [X-ray studies structures of a new type of A₂B₆ receiver of electromagnetic radiation], Reports of the Academy of Sciences RUz. 2, 24-26,.
3. Wu. H., 2014. p-CdTe/n-CdS photovoltaic cells in the substrate configuration. Rochester. N.Y., 104.
4. Gloeckler M., Sankin I. And Zhao Z., 2013. CdTe solar cells on the doorstep up to 20% efficiency. IEEE J. Photovolt, 3, 4, 1389-1393.
5. Zeng G., Zhang J., Li B., Li W., Wu L., Wang W., Feng L., 2015. Science Technological Sciences. 58, 5, 876–880, doi: 10.1007/s11431-015-5787-2
6. Ламперт М., Марк П., 1972. Инжекционные токи в твёрдых телах, Мир, 1972. (Murray A. Lampert, Peter Mark. Current injection in solids, Academic Press. New York and London, 1970), 416.

7. Leyderman A. Yu., Minbaeva M.K., 1996. "Mekhanizm bystrogo rosta pryamogo toka v poluprovodnikovykh diodnykh strukturakh" [Direct rapid growth mechanism current in semiconductor diode structures]. Physics of semiconductor devis, **30**, 11, 1729-1738.
8. Leyderman A. Yu., Uteniyazov A.K., Nsanbaev M.T., 2020. "Rekombinatsionnyye protsessy v strukture Al-n-Al₂O₃-p-CdTe-Mo" [Recombination processes in the Al-n-Al₂O₃-p-CdTe-Mo structure]. // International Scientific journal "Global science and innovations 2020: Central Asia" Nur-Sultan, KAZAKHSTAN, Feb-March 2020. 3, 3, 29-32.
9. Mirsagatov Sh.A., Muzafarova S.A., Baiyev M.S., Achilov A.S., 2010, "Issledovaniye real'nogo Stroyeniya dioda s bar'yerom Shottki Al-p-CdTe" [The study of real structures of a diode with a Schottky barrier Al-p-CdTe], Uzb. physical journal, 12, 154-160.
10. Mirsagatov Sh.A., Uteniyazov A.K., 2012. Injection photodiode based on p-CdTe film. Techn. Phys. Lett., **38**, 1, 34–37, doi: 10.1134/S1063785012010099.
11. Mirsagatov Sh.A., Uteniyazov A.K., 2015. The mechanism of current transport in the structure Al-p-CdTe-Mo with different thickness of the base. PSE, **13**, 3, 325-329.
12. Muzafarova S.A., Aitbaev B.U., Mirsagatov Sh.A., Durshimbetov K., Zhanabergenov Z., 2008. Research of an intermediate layer on interface, n⁺-CdS/p-CdTe. Physics of Semiconductor devis, **42**, 12, 1409-1414. <https://doi.org/10.1134/S1063782608120014>
13. Uteniyazov A.K., Ismailov K.A., 2019. Effect of ultrasound irradiation on the electrophysical properties of the structure of Al-Al₂O₃-CdTe. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. **22**, 2, 165-170. <https://doi.org/10.15407/spqeo22.02.165>
14. Pod redaktsiyey Kharbeke G. 1989. Polikristallicheskiye poluprovodniki, [Polycrystalline semiconductors, Edited by G. Harbeke.], Mir, 341.
15. Khrypunov G., Bereznev S., Meriuts A., Kopach G., Kovtun N., Deyneko N., 2010. Development organic backcontact for thin-film CdS/CdTe solar cell. Physics And Chemistry of Solid State, **11**, 1, 248–251

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИНОК

**У. Шаропов¹, М. Шарипов¹, Д. Саидов², М. Курбанов², М. Пермухаммедова¹,
И. Мирзахмедов¹**

¹Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова
Ташкент, 100125, Узбекистан, e-mail: utkirstar@gmail.com

²Ургенчский Государственный Университет
Ургенч, 220100, Узбекистан, e-mail: kmk@gmail.com

Аннотация

Представлены результаты получения атомарно чистой поверхности кристаллического кремния путем травления положительными ионами цезия с последующим отжигом. Описана процедура очистки и пассивации дефектов на поверхности кристаллического кремния. Показана возможность увеличения времени жизни очистки *post* отжига пластин кристаллического кремния после пассивации ее поверхности, что является достаточным условием для напыления и создания диэлектрических слоев.

Ключевые слова: технология, очистка, поверхность, кремниевая пластинка, отжиг, ион, облучение

1. Введение

Наиболее слабым местом микроэлектроники до недавнего времени явилось отсутствие информации и пренебрежение дефектами на поверхности при ионной имплантации, диффузии и других технологических процессах. Последнее говорит об использовании инженерии дефектов на создание условий для получения поверхности с заданными свойствами.

2. Результаты

Перед началом работы на спектроскопии полного тока (ПТ) [1] были параллельно сняты масс спектры вторичных ионов (ВИ) с поверхности грязного, не отожжённого кремния методом ВИМС. В качестве образцов использовались пластинки монокристаллов кремния р-типа (КДБ-7.5), с ориентацией грани (111).

В спектрах ВИМС доминирует интенсивности ВИ водорода, кислорода, углерода и их соединения. Решеточных кластерных ионов не наблюдаются. Облучение грязной поверхностью кремния ионами Cs⁺ (ток первичных ионов Cs⁺, I_{Cs}-10⁻⁷А, с энергией E = 2.5 кэВ, D = 2.2·10¹⁵ ион/см², здесь: E - энергия ионов, D - полученная доза ион на см²) не приводит к заметной очистке от адсорбированного слоя на поверхности, а наоборот к увеличению их интенсивности и к появлению разного рода химических соединений.

Параллельно проводя исследование ВИ с поверхности кремния, мы снимали спектры ПТ. На рисунке 1 приведены спектры ПТ грязной, не подвергнутой какому-либо воздействию поверхности кремния (кривая 25°C). Здесь видно, что интенсивности пиков очень слабое, не резкое. Это происходит за счет рассеяния электронов в поликристаллической решетке адсорбированного слоя. Полуширина первичного пика равно примерно 1.2 эВ, произошло её уширение. Это говорит о степени неоднородности поверхности исследуемого образца. Первичный пик при энергиях электронов 3,5эВ показывает начало отсчета кинетической энергии электронов и соответствует положению уровня вакуума на энергетической оси. Отжиг при температуре 200°C заметного изменения в спектре не наблюдается, только увеличивается интенсивности кривой характерной спектру ПТ SiO_x. После температурного отжига в течении 10 минут при температуре 600°C начинается удвоение первичного пика. Если на поверхности островковая пленка происходит раздвоение первичного пика, энергетическое положение одного соответствует работе выхода подложки, а другого работе выхода поверхности островка. Раздвоение первичного пика указывает на образование углеродных и оксидных соединений кремния.

Как видно в спектре ПТ появляется максимум δ при энергии 13 эВ, сравнение с данными NEXAFS, TDOS [1], максимум соответствует возбуждению 2р состояние атома углерода на незаполненные состояния выше уровня вакуума. По форме первичного пика, можно сказать что, после отжига при температуре 700°C поверхность полностью покрывается сплошным окисным слоем. Проявление максимумов α, β, γ указывает на поверхностные электронные состояния, характерные для окисленного кремния.

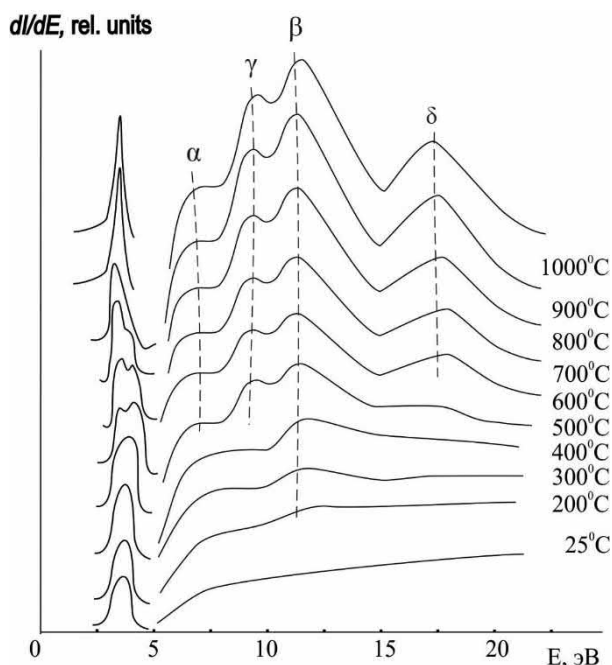


Рис.1 Спектр ПТ кремния: грязной (25°C) и процессе термического отжига и окисления (200–1000°C)

Если присмотреться рис. 1, то можно заметить, что при температуре отжига после 500°C начинается увеличение выхода вторичных ионов углерода на поверхности. При сравнении спектров ПТ и масс- спектров ВИ грязных и окисленных и чистых поверхностей кремниевых кристаллов, обнаружено, что при высоких температурах отжига кремния выше 600°C междуузельный углерод выходит из объема на поверхность, но ниже этой температуры углерод на поверхности наблюдается малой концентрацией, то есть поверхность кремния можно очистить от углерода при температурах ниже 600°C. Далее отжиг до температуры 1000°C не приводит к очистке поверхности от углерода и её соединений.

Как мы уже несколько раз утверждали, каждый раз перед проведением исследований проводилась очистка подложки кремния от окиси методом ионного облучения и последующего отжига, мы получали спектр ПТ чистого кремния со структурой 7x7 (рис. 2). Как ранее упоминалось в низкоэнергетической стороне спектре ПТ наблюдается интенсивный пик при энергии поглощения с разбросом 0,5–2,0 эВ. С снижением температуры подложки ниже 100°C её интенсивность начинает увеличиваться до комнатной температуры. Также её интенсивность обратно зависит от окисления и температуры, что предаёт ему поверхностные свойства. Таким образом на межфазной границе поверхности кремния найдено существование кислородно-дефицитного центра - НВОНС. При адсорбции кислорода на поверхность кремния её интенсивность снижается значительно.

На рис. 2 приведена спектр ПТ кремния после ионного травления и последующего отжига при температуре 700°C (1), 2- в процессе отжига при температуре 500°C в течении двух часов, 3- через пол часа после отжига без действия и 4-через час после отжига без действия. Как видно, в спектре ПТ наблюдается интенсивный пик при энергии поглощения с разбросом 0,5–2,0 эВ. Её интенсивность снижается в процессе отжига при температуре 500°C в течении часа (кривая 2). Через пол часа после отжига интенсивность данного пика снова увеличивается. Как видно (кривая 4) через час на поверхности образца снова появляется элементы спектров ПТ физической адсорбции остаточного газа. По литературным данным [2] Скуджа, в его работах по кремнию, образованный интенсивный пик при энергии поглощения 1,9 эВ, называет E – центром или поверхностным вариантом дефектов НВОНС, POR и ODC.

Таким образом, было определено, что после очистки ионным травлением проведенная стабилизация поверхности температурным отжигом (медленное снижение температуры до комнатной) в течении нескольких часов, приводит к увеличению времени окисления поверхности до часа. Увеличение времени отжига уменьшает интенсивность пика 0,5 эВ в несколько раз. При резком охлаждении кремния, интенсивность данного центра увеличивается. С увеличением концентрации данного центра на поверхности кремния, скорость окисления поверхности тоже увеличивается. Дефекты на поверхности кремния создают условия для химической реакции с атомами остаточного газа в вакууме.

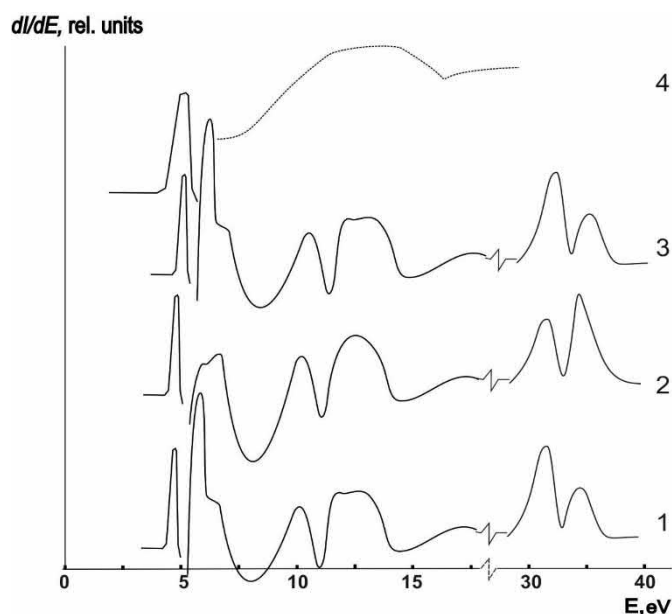


Рис. 2. Спектр ПТ кремния: 1-чистый кремний со структурой (7x7), 2- пассивация при температуре 500С в течении часа, 3- через пол часа без действия, 4-через час без действия (физическая адсорбция остаточного газа)

На рис. 3 представлена примерная кристаллическая структура поверхности SiO_2 , и возможные центры на поверхности кремния

Для полноты картины таких дефектов на межфазной границе полупроводник-оксид нам нужны провести дальнейшие исследования.

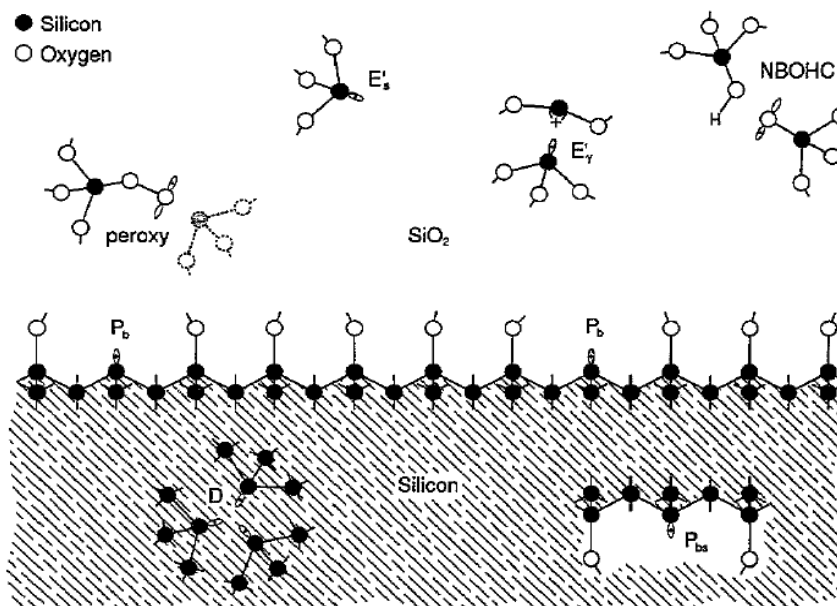


Рис.3 Кристаллическая структура поверхности SiO_2 и возможные дефекты

3. Выводы

Было замечено что после очистки ионным травлением стабилизация поверхности температурным отжигом в течении нескольких часов приводит к увеличению времени окисления поверхности до часа. Увеличение времени отжига уменьшает в спектре ПТ интенсивность пика 0.5–2.0 эВ в несколько раз. Показано, что данный максимум связан с окислением поверхности. Таким образом в спектрах ПТ на поверхности кремния найдено существование поверхностного центра при энергии возбуждения 0.5–2.0 эВ, который в литературе называют кислородно дефицитным центром. При резком охлаждении кремния, интенсивность обнаруженного пика увеличивается. С увеличением интенсивности пиков найденных центров на поверхности кремния, скорость окисления поверхности тоже увеличивается. Дефекты на поверхности кремния создают условия для

химической реакции с атомами остаточного газа в вакууме. При адсорбции кислорода на поверхность кремния её интенсивность снижается значительно. Таким образом, показана возможность увеличения времени жизни очистки post отжига в три раза, кристаллического кремния после пассивации ее поверхности, что является достаточным условием для напыления и создания диэлектрических слоев.

Список литературы

1. Комолов С.А., 1986. Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. ЛГУ. 180.
2. Skuja L., Non J., 1998. Cryst. Solids Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. 239, 16-25.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕ С ЛАВИННЫМ УМНОЖЕНИЕМ НА БИПОЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ

А.В. Каримов

Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз,
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: karimov@uzsci.net

Аннотация

Предложен фотопреобразователь с лавинным умножением на основе кремниевой биполярной транзисторной *n-p-n*-структуры и фотодиода, фоточувствительность которого в пятнадцать, двадцать раз превышает фоточувствительность фотодиода. Величина фоточувствительности увеличивается как с повышением интенсивности излучения, так и рабочего напряжения. Представлены результаты испытания фотопреобразователя с лавинным умножением на примере использования в качестве фотодиода арсенидгаллиевого солнечного элемента, кремниевого и германиевого фотодиодов и фототранзисторов.

Ключевые слова: фотопреобразователь, лавинное умножение, кремний, биполярный транзистор, фоточувствительность, фотодиод

1. Введение

Биполярные *n-p-n* и *p-n-p*-структуры с фотоприемным окном, так называемые фототранзисторы, обычно включаются в режиме общего эмиттера, а вывод базы остается в плавающем режиме [1]. В них относительно источника питания эмиттерный переход (*p-n*) находится в режиме прямого смещения, а коллекторный переход (*n-p*) включен в режиме запираания [2]. При подсветке свет, проникая в область объемного заряда эмиттерного перехода, приводит к разделению электронно-дырочных пар, где дырки накапливаются в валентной зоне, а электроны в зоне проводимости, как показано на зонной диаграмме (рис. 1).

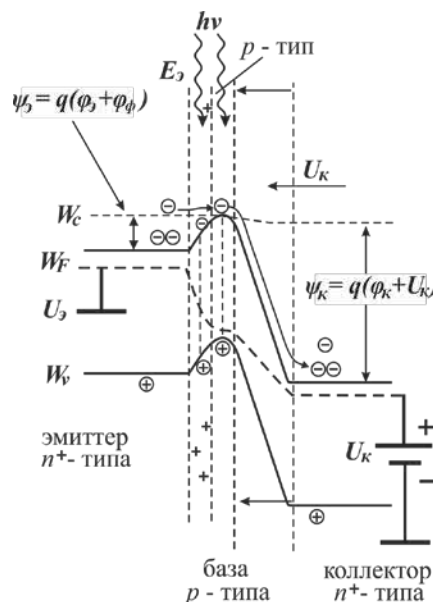


Рис. 1. Энергетическая зонная диаграмма биполярного фототранзистора

По мере увеличения интенсивности фотодырчки сосредотачиваются в потенциальной яме и не могут покинуть базу. Накопившийся дырочный заряд понижает потенциальный барьер перехода база-коллектор и электроны из коллектора инжектируются в базу, где являются неосновными носителями. Электроны диффундируют через область базы и втягиваются электрическим полем обратнсмещенного эмиттерного перехода. Попав в область эмиттера, электроны становятся основными носителями и создают ток во внешней цепи. Таким образом, базовым током фототранзистора является фототок I_ϕ , который приводит к появлению электронной составляющей эмиттерного тока $I_e = \beta I_\phi$, где β – коэффициент усиления базового тока транзистора. Дырочная составляющая эмиттерного тока I_{e0} мала и на зонной диаграмме не показана.

Поскольку в фототранзисторе происходит усиление фототока, то его интегральная чувствительность $K_{\text{инт}} = \beta I_f / \Phi$ в β раз больше интегральной чувствительности фотодиода.

Недостатком фототранзистора без базового электрода является сильная температурная зависимость коллекторного тока, так как дырочный заряд в базе накапливается не только в результате световой, но и тепловой генерации пар электрон – дырка. И “тепловую” дырку нельзя отделить от “световой”. Для температурной стабилизации изготавливают транзистор с электрическим выводом базы и используют схему температурной стабилизации, но в этом случае фоточувствительность транзистора падает.

Следует отметить, что фоточувствительные диодные и транзисторные структуры используются для одной и той же цели – преобразования светового излучения в электрический сигнал. При этом, в отличие от фотодиодов, для работы со слабыми сигналами фототранзисторы являются непрактичными, так как для приема слабых модулированных сигналов необходимо стабилизировать их рабочую точку. Кроме того у дискретного транзистора в рабочем режиме пороговая чувствительность имеет тенденцию снижения за счет возрастания темнового тока: $I_T = I_{K0}(1+b)$, где I_{K0} - тепловой ток транзистора. При сохранении высокого коэффициента усиления фототока в фототранзисторной структуре, его можно использовать лишь в различных пороговых схемах автоматики и оптронах.

В известных составных фотодиод-транзисторах [3], состоящих из биполярного транзистора pnp (pnp) типа, коллекторный электрод является общим, а между базовым и коллекторным переходом включен фотодиод (рис. 2).

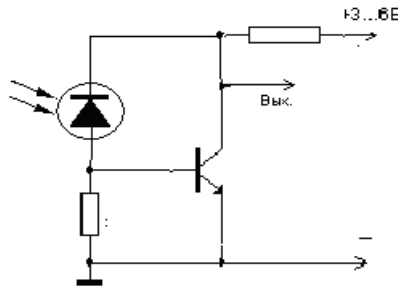


Рис. 2. Составной фотодиод-транзистор

В нем биполярный транзистор в электрическую цепь включается в режиме запираания коллекторного перехода по схеме с общим эмиттером. Генерированный фотодиодом фототок усиливается биполярным транзистором за счет инжекции фотоносителей через эмиттерный переход.

Основным недостатком составного фотодиода-транзистора является низкая фоточувствительность и меньшая чем у фотодиода быстродействие, которые определяются режимами их включения.

В устройствах, требующих большое быстродействие целесообразно использовать фотодиодные структуры или их комбинацию с транзистором. Например, применительно к системам приема и передачи оптического сигнала, перспективными являются составные фотодиод - транзисторные структуры [4], в которых можно совместить высокую фоточувствительность с большим быстродействием. Поэтому внимание исследователей обращено на интеграцию фотодиода и биполярного транзистора, направленного на сохранение высокого быстродействия и коэффициента усиления.

В этом аспекте интересным является фотопреобразователь с усилением [5], электрическая схема которого приведена на рис. 3, где плюс питания подключен к коллектору второго транзистора, а минус к эмиттеру первого транзистора, базы обоих транзисторов соединены между собой, эмиттер второго транзистора соединен к коллектору первого транзистора, при этом коллектор второго транзистора и эмиттер первого транзистора являются общим коллектором и эмиттером фотопреобразователя соответственно, транзисторы выполнены из полупроводниковых материалов с разной шириной запрещенной зоны, причем разность между шириной запрещенной зоны первого и второго транзисторов не менее $4 AkT$. Основным недостатком данного фотопреобразователя с усилением является то, что он используется в качестве гальванического развязывающего элемента, и имеет характеристику фотогальванического элемента, а рабочим является режим прямого смещения эмиттерных переходов. В нем нельзя реализовать режим лавинного умножения фотогенерированных в фотодиоде носителей.

Кроме того, традиционные фотопреобразователи с лавинным умножением не позволяют получить высокую фоточувствительность в сочетании с быстродействием, что обусловлено с большой величиной емкости коллекторного перехода.

В приведенной на рис. 3 схеме путем подключения резистора между базой и эмиттером образуется схема Шиклаи, которая действует как один транзистор. Для повышения фоточувствительности транзисторной структуры практикуется использование схемы Дарлингтона [6], где два биполярных транзистора соединяются последовательно, как приведено на рис. 4. Его коэффициент усиления будет равен произведению коэффициентов усиления β обоих транзисторов.

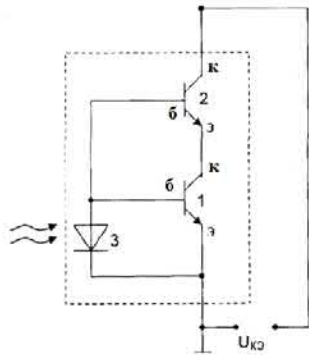


Рис. 3. Схема включения фотопреобразователя с усилением

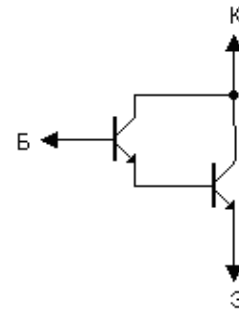


Рис. 4. Составной транзистор Дарлингтона

Настоящая работа посвящена исследованию предложенного лавинного фототранзистора (схемы Каримова) с высокой фоточувствительностью и быстродействием.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электронная схема включения исследуемого фотопреобразователя с лавинным умножением для проведения исследований фотоэлектрических характеристик приведена на рис. 5.

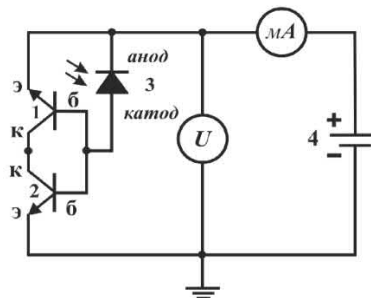


Рис. 5. Фотопреобразователь с лавинным умножением

Как видно из рисунка исследуемая структура состоит из фотодиода и двух биполярных транзисторов ррп (ррр) типа, содержащих области эмиттера, базы и коллектора, где соответствующие контакты соединены между собой и создают симметричную структуру, где к базе транзистора и к соответствующему электроду соединен фотодиод, а именно, базы транзисторов соединены между собой, причем анод фотодиода соединен к базе первого транзистора, а катод к эмиттеру первого транзистора, напряжение пробоя фотодиода больше напряжения пробоя перехода база-эмиттер первого транзистора [7].

Поскольку интегральная чувствительность $K_{инт} = \beta I_{\phi} / \Phi$ в β раз больше интегральной чувствительности фотодиода (рис.6), то при подсветке от галогенной лампы с максимум длины волны $\lambda = 0.55 \mu\text{м}$ имеем токовую фоточувствительность [8]:

$$S^I = \Delta I_A^{\phi} / E_{лк} \Pi_{M^2}, A / \text{лм} \quad (1),$$

где $E\Pi = \Phi$ - падающая мощность излучения, Π , площадь, M^2 , лм - равен мощности $P = 0.0015 \text{Вт}$.

Соединение между собой электродов коллекторов и базы обоих транзисторов, во-первых, приводит к реализации лавинного режима при обеих полярностях включению рабочего напряжения. При этом, в режиме запирания будет находиться переход база-эмиттер и реализуется лавинный пробой, а стабильная работа составного транзистора будет осуществляться вплоть до напряжений, превосходящих допустимое напряжение для обычной работы в режиме усиления.

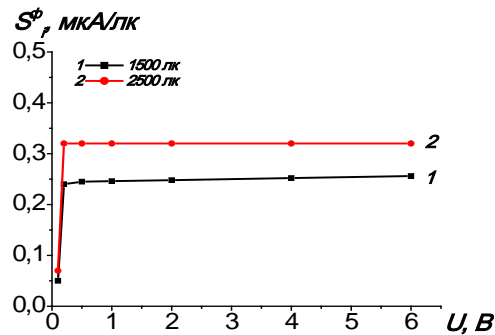


Рис. 6. Зависимости фоточувствительности фотодиода от напряжения

Во-вторых, осуществляется снижение падения напряжения, что обеспечивает функционирование схемы, начиная с меньших напряжений по сравнению с известными схемами. Так как в рабочем режиме переход база-эмиттер находится в режиме запирания, то его низкая емкость обеспечивает большее быстродействие по сравнению с режимом запирания коллекторного перехода.

Соединение анода фотодиода к базе первого транзистора, а катода к эмиттеру первого транзистора, способствует повышению стабильности работы фотопреобразователя с лавинным умножением.

Напряжение пробоя фотодиода больше, чем напряжение пробоя перехода база-эмиттер транзистора, обеспечивает работу составного транзистора в режиме лавинного размножения носителей и приводит к увеличению фоточувствительности.

При напряжениях (до 5 В) соответствующих обычной работе в режиме усиления фотопреобразователь с лавинным умножением - составной транзистор обладает свойствами фотодиода с усилением, а при напряжениях, превосходящих напряжения для обычной работы - входит в режим лавинного умножения фотоносителей (рис. 7), обеспечивая большие значения фототока по сравнению с фотодиодом (рис. 8).

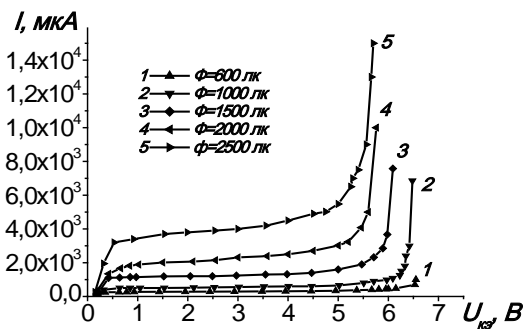


Рис. 7. Выходные характеристики фотопреобразователя с лавинным умножением

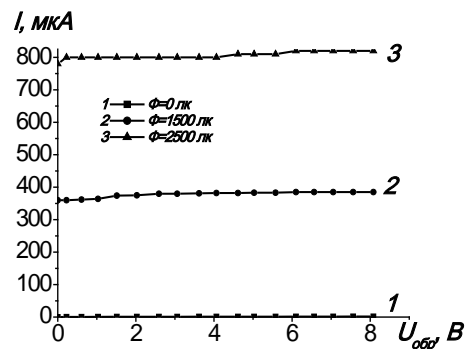


Рис. 8. Зависимости фототока фотодиода от запирающего напряжения

В режиме запирания эмиттерного перехода с параллельно включенным фотодиодом, то есть в варианте лавинного умножения вплоть до наступления пробоя фотопреобразователь имеет низкие значения тока в темноте, рис. 7. При подсветке фотодиода в нем пропорционально интенсивности освещения создается фототок с соответствующим напряжением, который приводит к прямому смещению эмиттерного перехода, формируя семейство световых характеристик подобно фототранзисторному. Чем больше интенсивность направленного на фотодиод излучения, тем заметнее становится участок перегиба световой вольтамперной характеристики. Кроме того, пробивные напряжения с освещением смещаются в область меньших напряжений. Другая

особенность фотопреобразователя с усилением заключается в том, что с увеличением интенсивности освещения диапазон стабильных токов на пробойном участке расширяется, то есть для заданных десятых долей вольт приобретает соответствующие значения.

Фототоки фотопреобразователя - составного транзистора увеличиваются как с увеличением напряжения, так и с увеличением интенсивности освещения фотодиода. Для заданной освещенности (2500 лк) фототок (4 мА) на участке насыщения в пять раз больше фототока фотодиода (800 мкА), у которого во всем диапазоне напряжений фототок практически остается неизменным, рис.8.

С приближением участка (пробоя) подъема фототока фотопреобразователь приобретает свойства фотопреобразователя с лавинным умножением, где фототок в 15-20 раз больше, чем в фотодиоде, а фоточувствительность больше чем на порядок, рис. 7.

В предлагаемом нами лавинном составном транзисторе, в отличие от схемы Дарлингтона, усиление оптического сигнала, а также его увеличение осуществляется в широком рабочем диапазоне вплоть до повышения рабочего напряжения до предпробойного обеспечивая нарастающий характер роста фототока, с последующей реализацией лавинного рабочего режима, который дает дополнительное увеличение выходного оптического сигнала.

3. Механизм фоточувствительности.

В данном режиме включения (рис. 9), когда фотодиод находится в темноте, ток в составном транзисторе минимален, то есть протекает темновой ток. Далее по мере увеличения интенсивности освещения фотодиода создаваемый фототок приводит к смещению р-п-перехода база-эмиттер и генерируемый фототок, также разделяясь, начинает течь через прямосмещенный р-п-переход база-коллектор первого транзистора и через переход коллектор-эмиттер второго транзистора (усилителя). В нем общий ток определяется выражением:

$$I_{\text{общ}} = \beta_1 \cdot I_K + \beta_2 \cdot I^\phi; \quad (2)$$

$$I_3 = I_K. \quad (3)$$

Соответственно учитывая $I_3 = \beta I_6$ для тока эмиттера при электрическом входном сигнале, получим

$$K\Phi = \beta I_6 \quad (4)$$

Это равенство показывает, что в фотопреобразователе функционируют два входа: оптический и электрический. Использование оптического и электрического сигналов существенно расширяет функциональные возможности фотопреобразователя [9].

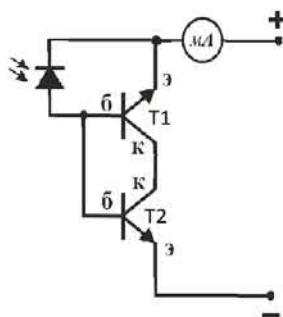


Рис. 9. Эквивалентный составной фототранзистор с лавинным умножением: T1 фототранзистор лавинный с β_1 , T2 усилитель транзисторный с β_2 .

Фотопреобразователь с лавинным (рис. 5) умножением собран на фотодиоде (ФД246) и двух кремниевых биполярных транзисторах п-р-п-типа КТ 312Б(В) с напряжением пробоя эмиттерного перехода от 6.63 В до 6.8 В. Фотодиод подключен к электродам эмиттера и базы первого транзистора. Электроды коллектора и базы первого транзистора соединены к электродам коллектора и базы второго транзистора. К электродам коллектора и базы первого транзистора соединены электроды коллектора и базы второго транзистора, соответственно. Электрод эмиттера первого транзистора подключен к положительной полярности блока питания, а электрод эмиттера второго транзистора подключен к отрицательной полярности источника питания.

При подсветке фотодиода интегральным излучением от вольфрамовой лампы с максимумом при $\lambda = 860$ мкм появляется фототок, который усиливается биполярными транзисторами.

Для создания рабочего режима от блока питания подается постоянное напряжение к электродам эмиттера, например, 4-7 вольт. К электроду эмиттера первого транзистора и катоду фотодиода подается положительная полярность напряжения питания, а к электроду эмиттера второго транзистора подается отрицательная полярность напряжения питания. При этом фотодиод и переход эмиттер – база первого биполярного транзистора находятся в режиме запираения, а переход база-эмиттер второго биполярного транзистора входит в режим прямого смещения. С увеличением рабочего напряжения области объемного заряда эмиттерного и коллекторного переходов первого транзистора стремятся к смыканию [10], что создает падение напряжения на переходе коллектор-база приводящее к сужению толщины его базовой области.

Полезный оптический сигнал, направленный на фотодиод генерирует в нем электронно-дырочные пары. Электроны устремляются к катоду, а дырки к аноду и к базовым областям транзисторов, приводя к снижению потенциальных барьеров прямо смещаемых переходов. Сильное электрическое поле обратного смещенного перехода эмиттер-база первого транзистора захватывает электроны и размножает за счет лавинного процесса, и перебрасывает их (в нашем случае) в эмиттер, кратно увеличивая рабочий ток.

4. Заключение

Таким образом, на основе кремниевой биполярной транзисторной *n-p-n*- структуры и фотодиода создан фотопреобразователь с лавинным умножением с fotocувствительностью в пятнадцать, двадцать раз превышающей fotocувствительность фотодиода. Величина fotocувствительности увеличивается как с повышением интенсивности излучения, так и рабочего напряжения.

Экспериментально показано, что за счет выбора фотодиода с напряжением пробоя большим, чем у эмиттерного перехода транзистора и благодаря тонкой базы обеспечивающей лавинный режим пробоя запираемого *p-n*-перехода, генерируемые в фотодиоде электронно-дырочные пары усиливаются, обеспечивая работу фотопреобразователя в режиме пробоя.

Испытания фотопреобразователя с лавинным умножением были проведены на примере использования в качестве фотодиода арсенидгаллиевого солнечного элемента, кремниевое и германиевое фотодиодов и фототранзисторов.

Список литературы

1. Phototransistor Tutorial. http://www.radio-electronics.com/info/data/semicond/phototransistor/photo_transistor.php
2. Фотоприемники с внутренним усилением. <http://rudocs.exdat.com/docs/index-529755.html?page=5>
3. Дроботенко А.В., Никулин С.Ю., Томашев В.Г., Лимонов В.А. Устройство включения лавинного фотодиода в приемнике оптического излучения. (Патент РФ № 2248670).
4. Дроботенко А.В., Никулин С.Ю., Томашев В.Г., Лимонов В.А. Устройство включения лавинного фотодиода в приемнике оптического излучения. Патент РФ № 2248670. 2005.
5. Агабекова З.Е., Арипов Х.К., Бустанов Х.Х., Касимов С.С., Насирходжаев Ф.Р., Обьедков Е.В. Фотопреобразователь с усилением. UZ IAP 03365, 2015.
6. <http://www.skilldiagram.com/g12-16.html> Глава 2 транзисторы, 2.16. Составной транзистор (схема Дарлингтона).
7. Патент РУз «Фотопреобразователь с лавинным умножением» № IAP 06181, 2020.
8. <https://stroj.spb.ru/proektirovanie/perevod-lyuksov-v-lyumeny/> (27.03.2017). Андрей Дроздов. Перевод люксов в люмены.
9. Каримов А.В., Ёдгорова Д.М., Абдулхаев О.А. Явление памяти в двухбарьерной $n^{++} pnn^{+}$ -структуре, Физическая инженерия поверхности. 2014, 12, 3, 357-358.
10. Karimov A.V. "Three-barrier photodiode structure". 15-International Workshop on Challenges in Predictive Process simulation Prague, Czech Republic, 13-17 October 2002. pp.71-72.

РАДИАЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА

И. Хромушин, Т. Аксенова

Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан
Алматы, 050032, Казахстан, e-mail: info@inp.kz

Аннотация

Изучено влияние облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ на структуру новых протонных проводников на основе скандата лантана ($La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95}$, $La_{0.9}Ca_{0.1}ScO_{2.95}$ и $La_{0.9}ScO_{2.85}$). Формирование кислородных вакансий в решетке осуществлялось посредством акцепторного допирования и созданием дефицита по одному из катионов. Облучение ионами аргона до флюенса 10^{17} ион/см² выполнено на ускорителе ДЦ-60 (г. Нур-Султан). Обнаружено укрупнение зерен на облученной поверхности. По данным термодесорбционной спектроскопии и термогравиметрического анализа сделан вывод, что облучение способствует интеркаляции протонов в решетку скандата лантана с дефицитом по лантану, но подавляет интеркаляцию в образцы, допированные кальцием. Определены температурные диапазоны процессов десорбции аргона из этих материалов, обусловленные распадом Ar-V комплексов.

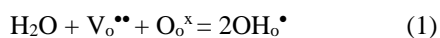
Ключевые слова: водородная энергетика, протонная проводимость, скандат лантана, радиационное модифицирование

1. Введение

Твердооксидные ионные проводники являются перспективными материалами для использования в качестве твердых электролитов топливных ячеек, в которых имеет место прямое преобразование энергии электрохимического окисления водорода в электрическую энергию [1, 2]. Перспективность этих устройств обусловлена экологичностью получения электроэнергии, высоким коэффициентом полезного действия, а также неограниченными запасами водорода на земле.

При температурах ниже 500°C предпочтительны твердые электролиты с протонной проводимостью, поскольку водород достаточно подвижен в этих материалах при температурах выше 250°C.

Наиболее изученными в настоящее время следует считать протонные проводники типа $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$, в которых четырехвалентный элемент В частично замещается трехвалентным редкоземельным элементом. При этом в них образуются кислородные вакансии $V_o^{\bullet\bullet}$ с эффективным зарядом +2. Такие материалы хорошо интеркалируют воду в соответствии со следующей квазихимической реакцией, записанной в нотации Крегера-Винка [3]:



В последние годы активно рассматривается возможность реализовать протонную проводимость в эквимоллярных соединениях $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$, также имеющих структуру перовскита. К таким соединениям относится, например, скандат лантана $LaScO_3$. В случае $LaScO_3$ кислородные вакансии формируются, как посредством акцепторного допирования, так и посредством создания дефицита по одному из катионов. Последний способ создания кислородных вакансий эффективнее, чем акцепторное допирование, поскольку каждой вакансии трехвалентного катиона будет соответствовать $1.5V_o^{\bullet\bullet}$, тогда как при замещении Me^{3+} двухвалентным катионом появляется только $0.5V_o^{\bullet\bullet}$ [4].

В настоящее время данные соединения активно исследуются с целью повышения их проводимости и улучшения стабильности. Как правило, синтезируются новые составы, варьируются катионы и допанты и т.д. В данной работе проведены исследования влияния радиационного модифицирования на структуру и состояние протонов в скандате лантана.

2. Результаты и обсуждение

Объектами исследования были выбраны керамические образцы скандата лантана следующих составов: $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95}$, $La_{0.9}Ca_{0.1}ScO_{2.95}$ и $La_{0.9}ScO_{2.85}$. Образцы были облучены ионами аргона с энергией 100 кэВ на ускорителе ДЦ-60, г. Нур-Султан. Образцы облучали поочередно с двух сторон до флюенса $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² с каждой стороны. В процессе облучения температура не превышала 100°C. Исследования выполнены с использованием методов элементного анализа, сканирующей

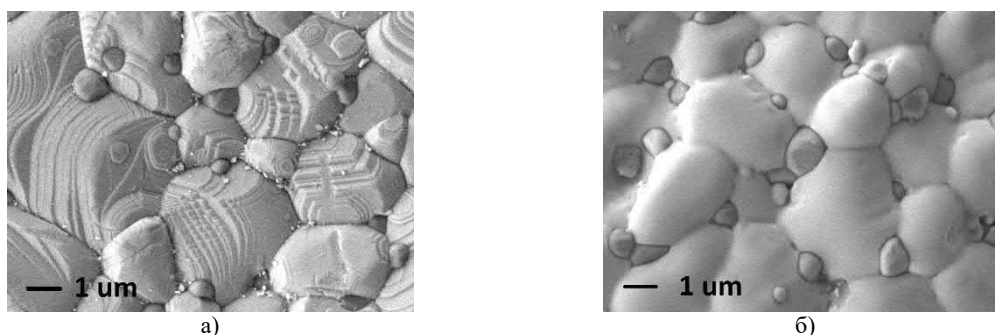
электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), термодесорбционной спектроскопии (ТДС), дифференциального термического анализа (ДТА).

С помощью программы SRIM-2013 [5] выполнены расчеты пробегов и повреждаемости для образцов скандата лантана всех указанных выше составов при облучении ионами аргона. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – результаты расчета пробегов и повреждаемости по программе SRIM-2013

Состав	Энергия ионов Ar, кэВ]	Пробег, [мкм]	Вакансий/Ион
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$	100	707 Å	798
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$	100	703 Å	800
$\text{La}_{0.9}\text{ScO}_{2.85}$	100	726 Å	796

На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности исходного и облученного ионами аргона образца $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$. Видно, что поверхность необлученного образца состоит из довольно крупных зерен, а облучение «сглаживает» зерна.



а) - необлученный; б)- облученный ионами Ar

Рисунок 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности образцов $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$ (увеличение $\times 10\,000$)

Методом АСМ исследован рельеф поверхности образцов скандата лантана, при этом сканировали участки поверхности размером 20×20 мкм. По данным АСМ поверхность скандата лантана, допированного как Sr, так и Ca, характеризуется наличием крупных овальных гранул вперемешку с локальными участками, состоящими из мелких зерен (рисунок 2). Облучение ионами аргона способствует сглаживанию рельефа допированных образцов.



Рисунок 2. АСМ снимки образцов $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{ScO}_{2.85}$: а) - необлученный; б)- облученный ионами Ar

На дефицитных образцах скандата лантана гранулярная структура не обнаружена ни методом СЭМ, ни АСМ. При этом на необлученной керамике методом АСМ выявлены мелкие зерна, выстроенные в цепочки. После облучения таких образцов ионами аргона на снимках СЭМ просматривается гранулярная структура с большим разбросом по размерам гранул, а на АСМ снимках наблюдается «разупорядочение» цепочек и укрупнение зерен (рисунок 3).

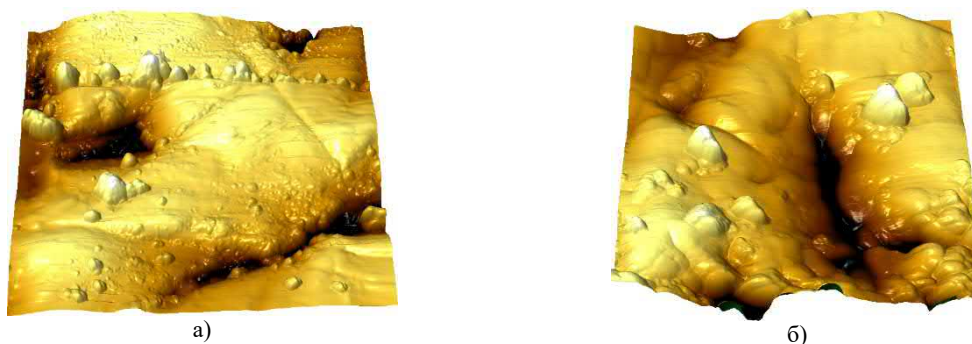


Рисунок 3. АСМ снимки образцов $La_{0.9}ScO_{2.85}$: а) - необлученный; б) - облученный ионами Ar

Исследования элементного состава необлученных и облученных ионами аргона образцов скандата лантана показали, что на необлученных образцах наблюдается равномерное распределение элементов по поверхности, соответствующее заданной стехиометрии. В случае облучения скандата лантана, допированного Са, наблюдаются локальные участки с повышенным содержанием Са, тогда как в случае Sr распределение остается равномерным.

Одной из основных задач при исследовании новых протонных проводников является оценка их способности интеркалировать протоны. Внедрение протонов в решетку оксида происходит в процессе растворения воды согласно уравнению (1). При нагреве таких образцов в вакууме в ходе термодесорбционного эксперимента процессы в уравнении (1) идут справа налево, и в спектрах термодесорбции наблюдается выход воды.

Были изучены процессы термодесорбции газов из образцов скандата лантана, выдержанных длительное время при комнатной температуре, необлученных и облученных ионами аргона. Эксперименты выполнены на установке для исследования процессов газовой выделении из твердых тел, детально описанной в работе [6]. Основные параметры установки: рабочий вакуум 10^{-8} мм.рт.ст., возможность одновременной регистрации до 6 масс, скорость нагрева образцов 42 К/мин. В ходе эксперимента регистрировали выход молекул воды, диоксида углерода, кислорода, водорода и аргона из образцов скандата лантана трех составов, указанных выше.

Показано, что на образцах, допированных Са и Sr, имеет место незначительный выход H_2O и CO_2 . При этом количество десорбированной воды зависит от степени допирования и увеличивается с ростом концентрации допанта x . Установлено также, что количество десорбированной H_2O при допировании $LaScO_3$ стронцием выше, чем при допировании Са при одинаковых x . В то же время температура максимума скорости десорбции при допировании Са выше, чем при допировании Sr.

На образцах скандата лантана с дефицитом по La (10%) выхода воды не наблюдали. Предполагается, что отклонение от стехиометрии в подрешетке La сопровождается необратимыми структурными изменениями, что приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий. Кроме того, существенную роль в снижении концентрации растворенных протонов в подобных образцах, вероятно, играет сильное взаимодействие между заряженными дефектами при дефиците катиона лантана выше некоторого значения. Действительно, отрицательно заряженные вакансии лантана $La_{La}^{''}$ способны связывать кислородные вакансии $V_O^{••}$ в комплексы типа $(La_{La}^{''} - V_O^{••})'$ и блокировать их участие в процессе растворения воды. Подтверждением данного вывода является тот факт, что количество воды, выходящей из $La_{0.97}ScO_{3-\delta}$, оказалось больше, чем из образцов $La_{0.95}ScO_{3-\delta}$ и $La_{0.9}ScO_{3-\delta}$.

Облучение скандата лантана ионами аргона существенно повлияло на концентрацию интеркалированных протонов, что проявилось в спектрах термодесорбции облученных образцов. Так, установлено, что на облученных образцах состава $La_{0.9}Ca_{0.1}ScO_{2.95}$ отсутствует выход воды. В то же время на образцах скандата лантана с дефицитом по лантану, напротив, после облучения ионами аргона наблюдали выход воды (рисунок 4).

Одним из преимуществ скандата лантана при выборе материала электролита отмечалась его высокая химическая стойкость по отношению к диоксиду углерода. Как видно, в отличие от известного церата бария, в состав $LaScO_3$ не входит щелочноземельный элемент, который, как правило, и обуславливает активное взаимодействие материала с CO_2 . Как показали наши исследования, если не использовать в качестве катиона -допанта ЩЗМ, то химическая активность скандата лантана в отношении CO_2 остается низкой.

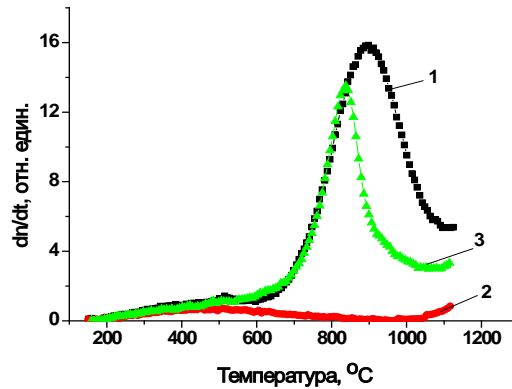


Рисунок 4. Спектры выхода воды из образцов $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{2,95}$, $La_{0,9}Ca_{0,1}ScO_{2,95}$, и $La_{0,9}ScO_{3-\delta}$ после облучения ионами аргона. 1 - $La_{0,9}ScO_{2,85}$, 2 - $La_{0,9}Ca_{0,1}ScO_{2,95}$, 3 - $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{2,95}$

На рисунке 5 представлены термодесорбционные спектры диоксида углерода из необлученных и облученных ионами аргона образцов рассмотренных составов. Видно, что на дефицитном необлученном образце наблюдается максимальный выход CO_2 в диапазоне температур 200-500°C, тогда как на допированном скандате лантана CO_2 десорбируется в меньшем количестве и при более высоких температурах. Облучение образцов скандата лантана ионами аргона приводит к увеличению количества десорбированного CO_2 при низких температурах (200-500°C) на допированных образцах, что может свидетельствовать об образовании активных центров на поверхности керамики. На дефицитном скандате лантана трансформируется высокотемпературный участок спектра, но при этом общее количество десорбированного CO_2 уменьшается по сравнению с необлученным образцом.

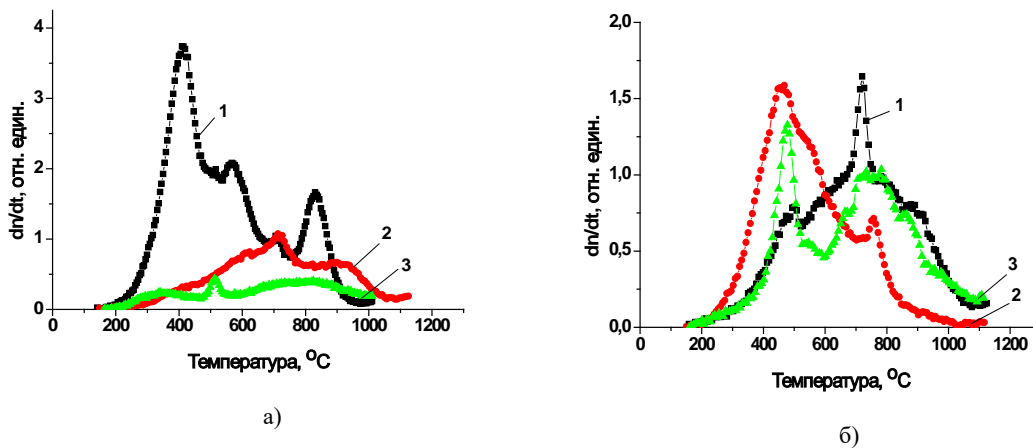


Рисунок 5. Спектры выхода диоксида углерода из необлученных (а) и облученных (б) образцов скандата лантана. 1 - $La_{0,9}ScO_{2,85}$, 2 - $La_{0,9}Ca_{0,1}ScO_{2,95}$, 3 - $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{2,95}$

В спектрах термодесорбции облученных образцов скандата лантана всех изученных составов обнаружен также выход аргона. Как известно, инертные газы плохо растворяются в материалах, но при этом они могут образовывать комплексы «вакансия-инертный газ», которые при повышении температуры в вакууме распадаются, и аргон десорбируется. Выявлены существенные различия в характере спектров выхода аргона из образцов скандата разного состава (рисунок 6). Максимальный выход аргона наблюдается на образцах $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{2,95}$, причем спектр выхода аргона имеет ступенчатый характер, что свидетельствует об энергетической неоднородности и высокой температурной стабильности образовавшихся при облучении комплексов.

Количество десорбированного аргона из образцов $La_{0,9}Ca_{0,1}ScO_{2,95}$ и $La_{0,9}ScO_{2,85}$ значительно меньше, чем в случае допирования стронцием, и характеризуется меньшей температурной стабильностью.

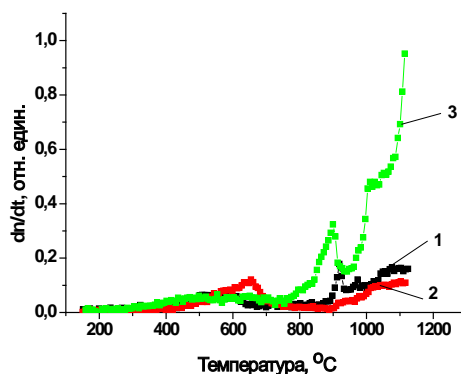


Рисунок 6. Спектры выхода аргона из образцов разного состава, облученных аргоном (нормировка на массу). 1 - $La_{0.9}ScO_{2.85}$, 2 - $La_{0.9}Ca_{0.1}ScO_{2.95}$, 3 - $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95}$

Результаты термодесорбционных исследований подтверждаются данными термогравиметрических экспериментов, выполненных на термоанализаторе EXSTAR 6000. В качестве продувочного газа использовали азот высокой чистоты, который получали посредством газификации жидкого азота. Расход продувочного газа и скорость нагрева образцов составляли 100 мл/мин и 20°C/мин, соответственно. Исследования были проведены на облученных образцах следующих составов – $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95}$, $La_{0.9}Ca_{0.1}ScO_{2.95}$ и $La_{0.9}ScO_{2.85}$ – в режиме «up-down». На рисунке 7 представлены данные термогравиметрии образцов $La_{0.9}Ca_{0.1}ScO_{2.95}$ и $La_{0.9}ScO_{2.85}$.

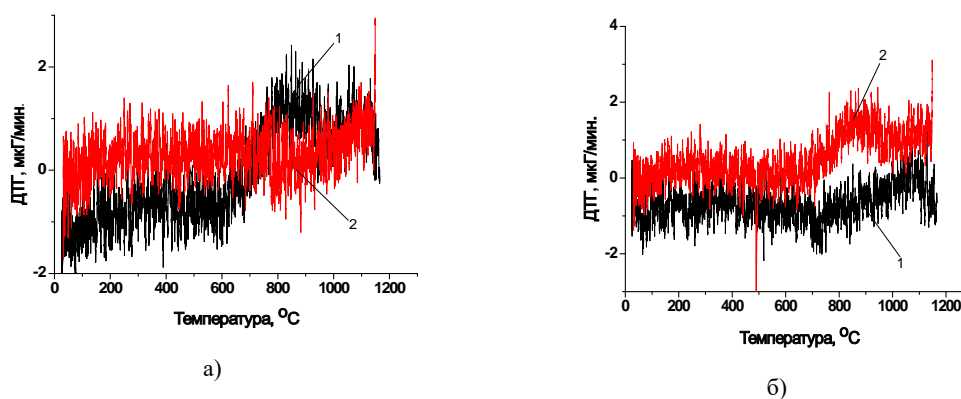


Рисунок 7. Данные термогравиметрии образцов $La_{0.9}Ca_{0.1}ScO_{2.95}$ (а) и $La_{0.9}ScO_{2.85}$ (б). 1 – необлученный; 2 – облученный.

В ходе ТГ исследований необлученных допированных скандатов лантана наблюдали уменьшение массы образцов в диапазоне температур 600-1000°C. На образцах $La_{0.9}Ca_{0.1}ScO_{2.95}$, облученного ионами аргона, уменьшения массы образца не наблюдали, как если бы интеркалированные протоны были «выбиты» из образца в процессе облучения. В случае скандата лантана, допированного стронцием (10%), наблюдали сложную картину: потеря массы протекает в несколько стадий – низкотемпературная стадия (~ 240°C) и высокотемпературные стадии (~ 795 и > 1080°C). Что касается образцов скандата лантана с дефицитом по лантану, то на необлученном образце потерю массы не наблюдали, тогда как после облучения $La_{0.9}ScO_{2.85}$ ионами аргона наблюдали изменение массы керамики (рисунок 7, б). Предполагается, что облучение облегчило условия для интеркаляции протонов, тогда как на необлученной керамике основным препятствием для растворения протонов в образцах с высоким дефицитом по катиону является сильное взаимодействие заряженных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК (грант AP05130148).

Список литературы

1. Iwahara, H., Uchida, H., Tanaka, S., 1986. High temperature proton conducting solids oxide fuel cells using various fuels. J. Appl. Electrochem. 16, 663-668.
2. Pal'guev, S.F., 1998. High-temperature proton solid electrolytes, UrB RAS.

3. Kroger, F.A., 1964. The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland.
4. Stroeva, A.Yu., Gorelov, V.P., Kuzmin, A.V., Vykhodets, T.E., Kurennykh, T.E., 2011. Effect of scandium sub-lattice defectiveness on the ion and hole transition in the proton-conducting LaScO₃ based oxides. *Electrochemistry*. 47, 1-12.
5. Ziegler, J.F., 2013. Particle Interactions With Matter. <http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm>
6. Aksenova, T.I., Khromushin, I.V, Zhotabaev, Zh.R., Bukenov, K.D., Berdauletov, A.K, Medvedeva, Z.V., 2003. Thermodesorption study of barium and strontium cerates. *Solid State Ionics*. 162-163, 31-36.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ (ХСП) ПЛЕНОК

З.Т. Азаматов¹, Н.Н. Базарбаев¹, М.Р. Бекчанова¹, Т.З. Азаматов², А.Б. Бахромов³

¹НИИ ФП и МЭ НУУЗ

Ташкент, 100074, Узбекистан, e-mail: zakir.azamatov@mail.ru; bekjanovamira@gmail.com

²ООО НПЦ «Мельма»

Ташкент, 1000020, Узбекистан.

³Национальный университет Узбекистана

Ташкент, 100074, Узбекистан, e-mail: abrorbahromov@gmail.com

Аннотация

Рассматриваются возможности использования халькогенидных стеклообразных полупроводниковых пленок для записи голографической информации. Приведены схемы и результаты исследования дифракционной эффективности в зависимости от времени экспозиции и голографических характеристик халькогенидных стеклообразных полупроводниковых (ХСП) пленок под влиянием γ -облучения. Установлено, что в интервале доз облучения (Рентген, Р) оптические свойства ХСП пленок и дифракционные эффективности записанных голограмм не меняются. Также доказано, что срок хранения записанных голограмм при определенных условиях составляет 10 лет и более.

Ключевые слова: ХСП-халькогенидные стеклообразные пленки, ТПВ-тонкопленочные волноводы, голография, цифровой голография, интерферометрия, дифракционная эффективность, голограмм.

Введение

Одним из самых важных элементов голографической схемы является регистрирующая среда, требования к которой в реальных устройствах могут изменяться в весьма широких пределах по чувствительности, разрешающей способности, времени хранения информации, времени записи, дифракционной эффективности и другим параметрам голограмм. Свойство обратимости (реверсивность) определяет возможность оперативного стирания записанной голограммы и записи новой. Необратимые регистрирующие материалы пригодны для использования только в постоянных запоминающих устройствах. К числу реверсивных сред относятся магнито-оптические пленки, термопластические и фотохромные материалы, электрооптические кристаллы, халькогенидные стеклообразные полупроводники [1, 3, 4, 5]. Большой интерес представляют материалы с объемными изменениями оптических свойств, особенно показателя преломления, что позволяет осуществить хранение информации в трехмерных матрицах наложенных объемных голограмм с высокой дифракционной эффективностью.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), содержащие один или несколько халькогенов (S, Se, Te), являются перспективными регистрирующими материалами при передаче и обработке информации голографическими методами. Первые же исследования свойств ХСП показали, что они обладают высокой разрешающей способностью, реверсивностью записи и не нуждаются в каких-либо процессах проявления или фиксации т.е. имеют свойства весьма ценные для использования в голографии и устройствах оптической обработки информации и, в частности, оптических процессорах, устройствах голографической памяти и устройствах ввода и вывода информации [6]. С другой стороны, высокий показатель преломления большинства ХСП позволяет использовать их в качестве тонкопленочных волноводов (ТПВ) в ближней ИК и видимой областях спектра, в частности, на основе объемных фазовых решеток. Такое уникальное сочетание волноводных свойств с возможностью записи голографические решеток и других фазовых неоднородностей в объеме ТПВ делают пленки ХСП перспективными материалами для разработки на их основе решетчатых отражательных фильтров, направленных ответвителей, преобразователей поверхностных волн. С этой целью исследование ХСП пленок для записи голографических и радиационных характеристики для систем хранения информации и обработки информации представляет актуальный интерес [2].

Для определения дифракционной эффективности голограмм, записанных на образцах $As_{40}Se_{60}$ была использована оптическая установка, схема которой представлена на рис. 1.

Записанные голограммы представляли собой интерференцию двух плоских пучков. Угол сходимости $\cong 30^\circ$. Источником излучения служил He-Ne лазер ЛГ-38.

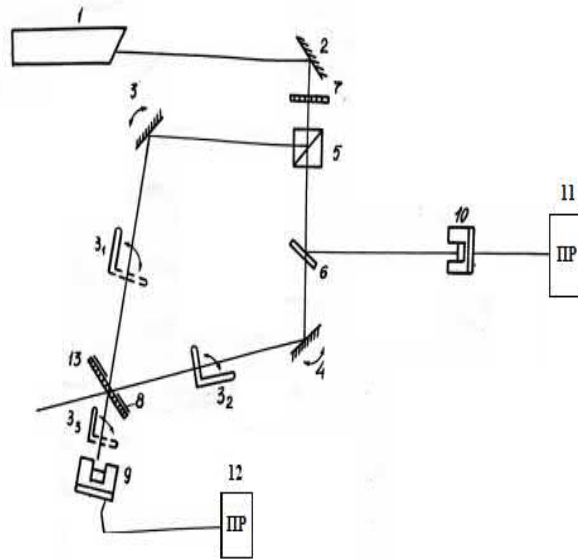


Рис.1. Экспериментальная схема исследования голографических характеристик материалов. 1-лазер ЛГ-38; 2,3,4-плоские зеркала; 5-кубическая призма; 6-полупрозрачная пластина; 7,8- диафрагмы-маска; 3₁, 3₂, 3₃-затворы; 9,10-фотодатчики; 11,12-регистрирующие приборы; 13- регистрирующие материал.

Луч лазера (рис.1) (1) делится на кубической призме (5) на два пучка, которые затем сводятся на поверхности образца (13). Полученная таким путем голограмма представляет собой дифракционную решетку, частота штрихов которой зависит от параметров установки и может регулироваться. Для нашего случая $\nu = 1000 \frac{\text{штр}}{\text{мм}}$.

Для получения максимального контраста полос введен фильтр (9), выравнивающий пучки по интенсивности. Маска (8) служит для уменьшения ошибок, связанных с неоднородностью лазерного пучка и неточностью юстировки. Фотодатчики (12,13) и связанные с ними регистрирующий приборы (11,12) служат для измерения дифракционной эффективности η , коэффициента прозрачности образца T и энергетических характеристик записи. Регистрирующий прибор отградуирован с учетом диафрагмирующего влияния маски (8). Установка работает в трех режимах: 1. Режим записи голограммы: затворы Z_1 и Z_2 открыты, затвор Z_3 закрыт. 2. Режим измерения дифракционной эффективности η : затвор Z_1 закрыт, затворы Z_3 и Z_2 открыты. 3. Режим измерения коэффициента прозрачности образца: затворы Z_1 и Z_3 открыты, затвор Z_2 закрыт. В режимах измерения вводился ослабляющий в 20 раз фильтр 7.

Таким образом, на пленках ХСП были записаны элементарные голограммы (дифракционные решетки) Френеля и в процессе записи производились измерения их дифракционной эффективности (η) [7]. Дифракционная эффективность оценивалась по отношению мощности излучения опорного луча, дифрагированного в 1-й порядок при восстановлении голограмм, к мощности излучения самого опорного луча.

Коэффициент пропускания исходных образцов и подложек измерялись до записи голограмм с использованием зондирующего пучка двадцатикратно – ослабленного светофильтром. Материалы системы As-Se в виде тонких пленок, нанесенных методом вакуумного напыления на стеклянные подложки различных марок и сапфир, подвергались γ -облучению различных доз ($10^3 - 10^9$ Р) [2]. Для облучения образцы помещались в алюминиевую капсулу после чего вводились в активную зону соответствующего канала облучения γ - установки CO^{60} (в этом случае 83 Р/с и 1100 Р/с).

Диапазон доз облучения был выбран на основании предварительного эксперимента, показавшего влияние γ -лучей на подложки различных марок стекла и сапфира. После облучения исследованные образцы исследовались на сохраняемость голограмм и запись новых, а затем в течение одной недели после облучения ежедневно проводились измерения дифракционной эффективности и коэффициента пропускания образцов. Результаты эксперимента приведены на рис.2. Показано, что влияние γ -облучения на дифракционную эффективность записанных голограмм в значительной степени обусловлено ходом кривой пропускания. Также на рис. 2 показаны зависимости пропускания как для образцов с подложками, так и для самих пленок, а также дифракционной эффективности голограмм от дозы облучения.

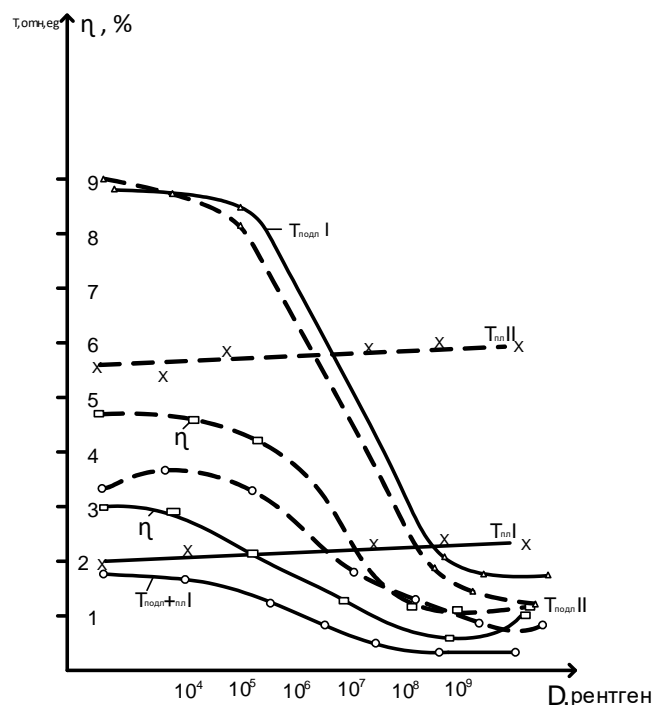


Рис.2. дозовые зависимости пропускания и дифракционной эффективности для образцов пленок As_7Se_3 (пунктирная линия) и $As_{60}Se_{40}$ (сплошная линия): $T_{подл I, II}$ - пропускание подложки; $T_{подл+пл I, II}$ - пропускание подложки ХСП; $T_{пл I, II}$ - пропускание пленки ХСП; η - зависимость дифракционной эффективности от дозы.

Аналогичные результаты были получены голограмм, записанных на предварительно облученном образце. Значения отношения дифракционной эффективности к пропусканию имели разброс, обусловленный погрешностью эксперимента, тем не менее заметная с коррелированность этих данных позволила предположить, что –облучение не приводит к какому-либо изменению в материале ХСП, которое влияет на свойства записанных голограмм. Изменения голографических характеристик образцов, по-видимому, зависит от степени влияния –облучения на материал подложек до доз 10^9 Р может изменяться в 4-8 раз. Таким образом, дифракционная эффективность записанных голограмм пленок ХСП под воздействием γ -облучения, в диапазоне 10^3 – 10^9 Р практически не изменяются.

Список литературы

1. Азаматов З.Т., Кадырова Д.Р., Садыкова Ш.З., Минаев В.С., Михалев Н.И., Попов А.И. Изв. АН УЗССР. 1982. 3, 66-68.
2. Азаматов З.Т., Бекчанова М.Р., Азаматов Т.З. Влияния -облучения на голографические характеристики халькогенидных стеклообразных полупроводниковых (ХСП) пленок. Физика полупроводников и микроэлектроника. 2019, 2, 02, 65-69.
3. Азаматов З.Т., Минаев В.С., Михалев Н.И. Влияния тепловой предистории и состава на фотостимулированные превращения в пленках системы As-Se. Сб. «Аморфные и стеклообразные полупроводники в пленках системы As-Se». Калининград. 1982.
4. Одулов С.Г., Соскин М.С. Физические процессы записи и свойства объемных фазовых голограмм в кристаллах. Материалы у Всесоюзной школы по голографии. 535-556.
5. Акаев А.А., Майоров С.А. Оптические методы обработки информации. М.: Высшая школа. 1988. 237с.
6. Азаматов З.Т., Арсеньев П.А., Багдасаров и др. Дефекты в материалах квантовой электроники. Ташкент: ФАН. 1991, 260 с.
7. Доморяд И.А., Текучева И.А. Гамма –индуцированное изменение механических и оптических свойств некоторых ХСП. Физические явления в некристаллических полупроводниках. Материалы конференции «Некристаллические полупроводники -89». Ужгород, сентябрь 1989 г. 138-140.

ЭЛЕКТРО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ZnSe(0.2%Te)/ZnO И НАНОГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn ПОСЛЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Д.Б. Элмуротова¹, Э.М. Ибрагимова², С.З. Турдиева³, А.Б. Элмуротова⁴

¹Ташкентский государственный технический университет

Ташкент, 100095, Узбекистан, e-mail: dilnoza@inp.uz, dilnoza_elmurodova@mail.ru

² Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан

Ташкент, пос. Улугбек, 100214, Узбекистан

³Каршинский инженерно-экономический институт

Карши, 180100, Узбекистан

⁴«Кашкадаре пармалаи ишлари» ОАО

Карши, 180100, Узбекистан

Аннотация

Исследовано возможность образование радиационно-индуцированных резонансных уровней: Γ_{6v} -5.76 эВ, $L_{1,3v}$ -4.85 эВ, Zn_i -3.34 эВ и X -2.72 эВ с концентрации фотоэлектронов до $N_e=5.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; фотополупроводниковой структуры после реакторного гамма облучения в наногетероструктурах ZnSe(0.2% Te)/ZnO. В НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn образовалось светоизлучающая полупроводниковая структура, где гамма реактора привело к росту запирающего барьера ВАХ и интенсивности электролюминесценции на 2-раза при $\lambda_{\text{мак}}=600 \text{ нм}$. Облучения быстрыми нейтронами этих структур привело к росту удельного сопротивление и к разрушению фото-полупроводниковоу структуру, за счет формирование радиационных дефектов.

Ключевые слова: Наногетероструктура, нагетеропереход, фотовольтамперная характеристика, резонансный уровень, электролюминесценция.

Известно, что кристаллы ZnSe с величиной $\rho > 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ применяются в качестве оптических элементов ИК-лазерной технике [1], а с $\rho < 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ в качестве люминофоров и подложек для получения n - p -переходов, фото- или светодиодов [2]. Также известно, что кристаллы ZnSe(Te) с люминесценцией $\lambda_{\text{мак}} = 590\text{--}640 \text{ нм}$ и высокой радиационной стабильностью применяются в томографии в детекторах нового типа «сцинтиллятор-фотодиод», в качестве датчиков ионизирующих излучений [3]. Термообработка (ТО) кристаллов в среде Zn, образует 3-комплекса - $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ и $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ центров излучательной рекомбинации в полосах λ -600-620-635 нм, формирует нелинейную ВАХ типа варисторов, снижает удельную сопротивление ($\rho \approx 6.3 \cdot 10^2\text{--}1.3 \cdot 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), при этом растет концентрация свободных электронов до $10^{17}\text{--}10^{19} \text{ см}^{-3}$ [4]. Из [5] известно, что при увеличении прямого смещения рекомбинационный ток в ГП p -ZnTe- n -ZnSe сменяется туннельным, а полный ток будет ограничиваться менее вероятным процессом. Поскольку потенциальный барьер со стороны ZnSe намного ниже, чем со стороны ZnTe, то надбарьерный ток в основном электронный и может реализоваться и при прямом и при обратном смещении. Туннельно-генерационный ток при низких напряжениях определяется менее вероятным процессом генерации и областью пространственного заряда. При больших обратных смещениях наблюдается резкое увеличение тока вследствие процессов ударной ионизации.

Ранее было показано, что наногетероструктур НГС ZnSe(Te)/ZnO:O и наногетеропереход НГП ZnSe(Te)/ZnO:O.Zn имеют нанокристалитов ZnO приповерхностном слое ZnSe [6].

Однако не были изучено воздействие реакторного излучения на образование возможных фотоэлектроактивных центров и глубоких уровней, возможность создания наногетеропереходов ZnO/ZnSe(Te):O,Zn с яркой светоизлучающей структурой.

Целью исследования является изучение фотоэлектрических характеристик, заселенность уровней электронной структуры по оптическому поглощению и электролюминесценцию НГС ZnSe(0.2% Te)/ZnO и НГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn до и после реакторного облучения.

Объектом исследования являются сцинтилляторные кристаллы ZnSe(Te), выращенные в НИИ Монокристалл, Харьков. Для создания n - p -перехода кристаллы были термообработанны (ТО) в парах цинка чтобы образовались устойчивые ассоциатов $V_{Zn}Te_{Se}Zn_i$ [2, 3]

Методы исследования. Измерения спектров оптической плотности (ОП) проводили на спектральном приборе СФ-56А (ЛОМО), при $\lambda = 190\text{--}1100 \text{ нм}$. В таблице 1 представлены ОП (D) в

максимумах полос поглощения и энергии переходов. Концентрацию оптических центров N (см^{-3}), ответственных за полосу поглощения, вычисляли по формуле Смакулы:

$$N = 1.28 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{K_m H}{f}$$

Фото-вольт амперные характеристики (ВАХ) - измерялись двух контактным методом на стандартных приборах. На боковые грани образцов наносили омические индиевые контакты. Изучались зависимости темнового и фототока (при освещении лампой накаливания) от приложенного внешнего напряжения, обеих полярностей при 300 К. В таблице 2 приведены электрооптические характеристики НГС и НГП до и после реакторного облучения.

Спектральные характеристики ЭЛ таких структур измерялись на спектральном приборе монохроматоре SPM-2 в интервале 200-900 нм при 300 К. При меньших напряжениях структура практически не люминесцировалась. Определялось пороговое напряжение (начало появления ЭЛ) и рабочее напряжение, где ЭЛ устойчивая.

НГС и НГП облучались в активной зоне ядерного реактора ВВР-СМ (10 МВ): потоком γ -излучения от изотопа ^{17}O с энергиями до 7 МэВ в тепловой колонне флюенсом $6.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и быстрыми нейтронами интегральным потоком (флюенсом) 10^{16} см^{-2} . При этих доз ожидалось образованием электрон-позитронных пар, комптоновских электронов, пары Френкеля.

Фото-ВАХ: Было измерено сопротивление в темноте R_T и при освещении лампой накаливания R_C , рассчитано электрическое удельное сопротивление (ρ) НГС ZnSe(0.2% Te)/ZnO до и после ТО в парах Zn, а также после реакторных облучения. Из табл. 1 видно, что исходная НГС ZnSe(0.2% Te)/ZnO имела высокие значения $\rho \approx 6 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и поляризацию (+R/-R), которое снижается на 1-порядок ρ на свету. Реакторное гамма облучения привела к росту ρ на 1-порядок, где на свету оно снижается до 2-порядка, почти такие же результаты были получены после облучение быстрыми нейтронами. По [3] известно, что ТО в парах Zn кристаллов ZnSe ($\rho \approx 10^8 - 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$), приводит к снижению $\rho \approx 630 - 1.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. В нашем случае тоже в НГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn наблюдалось снижения $\rho \approx 4 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ т.е. до 6 порядок, а поляризацию на 0.39 раз, за счет генерации центров Zn_i и образования пар Френкеля. Реакторные гамма-лучи привели к росту ρ на 3 порядок, а облучение быстрыми нейтронами на 6 порядок.

Таблица 1. Темновое (ρ_T) и световое (ρ_C) удельное сопротивление, поляризация (+R/-R) НГС ZnSe(0.2% Te)/ZnO (А) и НГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn (В), до и после реакторных облучения

Образцы	Обл. см^{-2}	R_T , Ом	+R/-R	R_C , Ом	+R/-R	ρ_T , Ом·см	ρ_C , Ом·см
НГС - А	0	+6.2; -6.4·10 ¹⁰	0.97	+4.6; -5.9·10 ⁹	0.78	+6.3; -6.5·10 ⁹	+4.7; -6·10 ⁸
γ -реак.	$6.6 \cdot 10^{16}$	+4.5; -6.4·10 ¹¹	0.7	+6; -8.8·10 ⁹	0.53	+4.6; -6.5·10 ¹⁰	+6.1; -9·10 ⁸
бст.нейт.	10^{16}	+4.5; -4.5·10 ¹¹	1	+3.5; -5·10 ⁹	0.7	+4.6; -4.6·10 ¹⁰	+3.5; -5·10 ⁸
НГП - В	0	+5; -8.6·10 ⁴	0.58	+3; -5.2·10 ⁴	0.58	+5.1; -8.8·10 ³	+3; -5.3·10 ³
γ -реак.	$6.6 \cdot 10^{16}$	+1.5; -2.9·10 ⁷	0.52	+1.5; -2.8·10 ⁷	0.53	+1.5; -3·10 ⁶	+1.5; -2.8·10 ⁶
бст.нейт.	10^{16}	+9.2; -51·10 ¹⁰	0.18	+1.7; -4·10 ⁹	0.43	+9.4; -52·10 ⁹	+1.7; -4.1·10 ⁸

На рис. 1 (А) показаны фото-ВАХ высокоомных НГС ZnSe(0.2% Te)/ZnO до и после реакторных облучения. Видно, что исходный НГС на свету и в темноте имела линейную т.е. омическую ВАХ (кр.1, 2). Реакторное гамма облучения и быстрыми нейтронами в темноте почти не повлияли на ВАХ (кр.3, 5), когда как на свету особенно после облучение гамма реактора образовалась фото-чувствительная полупроводниковая структура, соответственно снизилась ρ_c на 2 порядка не зависимо от полярности (Рис 1. А, кр.4).

Также видно, в НГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn сформировалось ППС с фотодиодными свойствами, что связано снижением ρ на 6 порядок, за счет образования глубоких, стабильных, электрически активных центров. Облучения реакторное 7 МэВ гамма-излучением привели к увеличению запирающего барьера в темноте и на свету (кр. 3, 4), когда как влияние быстрых нейтронов разрушело эти свойства независимо от полярности (кр. 5, 6), соответственно выросла ρ до 7 порядок (рис. 1 (В) и табл. 1).

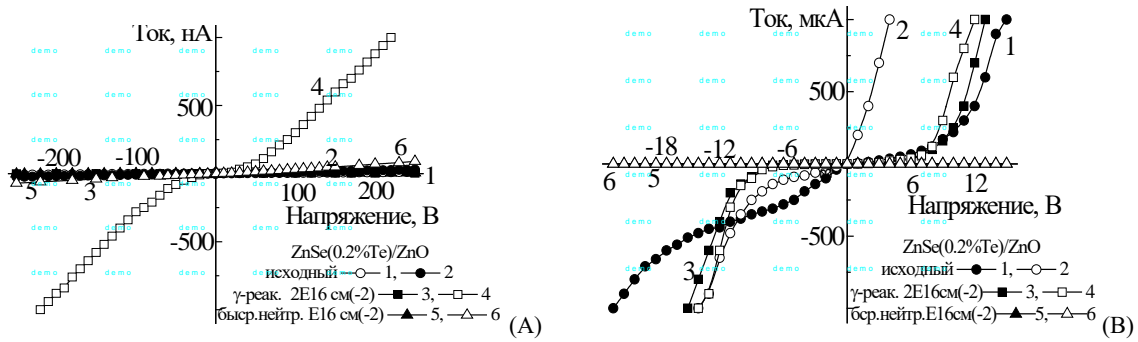


Рис. 1. Темновые (темные кружки) и фото (светлые кружки) – ВАХ HГC ZnSe(0.2%Te)/ZnO (A) и HГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn (B) до (1) и после облучения (2), (3).

Спектры ОП: На рис. 2 и табл. 2 приведены спектры ОП - $D(\lambda)$ HГC ZnSe(0.2% Te)/ZnO (A) и HГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO: Zn (B) до (кр. 1) и после реакторного гамма излучения (кр. 2) и быстрыми нейтронами (кр. 3), расчеты концентрации электронов (N_e) по формуле Смакулы.

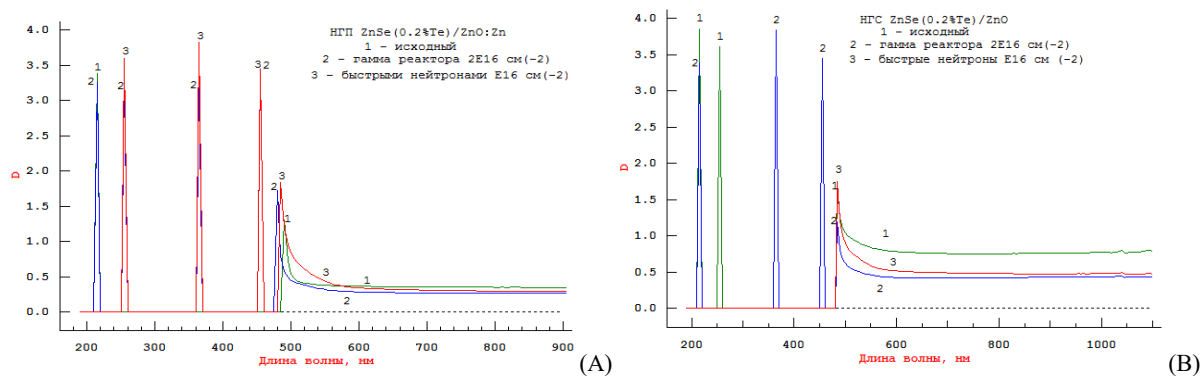


Рис. 2. Спектры ОП HГC ZnSe(0.2% Te)/ZnO (A) и HГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn (B) до (1) и после реакторного облучения (2, 3).

Все полученные кривые воспроизводимы с погрешностью по $\Delta\lambda = 1$ нм. Теоретические исследования показали [7], что в широкозонном монокристалле ZnSe с $E_g = 2.7$ эВ создаются РУ в зоне проводимости с учетом температуры в последовательности $A_{1,3c}$, Γ_{6v} , $L_{1,3}$, M_{4v} и др, где прямозонный переход находится в Γ -точке. Видно, что в HГC ZnSe(0.2%Te)/ZnO имела только одну РУ Γ_{6v} -5.76 эВ (215 нм) и $E_g = 2.52$ эВ (491 нм) с $N_e = 2.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (табл. 1), реакторное гамма облучения (кр. 2) привело к образованию четыре РУ Γ_{6v} , $L_{1,3v}$, Zn_i , O_{Se} , X за счет вклада ионов озона O^3 , это привело к росту $N_e = 5.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и E_g на 0.06 эВ, что соответствует энергии связи экситона ZnO [8]. Влияние быстрых нейтронов в HГC (кр. 3) привело к разрушению РУ Γ_{6v} , но с сохранением остальных РУ, при этом выросла E_g на 0.03 эВ и $N_e = 3.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. HГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn имел два РУ Γ_{6v} , $L_{1,3v}$ и $E_g = 2.55$ эВ, с $N_e = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (табл. 1), что свидетельствует о формировании фото-ППС (рис. 1. В кр.1). Реакторная гамма облучения привело к разрушению $L_{1,3v}$, но при этом формировалось X -2.72 эВ, когда как влияния быстрыми нейтронами привело к разрушению всех РУ, которое соответствует с разрушением ППС. Также видно, что реакторные облучения HГП вызвали уменьшения рассеяния света делокализованными носителями в области 500-1100 нм (запрещенной зоны), что согласуется с наблюдаемым ростом ρ . Энергии РУ и суммарная концентрация фото-электронов, определенная из ОП, согласуются со значениями в [7].

Таблица 2. Энергии (эВ) и ОП (D) РУ и расчеты N_e в HГC (0.2% Te)/ZnO (A) и HГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn (B) до и после реакторного облучения

A (необлученный)	γ-реак. $6.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	бср.нейт. 10^{16} см^{-2}
Γ_{6v} -5.76 эВ, D=3.38 $N_{\Gamma_{6v}} = 2.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	Γ_{6v} -5.76 эВ-3.26 $N_{\Gamma_{6v}} = 2.23 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	
	$L_{1,3v}$ -4.85 эВ-3.3 $N_{L_{1,3v}} = 1.62 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$L_{1,3v}$ -4.85 эВ-3.6 $N_{L_{1,3v}} = 1.77 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

	Zn _i -3.39 эВ-3.23 $N_{Zn_i} = 0.64 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	Zn _i -3.39 эВ-3.83 $N_{Zn_i} = 0.76 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
	X=2.72 эВ-3.44 $N_x = 0.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	X=2.72 эВ-3.43 $N_x = 0.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
E_g -2.52 эВ-1.3 $N_{E_g} = 0.33 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	E_g -2.58 эВ-1.73 $N_{E_g} = 0.34 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	E_g -2.55 эВ-1.84 $N_{E_g} = 0.45 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
$N_e = 2.63 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$N_e = 5.23 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$N_e = 3.38 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
В (необлученный)	γ -реак. $6.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	бср.нейт. 10^{16} см^{-2}
Γ_{6v} -5.76 эВ, D=3.85 $N_{\Gamma_{6v}} = 2.45 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	Γ_{6v} -5.76 эВ-3.38 $N_{\Gamma_{6v}} = 2.32 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	
$L_{1,3v}$ -4.85 эВ-3.6 $N_{L_{1,3v}} = 1.59 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$		
	Zn _i -3.39 эВ-3.84 $N_{Zn_i} = 0.76 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	
	X=2.72 эВ-3.45 $N_x = 0.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	
E_g -2.55 эВ-1.65 $N_{E_g} = 2.02 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	E_g -2.55 эВ-1.19 $N_{E_g} = 0.53 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	E_g -2.55 эВ-1.75 $N_{E_g} = 0.64 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$
$N_e = 6.06 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$N_e = 4.01 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$N_e = 0.64 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

Спектры ЭЛ и ВЯЗ. Высокоомные НГС ZnSe(0.2% Te)/ZnO имели омическую ВАХ как показано в рис. 3 (а), и у них не было наблюено ЭЛ, а в НГП с ППС сформировались светоизлучающие свойства при обратном и прямом полярности.

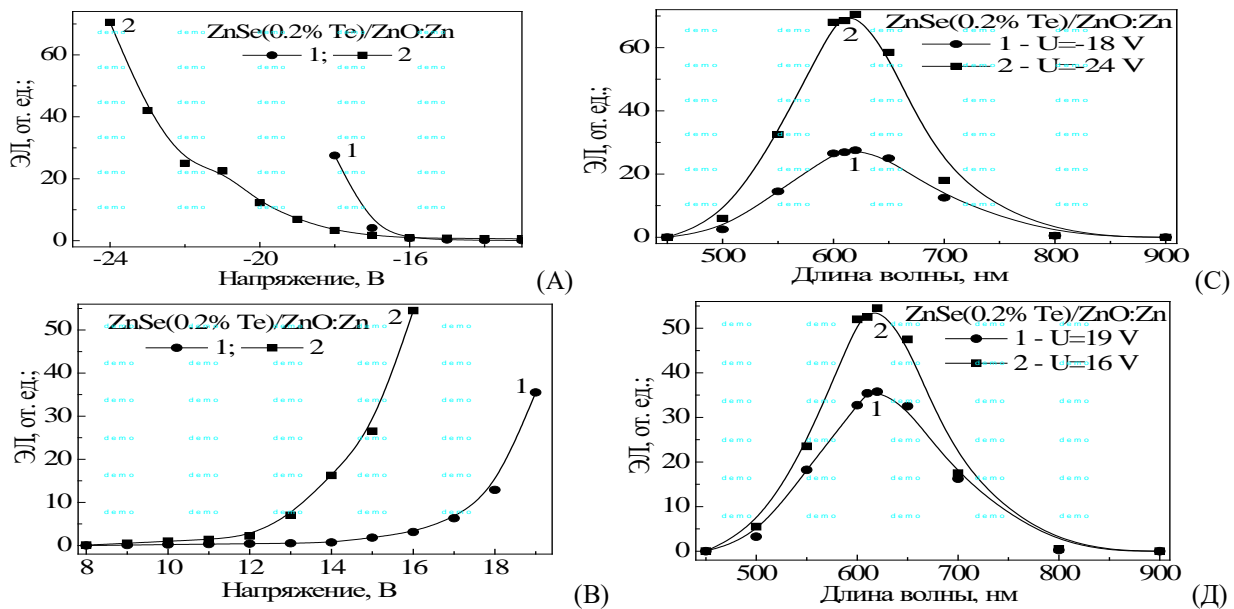


Рис. 3. ВЯЗ (А, В) и спектры ЭЛ (С, Д) НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn до (1) и после реакторного гамма облучения флюенсами (2) - $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$: при обратном и прямом полярности.

На рис. 3 представлены ВЯЗ и спектры ЭЛ НГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn до (1) и после облучения реакторного гамма излучения - 7 МэВ (2) при полном цикле полярности напряжений. Как видно при наложении $U > \pm 10 \text{ В}$ появляется ЭЛ в зависимости от полярности, при меньших напряжениях структура практически не дает люминесценцию, также показано, что интенсивность ЭЛ ($I_{\text{ЭЛ}}$) достигла 22 при ($U = -18 \text{ В}$) и $I_{\text{ЭЛ}} = 34$ при ($U = 16 \text{ В}$) рис. 3 А–Д (кр. 1), за счет формирования более высоко подвижных излучательных центров Zn_i и устойчивых ассоциаты $V_{Zn}Te_{Se}Zn_i$ в полосе ЭЛ $\lambda_{\text{max}} \approx 600 \text{ нм}$. В целом спектр излучения НГП зависит от величины и знака возбуждающего напряжения. ВЯЗ ЭЛ и гистерезис полярности приложенного напряжения, в обеих полярностях носят степенной характер, а пороговое напряжение для возбуждения ЭЛ с той же интенсивностью, когда она начинает резко увеличиваться, зависело от полярности. Гистерезис проявляется при

высоких напряжениях и свидетельствует о несимметричности потенциальных барьеров [9-11]. Спектр содержит широкую полосу с $\lambda_{\max} = 600$ нм, которая очевидно не элементарная, поскольку при вариации величины и полярности возбуждающего напряжения можно различить наложение трех разных полос с максимумами около 560, 600 и 700 нм как показано на рис. 3 С и Д (кр.1). Облучение реакторными γ -потоками до $6.6 \cdot 10^{16}$ см⁻² привело к росту $I_{\text{ЭЛ}} = 68$ при ($U = -24$ В) и $I_{\text{ЭЛ}} = 51$ при ($U = 20$ В) на уровне Zn_i при снижении порогового напряжения в зависимости от полярности, за счет накопления вклада ионов O^- и O_3^- . Облучение быстрыми нейтронами привело к разрушению ЭЛ свойства, соответственно и ППС. Также известно, что светоизлучающие диоды на основе ZnSe имеют широкую полосу ЭЛ желтой эмиссии около 585 нм (2.11 эВ) [10, 11], которые связаны с образованием пар Френкеля V_{Zn}^- и Zn_i^+ .

Заключение

Показано, что в высокоомных НГС ZnSe(0.2% Te)/ZnO *n*-типа с омической ВАХ после термообработки в парах цинка образуются *p-n*-НГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn, с ППС. Реакторное гамма облучения НГП приводят к росту запирающего напряжения ВАХ за счет генерации пар Френкеля в обеих подрешетках, электрон-дырочных пар и перезарядки центров.

В спектрах оптического поглощения в режиме сильнопоглощающих объектов определены и идентифицированы четыре радиационно наведенных резонансных уровней до и после реакторных облучений $G_{\text{ov}} - 5.76$ эВ (215 нм), $L_{1,3v} - 4.85$ эВ (255 нм), $Zn_i - 3.39$ эВ (365 нм) и $X - 2.72$ эВ (455 нм), при этом происходит снижение E_g на 0.06 эВ в НГС ZnSe(0.2%Te)/ZnO, когда как облучение быстрыми нейтронами в НГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn привело к разрушению этих РУ.

Получены светоизлучающие НГП ZnSe(0.2% Te)/ZnO:Zn (до 17 В, $I_{\text{ЕЛ}} = 37$), где реакторное гамма-облучения привело к росту интенсивности электролюминесценцией при $\lambda_{\max} = 600$ нм зависимо от полярности напряжения (до -24 В, $I_{\text{ЕЛ}} = 72$);

Таким образом, показано, что реакторное гамма облучения НГС ZnSe(0.2%Te)/ZnO привело к образованию РУ, связанных формированием фото-ППС которое представляет практический интерес для изготовления фото-детекторов и фотодиодов, а в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn выросла интенсивности электролюминесценция предпробойного типа, которое представляет практический интерес для изготовления светодиодов.

Работа поддержана грантом ОТ-Ф2-26 МИР РУз.

Список использованной литературы

1. Кульчицкий Н., Наумов А., Семенов В. Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка. Фотоника, Оптические устройства и систем. Москва. 2015, **6**, 54. 90-99.
2. Рыжиков В.Д., Старжинский Н.Г., Гальчинский Л.П., Силян В.И. Способ получения полупроводникового материала *n*-типа на основе селенида цинка. Патент. Украина. 2011. С. 1-6.
3. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Gal'chinskii L., Gashin P., Kozin D., Danshin E. New Semiconductor Scintillators ZnSe(Te,O) and Integrated Radiation Detectors Based Thereon. Ieee transactions on nuclear science. - Washington, US. 2001, **48**, 3, 356-359.
4. Старжинский Н.Г., Зеня И.М., Катрунов К.А., Рыжиков В.Д. Разработка сцинтилляторов на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ для медицинского и технического радиационного приборостроения. Технология и конструирование в электронной аппаратуре, Материалы электроники. Одесса. 2009, 3, 51-58.
5. Баранюк В.Е., Махний В.П. Механизмы прохождения тока в гетеропереходах теллурид-селенид цинка. Физика и техника полупроводников. 1997, **31**, 9, 1074-1076.
6. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M., and all. Radiation-Induced Formation of ZnO Nanoparticles on the ZnSe Single-Crystal Surface. Physics of the Solids State. 2009, **51**, 3, 456-464.
8. Горкавенко Т.В., Зубкова С.М., Макара В.А., Русина Л.Н. Температурная зависимость зонной структуры полупроводниковых соединений типа вюртцита: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe // Физика и техника полупроводников. 2007, **41**, 8, 908-916.
9. Kripal R., Gupta A.K., Srivastava R.K., Mishra Sh.O. Photoconductivity and photoluminescence of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation method. Journal of Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy – Elsevier. 2011, 79, 1605-1612.
10. Барасюк Я.Н., Махний В.П., Слетов М.М., Стец Е.В. Оптические свойства слоев селенида цинка, полученных методом изовалентного замещения. Известия высших учебных заведений, Физика. 2003, 7, 87-90.
11. Katayama K., Matsubara H., Nakanishi F., Nakamura T., Doi H., Saegusa A., Mitsui T., Matsuoka T., Irikura M., Takebe T., Nishine S., Shirakawa T. ZnSe-based white LEDs. Journal of crystal growth. - North-Holland, 2000, 214/215, 1064-1070.

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

К. Мукимов, Ш. Шарипов, Т. Асилов, М. Бурунов

Центр развития нанотехнологий Национального университета Узбекистана
Ташкент, 100174, Узбекистан, e-mail: kmukimov@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты синтеза коллоидных наночастиц серебра при комнатной температуре методом химического восстановления в водных растворах с применением в качестве восстановителей глюкозы, аскорбиновой кислоты и галловой кислоты. Выполнено сравнение полученных результатов с литературными данными по синтезу коллоидных наночастиц серебра с применением в качестве восстановителя боргидрида натрия.

Ключевые слова: наночастицы серебра, химическое восстановление в водных растворах, нитрат серебра, цитрат натрия, аскорбиновая кислота, глюкоза, галловая кислота, гидроксид натрия.

1. Введение

Синтез и исследование свойств наночастиц серебра являются одним из интенсивно развивающихся направлений в нанотехнологии благодаря большому потенциалу их практического применения в самых различных областях: в медицине, биотехнологии, химии, электронике, текстильной промышленности и многих других.

К настоящему времени разработаны различные методы синтеза наночастиц серебра, которые можно разделить на несколько групп: физические, физико-химические, химические и биологические. Физические методы, основанные на диспергировании массивного металлического серебра (криохимический синтез, метод лазерной абляции, метод электроконденсации и др.), позволяют получать продукт, в составе которого отсутствуют посторонние химические вещества, но требуют применения сложного оборудования и высоких затрат электроэнергии. Физико-химические методы, основанные на иницировании процесса восстановления ионов серебра путем физического воздействия на прекурсоры (радиолиз, сонолиз, фотолиз), также, за некоторыми исключениями, требуют применения специального оборудования. Наиболее простыми, с точки зрения применяемого оборудования, являются химические методы, основанные на восстановлении ионов серебра из водных растворов солей серебра с помощью различных химических веществ, служащих восстановителями. Эти методы не требуют специального оборудования и позволяют при синтезе управлять размером и морфологией наночастиц путем изменения типа и концентрации реагентов и условий синтеза. Однако в составе готового продукта, полученного этими методами, содержатся посторонние химические вещества (стабилизаторы, компоненты реакционной смеси, побочные продукты). Биологические методы, основанные на синтезе наночастиц микроорганизмами, в целом, представляются перспективными. Для их осуществления не требуются специальные химические вещества, выполняющие роль восстановителей и стабилизаторов, а также имеется возможность получения комбинированных антибиотиков, содержащих одновременно и традиционный для того или иного штамма бактерицидный или фунгицидный агент и наночастицы, которые также обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами. Основными препятствиями для практического применения указанных биологических методов синтеза наночастиц являются сложность контроля размеров получаемых наночастиц, сложность выделения полученных наночастиц из среды, в которой осуществлялся синтез, и отделение наночастиц от биомассы. К биологическим методам синтеза наночастиц серебра, которые считаются экологически безопасными и наиболее экономичными, относят также методы, основанные на химическом восстановлении ионов серебра из водных растворов солей серебра с помощью экстрактов растений. К недостаткам этих методов, с точки зрения постановки на производство, относятся различия в восстановительной способности экстрактов одних и тех же растений, обусловленные влиянием окружающей среды при росте растений.

В настоящее время, с точки зрения промышленного производства наночастиц серебра, наиболее перспективными считаются методы химического восстановления ионов серебра в водных растворах солей серебра, применяя различные восстановители. Синтез наночастиц серебра является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений коллоидной химии.

Коллоидные наночастицы серебра получают, применяя в качестве прекурсора, в основном, нитрат серебра. В качестве восстановителей применяют боргидриды, гидразины, формальдегид

сульфоксилат натрия, дитионит натрия, кварцетин, изопропиловый спирт, тиомочевину и многие другие неорганические и органические соединения. В качестве стабилизаторов применяют полиакрилат натрия, додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия, натрий бис-(2-этилгексил) сульфосукцинат, поли(2-гидроксиэтилметакрилат), полистиролсульфонат натрия, полиэтиленгликоль, пропилен гликоль, этиленгликоль, диметакрилат, полиалиламин, полиакриловую кислоту, миристиновую кислоту, олеиновую кислоту, винную кислоту, цитрат натрия, поливинилпирралидон, поливиниловый спирт, желатин, крахмал, хитозан и другие вещества. Среди известных стабилизаторов наиболее частое применение имеют цитрат натрия, поливинилпирралидон, желатин, крахмал, отвечающие требованиям биобезопасности и экологической чистоты.

Следует отметить, что недостатками многих технологий получения коллоидных наночастиц серебра являются применение токсичных реагентов, сложность технологических процессов, обусловленная применением относительно большого количества реагентов, а также применение сложных химических комплексов и органических растворителей. Например, применение органических растворителей влечет за собой необходимость введения операций по отделению и очистке наночастиц от веществ растворителя. Недостатком является также необходимость применять операцию нагрева реакционной среды, то есть вести синтез в жестких условиях: часто требуется нагревать до кипения, при этом необходимо учитывать изменение концентрации реагентов в растворе, связанное с испарением реакционной смеси в течение процесса синтеза. К недостаткам многих технологий относится также невозможность получения наночастиц малых размеров с высокой степенью дисперсности. Основной задачей исследований в области синтеза коллоидных наночастиц серебра является разработка методов синтеза, в которых минимизированы указанные недостатки.

Одним из часто используемых химических соединений, применяемых в качестве восстановителя при синтезе наночастиц серебра, является боргидрид натрия. Это соединение является токсичным, и его применение не отвечает требованиям, предъявляемым к технологиям для производства наночастиц, тем не менее, его до сих пор применяют в работах по синтезу наночастиц серебра (например, Laban et al., 2017; Дымникова и др., 2019). Это объясняется относительно высокой реакционной способностью боргидрида натрия, что, в отличие от многих других технологий синтеза, обеспечивает быстрое получение коллоидных наночастиц серебра в водных растворах без необходимости нагрева реакционной среды для осуществления химической реакции восстановления. В настоящей работе представлены результаты синтеза наночастиц серебра при комнатной температуре с применением в качестве восстановителей глюкозы, аскорбиновой кислоты и галловой кислоты, которые являются экологически безопасными, а также дано сравнение этих результатов с полученными ранее (Laban et al., 2017) результатами синтеза наночастиц серебра с применением боргидрида натрия.

2. Описание процедур синтеза наночастиц серебра

2.1. Синтез с применением глюкозы

При комнатной температуре в 50 мл водного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,001 моль/л при перемешивании влили 5 мл однопроцентного водного раствора цитрата натрия. В полученную смесь при перемешивании влили 50 мл водного раствора глюкозы с концентрацией 0,05 моль/л, и сразу же быстро влили 0,75 мл однопроцентного водного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор перемешивали в течение 10 мин. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду.

2.2. Синтез с применением аскорбиновой кислоты

При комнатной температуре в 50 мл водного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,001 моль/л при перемешивании влили 2 мл однопроцентного водного раствора цитрата натрия. Полученный раствор перемешивали в течение 10 мин. Затем в этот раствор при перемешивании по каплям добавили 8,5 мл водного раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 0,005 моль/л. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду.

2.3. Синтез с применением галловой кислоты

При комнатной температуре в 50 мл водного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,001 моль/л при перемешивании добавили 5 мл водного раствора галловой кислоты с концентрацией 0,006 моль/л. Затем в этот раствор быстро ввели 0,8 мл однопроцентного водного раствора

гидроксида натрия. Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду.

3. Результаты и обсуждение

С помощью глюкозы коллоидные наночастицы серебра получают при нагревании реакционной среды (обычно, до температуры 80-90°C). Так как при применении только глюкозы полученные наночастицы стабильны около двух недель, синтез выполняют с использованием различных стабилизаторов. Например, стабильные наночастицы серебра с высокой степенью дисперсности были получены с помощью глюкозы, применяя цитрат натрия в качестве стабилизатора и нагревая реакционную смесь до 85 °С (Mukimov et al., 2019); наночастицы серебра с высокой степенью дисперсности были получены с помощью глюкозы, применяя крахмал в качестве стабилизатора и нагревая реакционную смесь до кипения (Olad et al., 2018). Недостатки синтеза с нагревом до высоких температур указаны выше.

Синтез наночастиц серебра можно осуществить при более мягких условиях, а именно, при температуре 60 °С, вводя в реакционную смесь гидроксид натрия (Singh et al., 2009; Dargoudi et al., 2010). В этих работах наночастицы серебра были получены приготовлением водных растворов нитрата серебра, гидроксида натрия, глюкозы и стабилизатора – крахмала (Singh et al., 2009) или желатина (Dargoudi et al., 2010), введением раствора стабилизатора в раствор нитрата серебра, добавлением раствора гидроксида натрия, нагревом полученной смеси до 60°C и, затем, быстрым введением глюкозы. Однако при этом необходимость проводить операцию нагрева при выполнении синтеза присутствует, а применение крахмала или желатина, ввиду сложных процедур приготовления их водных растворов, значительно увеличивает длительность процесса получения наночастиц (для приготовления раствора крахмала навеску крахмала тщательно растирают с небольшим количеством холодной воды заданного объема, затем вливают в кипящую воду заданного объема и кипятят около 2 мин, пока раствор не станет прозрачным, затем фильтруют; для приготовления раствора желатина навеску желатина заливают холодной водой и оставляют набухать на 30-40 минут, затем доливают воду, смесь ставят на водяную баню, нагревают до температуры 60-70°C при перемешивании до получения прозрачного раствора, добавляют воду до получения требуемой концентрации).

Представленная в данной работе процедура синтеза наночастиц серебра с помощью глюкозы позволяет исключить операцию нагрева реакционной среды (весь процесс синтеза протекает при комнатной температуре). Применение цитрата натрия в качестве стабилизатора, который быстро растворяется в воде, позволяет значительно сократить время получения наночастиц за счет исключения трудоемких процедур по приготовлению водных растворов крахмала и желатина. Результатом являются однородные наночастицы серебра с высокой степенью дисперсности (с узкой кривой распределения наночастиц по размерам), о чем свидетельствует узкая симметричная полоса плазмонного поглощения наночастиц в спектре оптической плотности полученного коллоида (кривая 1 на рис. 1, а). Следует подчеркнуть, что принципиальным является последовательность, в которой вводятся реагенты, участвующие в реакции восстановления, а именно, в отличие от указанных выше работ (Singh et al., 2009; Dargoudi et al., 2010), гидроксид натрия вводится после, а не до введения глюкозы. Это является существенным для достижения более высокой степени дисперсности получаемых наночастиц, как это можно видеть из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 1, а. Быстрое введение гидроксида натрия ускоряет процесс восстановления, способствуя одновременному образованию однородных наночастиц.

На рис. 1, б дано сравнение спектров оптической плотности коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного при комнатной температуре с помощью глюкозы, как описано выше, и коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного с помощью боргидрида натрия с применением желатина в качестве стабилизатора (Laban et al. 2017). Можно видеть, что предлагаемая процедура синтеза позволяет быстро при комнатной температуре получать монодисперсные коллоидные наночастицы серебра не прибегая к применению боргидрида натрия, который является токсичным веществом, а применяя экологически безопасную глюкозу.

Методом химического восстановления с применением аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя без использования стабилизаторов не удастся получить агрегативно устойчивые наночастицы серебра (Вишнякова и др., 2009). В представленной в данной работе процедуре синтеза наночастиц серебра в качестве стабилизатора применен цитрат натрия. Наночастицы серебра начинают образовываться при комнатной температуре сразу же после введения аскорбиновой кислоты в раствор нитрата серебра с цитратом натрия, но не так быстро, как в случае описанной в

данной работе процедуры синтеза с применением глюкозы. Причем при малом содержании аскорбиновой кислоты полного восстановления ионов серебра не происходит: после завершения процедуры синтеза (10 мин.) в течение длительного времени (больше одного месяца) продолжается образование наночастиц, что наблюдается как увеличение интенсивности полосы плазмонного поглощения в спектре оптического поглощения коллоидного раствора при 420 нм. При введении аскорбиновой кислоты в количестве, указанном в представленной здесь процедуре синтеза наночастиц, их образование завершается в течение 10 мин.

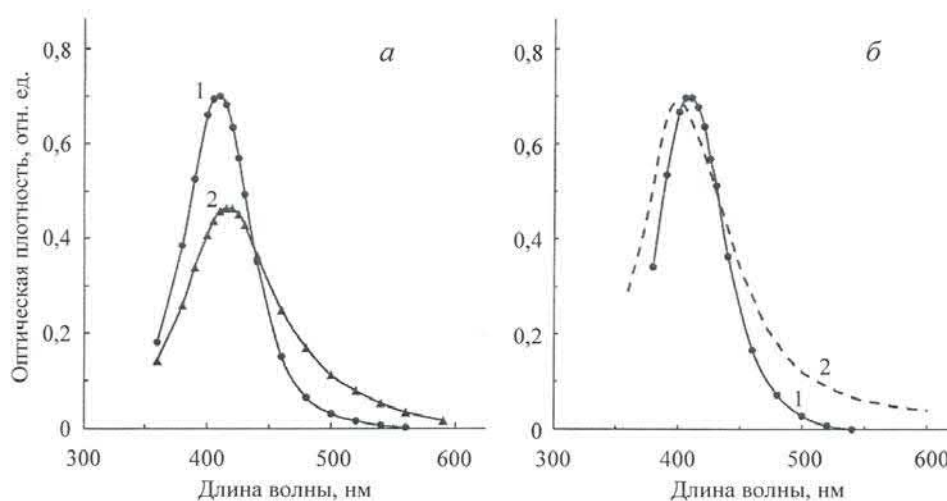


Рис. 1. Спектры оптической плотности коллоидных растворов наночастиц серебра: а – полученных с помощью глюкозы при введении гидроксида натрия после введения глюкозы (1) и до введения глюкозы (2); б – полученные с помощью глюкозы (1) в данной работе и с помощью боргидрида натрия (2) (Laban et al. 2017). Спектры измерены в кювете толщиной 1 мм.

В отличие от спектров оптической плотности коллоидных растворов наночастиц серебра, полученных с применением глюкозы, в спектре коллоидных растворов наночастиц серебра, полученных с применением аскорбиновой кислоты, полоса плазмонного поглощения более широкая и присутствует дополнительный вклад в поглощение в области 500–600 нм (рис. 2, а). Это свидетельствует о том, что в процессе синтеза происходит агрегация наночастиц, в результате чего образовавшиеся наночастицы неоднородны по размеру и характеризуются широкой кривой распределения по размерам. Из сопоставления спектров оптической плотности коллоидных растворов наночастиц серебра, полученных с применением аскорбиновой кислоты и с применением боргидрида натрия (рис. 2, а), следует, что с точки зрения предпочтительных характеристик наночастиц применение аскорбиновой кислоты не имеет преимуществ перед боргидрид натрия.

Применение галловой кислоты для получения наночастиц является привлекательным по нескольким причинам. Во-первых, галловая кислота (она содержится в танине, извлекаемом из растений путем его гидролиза) экологически безопасна и широко применяется в фармацевтической промышленности, в пищевых продуктах и косметике. Во-вторых, в ее составе имеются гидроксильная группа, ответственная за восстановление ионов серебра, и карбоксильная группа, ответственная за стабилизацию получаемых наночастиц, поэтому не требуется применение дополнительных веществ для стабилизации наночастиц в коллоиде. Было показано, что с помощью галловой кислоты можно осуществить синтез наночастиц серебра при комнатной температуре (Yosaf et al., 2007; Martínez-Castañón et al., 2008; Natsuki et al., 2015). Изучение влияния соотношения количества реагентов, участвующих в реакции восстановления: нитрата серебра, галловой кислоты и гидроксида натрия, на состояние синтезированных наночастиц серебра (Мукимов и др., 2019) показало следующее. В спектре оптической плотности коллоидного раствора наночастиц серебра наблюдается полоса, характерная для плазмонного поглощения, уже после введения 0.2 мл гидроксида натрия. С увеличением количества вводимого гидроксида натрия полоса плазмонного поглощения становится более узкой, ее интенсивность увеличивается, а максимум сдвигается в коротковолновую область спектра, что свидетельствует об уменьшении размера наночастиц и уменьшении их разброса по размерам. При малом содержании галловой кислоты за выбранное время синтеза (10 мин.) процесс восстановления ионов серебра полностью не завершается. Полное восстановление ионов серебра за указанное время происходит, когда галловой кислоты содержится не менее 1.6 мл на 50

мл нитрата серебра. Однако, чтобы полученный коллоид был стабилен в течение долгого времени, галловая кислота должна быть взята с избытком: в количестве, указанном в приведенной в данной работе процедуре синтеза.

Спектр оптической плотности коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного по процедуре, представленной в данной работе, показан на рис. 2, б. Отметим, что по этой процедуре гидроксид натрия быстро вводится в реакционную среду, что приводит к образованию стабильных наночастиц серебра. Наблюдавшееся (Мукимов и др., 2019) изменение спектра в первые дни после синтеза, когда гидроксид натрия вводился постепенно, отсутствует. Сравнение спектров, приведенное на рис. 2, б, показывает преимущество применения экологически безопасной галловой кислоты для быстрого получения монодисперсных наночастиц серебра вместо токсичного боргидрида натрия.

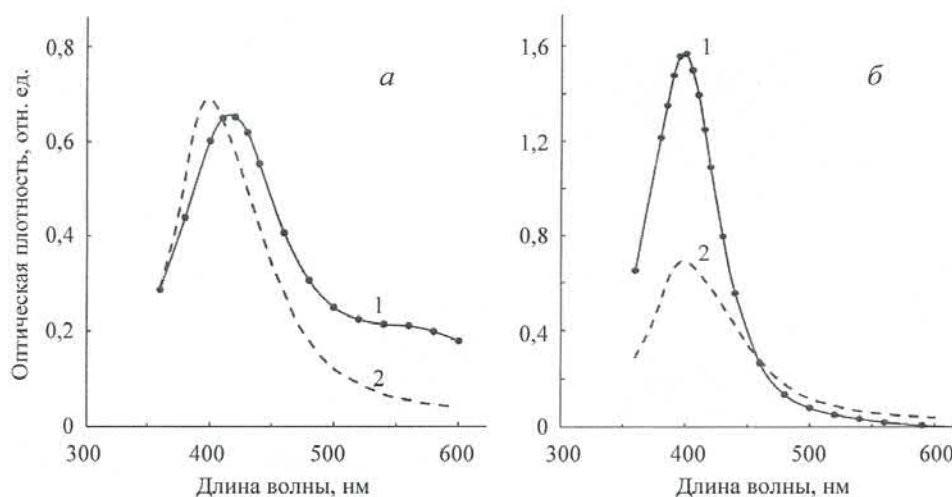


Рис. 2. Спектры оптической плотности коллоидных растворов наночастиц серебра: а – полученных с помощью аскорбиновой кислоты (1) в данной работе и с помощью боргидрида натрия (2) (Laban et al., 2017); б – полученные с помощью галловой кислоты (1) в данной работе и с помощью боргидрида натрия (2) (Laban et al., 2017)). Спектры измерены в кювете толщиной 1 мм.

4. Заключение

Синтез наночастиц серебра методом химического восстановления с применением боргидрида натрия до сих пор остается распространенным, несмотря на то, что боргидрид натрия является токсичным веществом. Это объясняется высокой реакционной способностью боргидрида натрия, что, в отличие от многих других технологий синтеза, позволяет получать наночастицы серебра быстро и в мягких условиях (без применения нагрева реакционной среды). В то же время практическое использование методов синтеза наночастиц серебра, в том числе для промышленного производства наночастиц, предъявляет к методам синтеза наночастиц требование экологической безопасности. Альтернативными боргидридному методу получения наночастиц могут быть методы, основанные на применении глюкозы и, особенно, галловой кислоты, которые являются экологически безопасными и позволяют быстро без нагрева реакционной среды (при комнатной температуре) получать монодисперсные наночастицы серебра.

Список литературы

- Darroudi, M., Ahmad, V.D., Abdullah, A.H., Ibrahim, N.A., Shameli, K. 2010. Effect of acceleration in green synthesis of silver nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* 11, 3898-3905.
- Laban, B., Košanin, M., Isić, G., Ralević, U., Marković, M., Jokić, A., Vasić, V., 2017. Preparation of silver and copper nanoparticles in presence of ascorbic acid and investigation of their antibacterial activity. *Natural Sciences.* 7, 36-40.
- Martínez-Castañón G.A., Niño-Martínez N., Martínez-Gutierrez F., Martínez-Mendoza J.R., 2008. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *J. Nanopart. Res.* 10, 1343-1348.
- Mukimov K.M., Sharipov Sh.M., Asilov T.S., Buronov M.M., Kurbanov S.S., 2019. Stable colloid silver nanoparticles. *Materials of The International Conference "Modern Problems of Nuclear Physics and Nuclear Technologies"*. Uzbekistan, Tashkent, September 24-27, 237-239.

- Natsuki J., Natsuki T., Hashimoto Y., 2015. A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications. *International Journal of Materials Science and Applications*. 4, 325-332.
- Olad A., Ghazjahanian F., Nosrati R., 2018. A facile and green synthesis route for the production of silver nanoparticles in large scale. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 289-296.
- Singh M., Sinha I., Mandal R.K., 2009. Role pH in the green synthesis of silver nanoparticles. *Material Letters*. 63, 425-427.
- Wang H., Chen D., Wei Y., Chang Y., Zhao J., 2011. A simple and sensitive assay of gallic acid based on localized surface plasmon resonance light scattering of silver nanoparticles through modified Tollens process. *Analytical Sciences*. 27, 937-941.
- Yoosaf K., Ipe D.I., Suresh C.H., Thomas K.G., 2007. In situ synthesis of metal nanoparticles and selective naked-eye detection of lead ions from aqueous media. *J. Chem. C*. 111, 12839-12847.
- Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л., 2009. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 1, 48-55.
- Дымникова Н.С., Ерохина Е.В., Морыганов А.П., 2019. Наночастицы серебра: зависимость антимикробной активности от условий получения. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 63, 45-51.
- Мукимов К.М., Шарипов Ш.М., Асилев Т.С., Бурунов М.М., 2019. Получение наночастиц серебра с применением галловой кислоты. *Докл. АН РУз*. 6, 20-25.

РОТОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В ДИПОЛЯРНОМ КОНДЕНСАТЕ БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНА С УПРАВЛЯЕМОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ

Б. Турманов

Физико-технический институт НПО "Физика-Солнце" АН РУз
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: turmanovbekzod@gmail.com

Аннотация

В данной работе аналитическими и численными методами изучаются условия появления волн плотности в диполярных конденсатах Бозе-Эйнштейна и некоторые свойства этих волн. Найдена область параметрической неустойчивости с использованием метода Флоке. Показано, что при модулировании силы контактного и диполярного межатомного взаимодействий более сильный рост неустойчивости может быть перенесен из области ротона в область максона в спектре элементарного возбуждения квантового газа.

Ключевые слова: волны плотности, параметрический резонанс, ротонная неустойчивость.

1. Введение

В физике конденсированных сред понятие квазичастицы существенно упрощает описание сложных микроскопических процессов. Существует множество различных квазичастиц, как например фононы, плазмоны, экситоны, поляроны, магноны и т.д. Есть сходства и различия между квазичастицами и обычными частицами. Квазичастицы могут упруго рассеяться и слабо взаимодействовать между собой. В этом контексте они похожи на обычные частицы. С другой стороны, квазичастицы могут иметь отрицательную эффективную массу (например, квазичастицы электроны и дырки в полупроводниках), чем радикально отличаются от обычных частиц.

В 1941 году Л.Д. Ландау постулировал существование экзотической квазичастицы *ротон* для объяснения термодинамических свойств сверхтекучего гелия (Лифшиц и Питаевский, 1978), которая впоследствии была обнаружена в экспериментах по рассеянию нейтронов. Существование ротонов в квантовых газах с нелокальным дальнедействующим взаимодействием между атомами была теоретически предсказана (Santos et al., 2003) и обнаружена в недавних экспериментах (Chomaz et al., 2018). Эти достижения стимулировали активные исследования спектра элементарных возбуждений и квазичастиц в квантовых газах. В работе (Turmanov et al., 2020) был предложен способ генерации волн плотности, в том числе ротонов, путем периодической модуляции во времени силы диполь - дипольного межатомного взаимодействия.

В настоящей работе аналитическими и численными методами изучается влияние периодической модуляции сил контактного и диполярного взаимодействий на процесс неустойчивости в конденсате Бозе-Эйнштейна. Вначале из уравнения Гросса-Питаевского (УГП) выводится уравнение для динамики волн малой амплитуды, которая по форме совпадает с уравнением Матъе. Зависимость частоты колебаний от волнового вектора для этого уравнения дает спектр элементарных возбуждений, аналогичный ротонному спектру, имеющий локальный минимум при заданной длине волны. График данной зависимости свидетельствует, что при определенных частотах модуляции параметров уравнения одновременно появляются волны с тремя различными длинами волны. Путем Фурье анализа результатов численного модулирования можно определить параметры волн, которые появляются при заданных параметрах уравнения. Скорость роста неустойчивости определяется методом Флоке анализа.

2. Модель и анализ неустойчивости

При температурах близких к абсолютному нулю (~ 100 нК) динамика разреженного газа частиц, подчиняющегося статистике Бозе-Эйнштейна, описывается уравнением Гросса-Питаевского (Dalfovo et al., 1999). Ниже для простоты рассмотрим квази-одномерный случай в отсутствие внешнего потенциала

$$i\psi_t + \frac{1}{2}\psi_{xx} + q|\psi|^2\psi + g\psi \int_{-\infty}^{\infty} R(|x-x'|)|\psi(x',t)|^2 dx' = 0, \quad (1)$$

здесь q, g коэффициенты, характеризующие межатомные контактные и диполь - дипольные силы взаимодействия, соответственно. Поскольку в экспериментах можно независимо менять длину атомного рассеяния a_s и угол наклона диполей, будем считать, что эти два коэффициента зависят от времени следующим образом

$$q(t) = q_0(1 + 2\gamma \cos 2\omega t), \quad g(t) = g_0(1 + 2\alpha \cos 2\omega t), \quad (2)$$

Для получения нашего основного уравнения используем плоско-волновое решение УГП (1) $\psi = A \cdot e^{i\phi(t)}$ и введем малое возмущение этого решения. В результате, получаем уравнение Матье для действительной части малоамплитудного возмущения

$$u_{rr} + [\Omega^2(k) - (b_1 + b_2) \cos 2\omega t] u = 0, \quad (3)$$

где
$$\Omega(k) = \sqrt{\frac{k^2}{4} (k^2 - 4A^2 [q_0 + 2A^2 p + g_0 \bar{R}(k)])}, \quad b_1 = 2\gamma q_0 A^2 k^2, \quad b_2 = 2\alpha g_0 A^2 k^2 \bar{R}(k).$$

Частота $\Omega(k)$ характеризует спектр элементарных возбуждений квантового газа. Для того, чтобы в системе произошло явление параметрического резонанса, должно выполняться условие $\Omega(k) = \omega$.

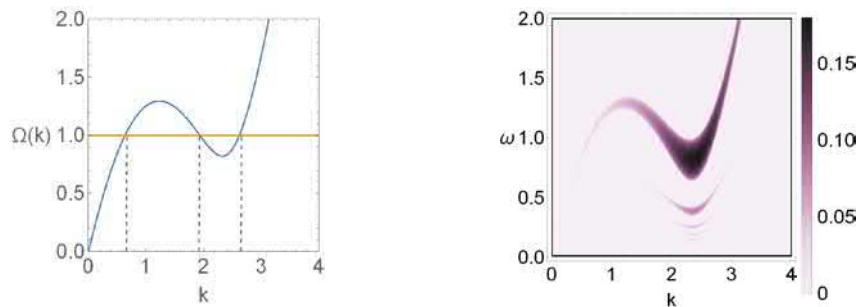


Рисунок 1. (Левая панель) Спектр элементарных возбуждений. (Правая панель) Диаграмма, представляющая фактор роста неустойчивости, полученная из уравнения Матье (3) на основе теоремы Флоке. Правый столб показывает значение фактор роста. Параметры: $\alpha = 0.02$, $\gamma = 0$, $A = 2$, $q_0 = 1$, $g_0 = -1$, $\omega = 1$.

На рис. 1 видно, что при определенных интервалах частот колебаний прямая линия пересекает дисперсионную кривую в трех точках. Из правого рисунка роста неустойчивости в уравнении Матье видно, что фактор роста, соответствующий второй и третьей точкам пересечения волнового вектора, имеют большие значения, по сравнению с первым. Следовательно, если мы наблюдаем за образованием волн плотности в уравнении ГП численным способом, то мы можем увидеть конструктивную и деструктивную интерференцию нескольких волн. Также можно увидеть, с помощью анализа Фурье, волны с каким волновым вектором участвуют в формировании волн плотности (рис. 2).

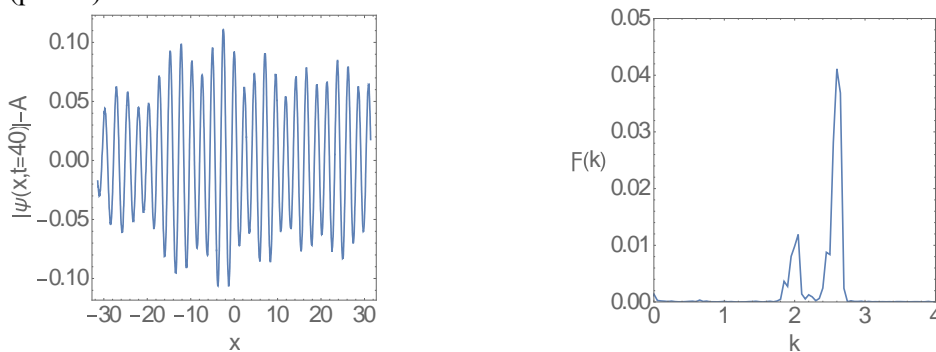


Рисунок 2. (Левая панель) - структура волны плотности в момент времени $t_0 = 40$, (Правая панель) - спектр Фурье волны плотности. Параметры такие же, как на рисунке 1.

Из спектра Фурье видно участие двух независимых волн. Это можно наблюдать только при наличии ротона в дисперсионной кривой, т.е. в дипольном квантовом газе.

3. Переход от ротонной неустойчивости к максонной неустойчивости

В приведенных выше расчетах рассматривалась только модуляция силы дипольного взаимодействия между атомами. Из диаграммы, основанного на теореме Флоке и анализа Фурье, видно, что в этом случае спектр возбуждения имеет большой фактор роста в области ротонного минимума. Проведенный анализ показал, что когда сила контактного взаимодействия атомов также

модулируется одновременно с силой дипольного взаимодействия, значительный фактор роста может быть перенесен из области ротона в область максона. Это достигается путем корректировки минимальной точки функции $|b_1 + b_2|$ (по волновым векторам) в уравнении (3) к ротонной части спектра возбуждения.

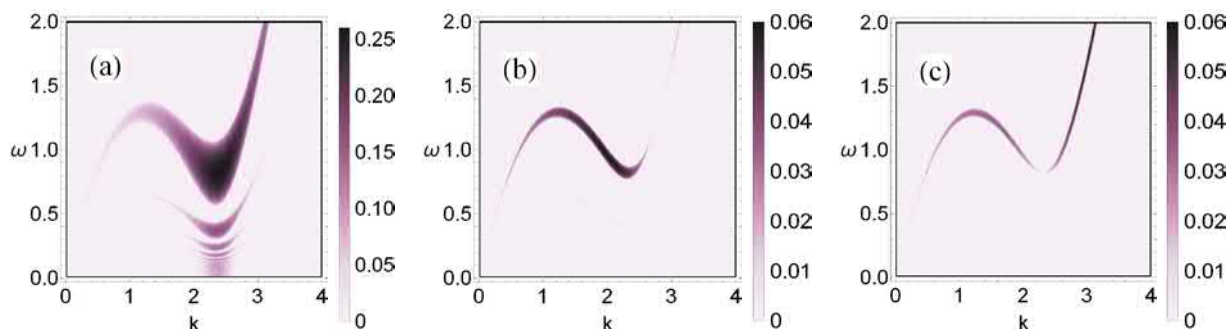


Рисунок 3. Диаграммы неустойчивости уравнения Матье (3) для различных значений модуляции контактного взаимодействия. (a) $\gamma = 0$ ротонная неустойчивость, (b) $\gamma = 0.017$ ротон-максонная неустойчивость, (c) $\gamma = 0.021$ максонная неустойчивость. Другие параметры: $\alpha = 0.03$, $A = 2$, $q_0 = 1$, $g_0 = -1$.

Как видно из рисунка 3, когда $\gamma = 0$, фактор роста неустойчивости в ротонном минимуме и прилегающей области имеет большое значение. Однако по мере увеличения значения γ эта неустойчивая область смещается в сторону максона.

4. Заключение

Установлено, что при одновременной модуляции сил контактного и дипольного взаимодействий фактор роста неустойчивости смещается из ротонной части к максонной части спектра. Это означает, что в зависимости от параметров модуляции в системе преимущественно можно генерировать квазичастицы ротоны или максоны.

Список литературы

- Chomaz L., van Bijnen R.M.W., Petter D., Faraoni G., Baier S., Becher J. H., Mark M.J., Wächtler F., Santos L., and Ferlaino F., 2018. Observation of roton mode population in a dipolar quantum gas. *Nat. Phys.* 14, 442.
- Dalfovo F., Giorgini S., Pitaevskii L.P., Stringari S., 1999. Theory of Bose-Einstein condensation in trapped gases. *Rev. Mod. Phys.* 71, 463.
- Santos L., Shlyapnikov G.V., and Lewenstein M., 2003. Roton-Maxon Spectrum and Stability of Trapped Dipolar Bose-Einstein Condensates. *Phys. Rev. Lett.* 90, 250403.
- Turmanov B.Kh., Baizakov B.B., and Abdullaev F.Kh., 2020. Generation of density waves in dipolar quantum gases by time-periodic modulation of atomic interactions. *Phys Rev A* **101**, 053616.
- Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П., 1978. Статистическая физика, Часть 2. М.: Наука.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КВАЗИДВУМЕРНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

П. Байматов¹, А. Гулямов², Б. Абдулазизов²

¹Наманганский государственный университет

Наманган, 160119, Узбекистан, E-mail: baymatov1958@mail.ru

²Физико-технический институт АН РУз

Ташкент, 100084, Узбекистан, abdurasul.gulyamov@gmail.com

Аннотация

Проведен анализ низкотемпературного поведения химического потенциала μ квазидвумерного электронного газа вблизи точки резонанса (на дне минизоны) и вдали от нее. Получены низкотемпературные аналитические формулы для $\mu(T)$ в условиях существования произвольного числа минизон. Показано, что с ростом температуры вблизи точки резонанса химический потенциал линейно уменьшается, а в середине резонансных точек – экспоненциально медленно. Аналитические формулы сравнены численным решениям.

Ключевые слова: Гетероструктуры, размерное квантование, двумерный электронный газ, вырожденный Ферми-газ, минизоны, химический потенциал, энергия Ферми.

1. Введение

Изучение свойств электронного газа в квантовых ямах полупроводниковых гетероструктур вызывают как фундаментальный, так и прикладной интерес. Размерное квантование энергий носителей приводит к проявлению ряда интересных низкоразмерных эффектов (Ando, 1982, Bastard, 1988, Bastard, 1991, Beenaker, 1991, Butcher, 1993, Datta, 1995, Imry, 1997, Шик, 2001, Гохфельд, 2005, Глейзер, 2011, Kuntsevich, 2015, Varlamov, 2016, Кукушкин, 1988, Ramos, 2011). В глубоких квантовых ямах могут существовать несколько минизон (Warburton, 1996, Алешкин, 2005, Baymatov, 2017).

В данной работе изучается температурная зависимость химического потенциала квазидвумерного идеального газа при различной двумерной концентрации n_s (т.е. при различных значениях энергии Ферми). Полученные результаты показали, что с ростом температуры вблизи точки резонанса химический потенциал уменьшается линейно, а в середине резонансных точек – экспоненциально медленно. Аналитические результаты сравнены с численными расчетами $\mu(T)$.

2. Основные соотношения

В квантовой яме энергия поперечного движения квантуется, и электронный газ станет квазидвумерным. Дисперсию электрона можно представить в виде (Ando, 1982)

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_n, \quad (1)$$

где $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, m – эффективная масса электрона, E_n – энергетические уровни поперечного движения. Полная двумерная концентрация равна

$$n_s = g_0 \sum_{n=1}^M \int_{E_n}^{\infty} f(E) dE = g_0 T \sum_{n=1}^M \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E_n}{T}} \right), \quad (2)$$

где $g_0 = m / \pi \hbar^2$, M – число минизон в данной квантовой яме, через T обозначена величина $k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, $f(E)$ – функция распределения Ферми-Дирака

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{T}\right) + 1} \quad (3)$$

Решая уравнение (2) можно определить химический потенциал μ как функцию температуры T и двумерной концентрации n_s . При нулевой температуре химический потенциал равен энергии Ферми, т.е. $T = 0$, $\mu = E_F$, а функция распределения $f(E)$ станет ступенчатой

$$f(E) = \begin{cases} 1, & E < E_F \\ 0, & E > E_F \end{cases} \quad (4)$$

Тогда, при $T = 0$ уравнения (2) принимает вид

$$n_s = g_0 \sum_{n=1}^M \int_{E_n}^{E_F} dE = g_0 \sum_{n=1}^M (E_F - E_n) \Theta(E_F - E_n). \quad (5)$$

Здесь, $\Theta(x)$ – функция Хевисайда. В уравнении (5) слагаемые под знаком суммы должны быть положительными. Отрицательные слагаемые исключаются функцией $\Theta(x)$. Из (2) и (5) следует также уравнение

$$\sum_{n=1}^M (E_F - E_n) \Theta(E_F - E_n) = T \sum_{n=1}^M \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E_n}{T}} \right). \quad (6)$$

Это уравнение определяет химический потенциал μ как функцию температуры T и энергию Ферми E_F . Так как, согласно (5) E_F однозначно связан с двумерной концентрацией n_s , то ниже будет исследовано только решение уравнения (6).

3. Точно решаемые модели

В простейшем случае однозонной модели $M = 1$, решение уравнения (6) имеет вид (Ando, 1982, Шик, 2001, Гохфельд, 2005)

$$\mu = E_1 + T \ln \left(e^{\frac{E_F - E_1}{T}} - 1 \right) = E_F + T \ln \left(1 - e^{\frac{E_1 - E_F}{T}} \right), \quad E_F > E_1. \quad (7)$$

В пределе достаточно низких температур, когда $E_F - E_1 \gg T$, формула (7) имеет более простой вид

$$\mu \approx E_F - T e^{\frac{E_1 - E_F}{T}}. \quad (8)$$

Когда в квантовой яме существует только одна минizona - модель (7) применима, только если $V - E_F \gg T$, (V - глубина квантовой ямы). Когда число минизон больше одного $M > 1$ – однозонная модель применима, если $E_2 - E_F \gg T$. В противном случае модель (7) несправедлива потому, что в нем не учитываются процессы теплового выброса электронов на вышележащие зоны. В случае двухзонной модели $M = 2$, уравнение (6) сводится к квадратному уравнению и его решение имеет вид

$$\mu = E_1 + T \ln \left(\sqrt{\left(1 - e^{\frac{E_2 - E_1}{T}} \right)^2 + 4e^{\frac{E_2 - E_1 + S}{T}}} - \left(1 + e^{\frac{E_2 - E_1}{T}} \right) \right) - T \ln(2) \quad (9)$$

где

$$s = \sum_{n=1}^2 (E_F - E_n) \Theta(E_F - E_n) \quad (10)$$

Здесь также надо отметить, что когда число минизон больше двух $M > 2$ модель (9) справедлива, если $E_3 - E_F \gg T$.

4. Асимптотические формулы для низких температур и произвольного числа минизон

1. Пусть, химический потенциал лежит примерно в середине двух последовательных уровней $E_N < \mu < E_{N+1}$ и температура достаточно низка $T \ll \mu - E_N, E_{N+1} - \mu$. Тогда, правую часть уравнения (6) можно свести к виду

$$\sum_{n=1}^M T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E_n}{T}} \right) \approx \sum_{n=1}^N (\mu - E_n) + T \ln \left(1 + e^{\frac{E_N - \mu}{T}} \right) + T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E_{N+1}}{T}} \right) \quad (11)$$

В таком представлении второй и третий член имеют одинаковые степени малости. В рассматриваемом приближении левая часть уравнения (6) равна

$$\sum_{n=1}^M (E_F - E_n) \Theta(E_F - E_n) = NE_F - \sum_{n=1}^N E_n \quad (12)$$

Подставляя (11) и (12) в (6) имеем

$$\mu \approx E_F - \frac{T}{N} \left[\ln \left(1 + e^{\frac{E_N - \mu}{T}} \right) + \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E_{N+1}}{T}} \right) \right] \quad (13)$$

Если учесть условие $T \ll \mu - E_N, E_{N+1} - \mu$, то это уравнение можно упростить дальше. При малых x можно воспользоваться разложением $\ln(1+x) \approx x$ и из (13) получаем

$$\mu \approx E_F - \frac{T}{N} \left(e^{\frac{E_N - \mu}{T}} + e^{\frac{\mu - E_{N+1}}{T}} \right) \quad (14)$$

В первом приближении в правой части (14) можно заменить μ на E_F . Тогда имеем

$$\mu \approx E_F - \frac{T}{N} \left(e^{\frac{E_N - E_F}{T}} + e^{\frac{E_F - E_{N+1}}{T}} \right). \quad (15)$$

Из (15) видно, что при низких температурах уменьшение химического потенциала двумерного газа экспоненциально мало. Эта поправка обратно пропорциональна номеру подзоны N . Допущенное условие $T \ll \mu - E_N, E_{N+1} - \mu$ не позволяет применить формулу (15) в случаях, когда энергия Ферми находится близко к уровням E_N, E_{N+1} .

В случае $N = 1$ из (15) следует

$$\mu \approx E_F - T \left(e^{\frac{E_1 - E_F}{T}} + e^{\frac{E_F - E_2}{T}} \right) \quad (16)$$

Если верхний уровень достаточно удален от энергии Ферми, то можно пренебречь вторым слагаемым внутри скобки. Тогда из (16) следует результат (8).

2. Пусть энергия Ферми лежит вблизи N -й подзоны и температура достаточно низка $T \sim T_N > 0$, $|\mu - E_N| \ll T \ll \mu - E_{N-1}, E_{N+1} - \mu$. Здесь, T_N та температура при которой химический потенциал пересекает энергетический уровень E_N . Тогда, правую часть (6) можно упростить так

$$\sum_{n=1}^M \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E_n}{T}} \right) \approx \frac{1}{T} (N-1)\mu - \frac{1}{T} \sum_{n=1}^{N-1} E_n + \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E_N}{T}} \right). \quad (17)$$

Поскольку, $|\mu - E_N| \ll T$, то можно воспользоваться следующими разложениями

$$e^{\frac{\mu - E_N}{T}} \approx 1 + \frac{\mu - E_N}{T}, \quad \ln\left(1 + \frac{\mu - E_N}{2T}\right) \approx \frac{\mu - E_N}{2T}.$$

Тогда, после некоторых упрощений из (17) имеем

$$\sum_{n=1}^M \ln\left(1 + e^{\frac{\mu - E_n}{T}}\right) \approx \frac{\mu}{T}\left(N - \frac{1}{2}\right) - \frac{E_N}{2T} - \frac{1}{T} \sum_{n=1}^{N-1} E_n + \ln 2. \quad (18)$$

В рассматриваемом приближении левая часть уравнения (6) равна

$$\sum_{n=1}^M (E_F - E_n) \Theta(E_F - E_n) = (N - 1)E_F - \sum_{n=1}^{N-1} E_n + (E_F - E_N) \Theta(E_F - E_N) \quad (19)$$

Подставляя (18) и (19) в (6) имеем

$$\mu = \frac{(N - 1)E_F + (E_F - E_N) \Theta(E_F - E_N) + \frac{E_N}{2} - T \ln 2}{N - \frac{1}{2}} \quad (20)$$

В случае $E_F > E_N$ (20) упрощается

$$\mu = \frac{NE_F - \frac{E_N}{2} - T \ln 2}{N - \frac{1}{2}}, \quad (21)$$

а в случае $E_F < E_N$ имеем

$$\mu = \frac{(N - 1)E_F + \frac{E_N}{2} - T \ln 2}{N - \frac{1}{2}} \quad (22)$$

Отсюда видно, что с ростом температуры, вблизи N -го уровня (дно N -й подзоны) химический потенциал уменьшается линейно. При точном резонансе $\mu = E_N$, $T = T_N$, $E_F > E_N$ из (20) получаем

$$T_N = N \frac{E_F - E_N}{\ln 2} \quad (23)$$

Таким образом, если уровень Ферми достаточно близок к N -му уровню, то допущенные условия $T \sim T_N > 0$, $|\mu - E_N| \ll T \ll \mu - E_{N-1}$, $E_{N+1} - \mu$ хорошо выполняются. При выводе формулы (20-23) верхними уровнями $n > N$ пренебрегалось, а слагаемые с номерами $n < N$ суммированы приближенно согласно условию $T \ll \mu - E_{N-1}$, $E_{N+1} - \mu$. В противном случае, зависимость $\mu(T)$ и температура T_N при котором осуществляется резонанс $\mu = E_N$ необходимо определить из (6) численным путем.

5. Сравнения с численными результатами и обсуждение результатов

Для конкретных квантовых ям гетероструктуры энергетические уровни E_n определяются квантомеханически. Для численного решения уравнения (6) использован простой спектр $E_n = E_1 n^2$, $n = 1, 2, 3, \dots$ с заданным E_1 .

1. Влияние число минизон на зависимость $\mu(T)$

Предположим, что в квантовой яме существует несколько энергетических уровней пространственного квантования. Например, при $E_1 = 0.005$ эВ соответствуют следующие квантовые уровни $E_n = 0.005, 0.02, 0.045, 0.08, 0.125, 0.18$ эВ. Пусть двумерная концентрация электронов в квантовой яме такова, что энергия Ферми расположена между уровнями $E_2 = 0.02$ эВ, и $E_3 = 0.045$ эВ. При численном решении уравнения (6) ограничились конечным числом минизон $M = 2, 3, 5$. Полученные зависимости $\mu(T)$ для разных значений энергии Ферми представлены на рис. 1. Линия с $M = 2$ полученная численным методом точно совпадает с аналитической формулой двухзонной модели (9). С ростом температуры роль теплового выброса электронов на вышележащие минизоны с $M = 3, 5$ растет, что видно из всех графиков рис. 1 а, б, с. Двухзонная модель лучше работает при низких температурах и когда энергия Ферми близка к уровню E_2 , рис. 1 а, б. Когда энергия Ферми лежит примерно в середине уровней E_2 и E_3 и при низких температурах химический потенциал уменьшается экспоненциально медленно, это хорошо видно из рис. 1 б. При сближении энергии Ферми к уровню E_2 или E_3 и при низких температурах химический потенциал уменьшается быстрее, рис. 1 а, с. Этот признак говорит о том, что тепловые переходы электронов вышележащих энергетических состояний более интенсивны там, где плотность энергетических состояний резко возрастает.

6. Заключение

Рассмотрены случаи, когда энергия Ферми расположена между уровнями размерного квантования и близка к этим уровням. Показано, что при сближении энергии Ферми к уровню E_2 или E_3 и при низких температурах химический потенциал уменьшается быстрее. Это связано с резким ростом плотности энергетических состояний.

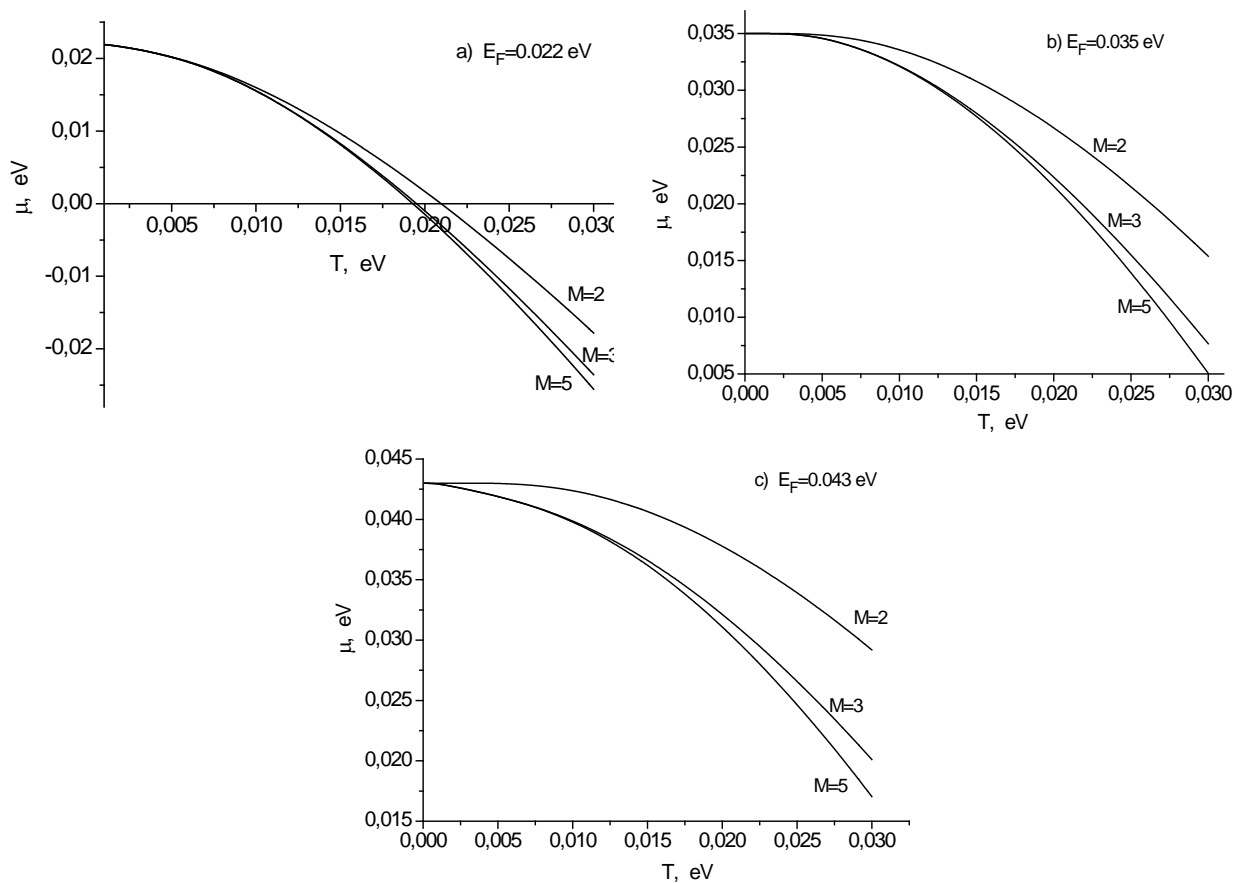


Рис. 1. Зависимость химического потенциала от температуры квазидвумерного электронного газа. При численном моделировании рассмотрены вклады разных чисел минизон $M = 2, 3, 5$. Энергия Ферми равна а) $E_F = 0.022$ эВ, б) $E_F = 0.035$ эВ, в) $E_F = 0.043$ эВ.

Литература

- Ando T., Fowler A.B., and Stern F., 1982. Electronic properties of two dimensional systems. *Reviews of Modern Physics*. **54**, 2, 28-63
- Bastard G, Brunt J.A., Ferreira R., 1991. *Electronic States in Semiconductor Heterostructures*. Acad Press.
- Bastard G., 1988. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Les Editions de Physique.
- Baymatov P. J., Gulyamov A. G., and Abdulazizov B. T., 2019, On the Heat Capacity of a Quasi-Two-Dimensional Electron Gas. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2019, ID 8317278.
- Baymatov P.J., Abdulazizov B.T., 2017. Concentration dependences of the electron effective mass, Fermi energy, and filling of subbands in doped InAs/AlSb quantum wells. *Ukr. J. Phys.* **62**, 1, 46-50.
- Beenaker C W.J., Houten H. von., 1991. *Quantum Transport in Semiconductor Nanostructures*. Acad. Press. Inc. *Solid State Phys.* **44**, 22-30.
- Butcher P., March N.H., Tosi M.P., 1993. *Physics of Low Dimensional Structures*, New York. Plenum Press.
- Datta S., 1995. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge Univ. Press.
- Imry Y., 1997. *Introduction to Mesoscopic Physics*. Oxford Univ. Press.
- Kuntsevich A.Yu., Tupikov I.V., Pudalov V.M., и Burmistrov Y.S., 2015. Strongly correlated two-dimensional plasma explored from entropy measurements, *Nat. Commun.* **6**, 7298.
- Ramos A.C.A., Farias G.A., Almeida N.S., 2011. Thermodynamics of a Quasi-two Dimensional Electron Gas: Effects of Magnetic Fields, Temperature and Finite Width. *Physic E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **43**, 1878-1881.
- Varlamov A. A., Kavokin A.V., and Galperin Y.M., 2016. Quantization of entropy in a quasi-two-dimensional electron gas. *Phys.Rev. B*, **93**, 155404. doi: 10.1103/PhysRevB.93.155404
- Warburton, R.J., Gauer, C., Wixforth, A., Kotthaus, J.P., Brar, B. and Kroemer, H., 1996. Intersubband Resonances in InAsAlSb Quantum Wells: Selection Rules, Matrix Elements, and the Depolarization Field. *Physical Review B*, **53**, 7903. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.7903>
- Алешкин В.Я., Гавриленко В.И., Иконников А.В., Садофьев Ю.Г., Bird J.P., Johnson S.R., Zhang Y.-H., 2005. Циклотронный резонанс в легированных и нелегированных гетероструктурах InAs/ISb с квантовыми ямами. *ФТП*, **39**, 71.
- Глейзер Н.В., Ермолаев А.М., Рашба Г.И., Соляник М.А., 2011. Теплоемкость двумерного электронного газа со сверхрешеткой, *Вісник ХНУ*, № 962, серія «Фізика», **15**, 15-20.
- Гохфельд В.М., 2005. О термодинамике квазидвумерного электронного газа, *Физика низких температур*, **31**, 769-773.
- Кукушкин И.В, Мешков С.В, Тимофеев В.Ф., 1988. Плотность состояний двумерных электронов в поперечном магнитном поле. *УФН*. **155**, 2, 219–264.
- Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А., 2001. *Физика низкоразмерных систем / Под ред. А.Я. Шика.*—СПб.: Наука, 160 с.

ФИЗИКА ОТДЕЛЬНОГО НАНО РАЗМЕРНОГО p-n ПЕРЕХОДА В НЕУПОРЯДОЧЕННОМ КРЕМНИИ

Э.З. Имамов¹, Р.А. Муминов², Р. Рахимов², Т.А. Джалалов¹, А.Э. Имамов³

¹Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммада ал Хоразмий
Ташкент, 100200, Узбекистан, e-mail: erkinimamov@mail.ru

²Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз
Ташкент, 100084, Узбекистан

³Академия Министерства внутренних дел Республики Узбекистан
Ташкент, 100197, Узбекистан

Процесс преобразования солнечного излучения в электричество в отдельном нано размерном p-n переходе происходит в нано пространстве, где материя проявляет разнообразные и неожиданные свойства, которых в привычном макро состоянии, может вовсе и не быть (где металлы, как например, при переходах Мотта, могут превратиться в диэлектрики, а диэлектрики, наоборот, в металлы).

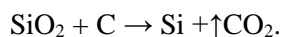
Из размерных соотношений видно, что в одном см² подобных нано размерных p-n переходов возникает до нескольких сот миллионов ($10^{-4} \text{ м}^2 / 10^{-12} \text{ м}^2 = 10^8$). И если даже ток, генерируемый в каждом нано размерном контакте, будет порядка десятков пикоампер ($10^{-10} - 10^{-11}$ пА), то величина генерируемого светового тока с одного см² от всех параллельно соединенных нано размерных p-n переходов нано отдельного солнечного элемента составит несколько миллиампер.

Созданные внутри монокристаллических участков неупорядоченного кремния сверхмалые нано размерные p-n переходы будут иметь преобразующие свойства, практически, совпадающие со свойствами традиционных диодов на монокристаллическом собственном кремнии.

Именно эти два обстоятельства, характерные для солнечного элемента с нано размерными гетеро контактными структурами, придает оптимизм процессу разработки на его основе эффективных, дешевых, устойчивых и долгоживущих солнечных элементов.

В цикле [1-14] на протяжении ряда лет изучается возможность разработки эффективных, дешевых, устойчивых и долгоживущих солнечных элементов (СЭ). В отличии от общепринятой практики эту задачу предлагается решать не применением в качестве материалы базы солнечного элемента только монокристаллического кремния (многократно дорогого, но с высокой степенью чистоты и кристалличности), а использованием другой модификации кремния - более дешевой, с практически неупорядоченной, сильно дефектной и не совсем кристаллической структурой.

Такую модификацию кремния получают из SiO₂ - диоксида кремния (или кремнезема) на первом же технологическом этапе очистки кремния на основе химической реакции (используя ещё дополнительные шесть этапов сильно энергоёмких и, главное, дорогостоящих технологических операций, получают монокристаллический кремний):



Как и любое твердое тело, в природе кремний может быть и в кристаллическом и неупорядоченном виде. Однако, отдельного существования его только с одной конкретной модификацией - либо строго кристаллической, либо поликристаллической, либо неупорядоченной - не бывает. Обычно в природе в одном твердом теле все эти её разновидности существуют определенных пропорциях. Например, твердотельный кремний в зависимости от взаимного соотношения между модификациями подразделяется на следующие типы:

- монокристаллический кремний – объемы кристаллической фазы значительно превосходят бесструктурную компоненту;
- поликристаллический кремний - при соизмеримых объемах обоих компонент;
- неупорядоченный кремний - в количественном соотношении сильно превалирует бесструктурная составляющая, с обилием разнообразных структурных дефектов (показателем кристалличности может служить степень дефектности: дефектность монокристаллического Si - (99,999–99,9999999%); дефектность поликристаллического Si – (99–99,99%); дефектность неупорядоченного Si - (95–99%)).

Предполагаемая нами модификация кремния в виде неупорядоченного материала, является твердотельным раствором. В таком растворе различные бесструктурные большие дефектные формирования последовательно чередуются с длинными (порядка мкм) и тонкими **нано размерными** прослойками с геометрически четко выраженной структурой.

Эти длинные и тонкие nano размерные прослойки в работе [15] названы «монокристаллическими капиллярами». Они зарождаются у освещаемой поверхности подложки и, пронизывая всю её толщину, заканчиваются на тыльной поверхности (рис. 1-а).

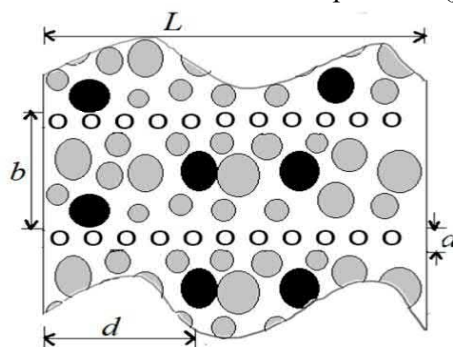


Рисунок 1-а. Модель технического кремния в поперечном по толщине разрезе, при $b \gg a$ - бесструктурная модификация кремния (b) гораздо больше толщины кристаллической области (a). L – толщина подложки солнечного элемента порядка 250–450 мкм, O – нейтральные доноры, a - толщина монокристаллического капилляра ($o\ o\ o\ o\ o\ o$ - порядка 5-25 нм).

На поверхности подложки из неупорядоченного кремния можно вырастить nano кластер из другого полупроводника. При соблюдении определенных технологических условий nano кластер с гораздо большей вероятностью растет на поверхности подложки в тех областях, которые отличаются высокой кристаллическостью, то есть в пределах «монокристаллических капилляров».

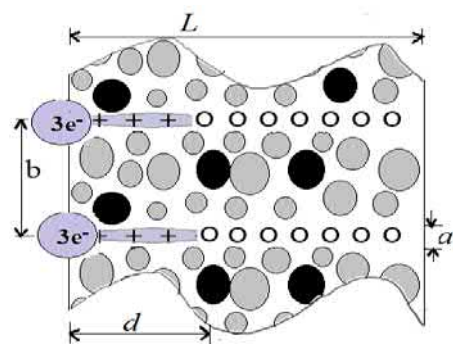


Рисунок 1-б. Фрагмент модели СЭ со сверхмалыми nano гетеро переходами (для примера: заряд p-области $q = 3e^-$ а n- области $q = 3e^+$). Они созданы внутри монокристаллических нитей (+ + + - сотни миллионов на cm^2). b - межкристаллические средние расстояния между прослойками (несколько мкм), d – толщина области контактного поля или области пространственного заряда (+ + + - десятки мкм)

За счет упругих напряжений между nano кластером и более кристаллическими участками подложки происходит взаимодействие с образованием устойчивой nano гетеро контактной системы (если тело характеризуется nano размерностью хотя бы в одном из трех направлениях, то его считают nano размерным объектом с соответствующими размерными проявлениями своих отдельных свойств). У этой nano гетеро контактной системы, например, p-область сосредоточена на нанокластере (и она наноразмерна!), а её n-область толщиной в несколько мкм - полностью расположена на «монокристаллических капиллярах» подложки (рис. 1-б).

Вывод: Предлагается механизм перехода на эффективную солнечную энергетику путем разработки технологии создания эффективных солнечных элементов с nano размерными p-n переходами внутри nano размерных монокристаллических участков, то есть привлечь методы нанотехнологии в солнечную энергетику.

Список литературы

1. Имамов Э.З., Мунинов Р.А., Джалалов Т.А., Каримов Х.Н., 2019. Влияние nano технологического воздействия на параметры солнечного элемента. Научный вестник. 1, 25-27.
2. Имамов Э.З., Мунинов Р.А., Джалалов Т.А., Каримов Х.Н., Эргашев Г., 2019. Nano технологическая трансформация иллюзорных свойств макромра. Узбекский физический журнал. 3, 173-179.
3. Имамов Э.З., Мунинов Р.А., Джалалов Т.А., Каримов Х.Н., 2019. Кремниевый солнечный элемент с малыми p-n переходами. Физика полупроводников и микроэлектроника. 4, 14-21.

4. Джалалов Т.А., Имамов Э.З., Муминов Р.А., 2018. Наноструктурный кремниевый солнечный элемент. Ташкент: “Дитаф”. 106 с.
5. Джалалов Т.А., Имамов Э.З., Муминов Р.А., Рахимов Р.Х., 2018. Расширение спектра эффективного поглощения солнечных элементов с нановключениями. *Computational nanotechnology*. 1, 155-167.
6. Jalalov T.A., Imamov E.Z., Muminov R.A., Sabirov H., Atoev Sh.Sh., 2018. Solar elements based on noncrystalline silicon with nanostructured impacts. *Computational nanotechnology*. 3, 85-90.
7. Имамов Э.З., Муминов Р.А., Джалалов Т.А., Каримов Х.Н., 2019. О проблеме оптимизации свойств кремниевого солнечного элемента. *Proceedings of V - International scientific - practical conference “Global science and innovations 2019: Central Asia”*. Astana, Kazakhstan, march 2019. II-volume, 154-157.
8. Imamov E.Z., Muminov R.A., Jalalov T. Kh., Karimov N., 2019. Optimization of the properties of silicon solar cell. *Proceedings of International scientific-practical conference «Ауэзовские чтения – 17: новые импульсы науки и духовности в мировом прост-ве» IX-volume*. Shimkent. Kazakhstan-2019. 162-163.
9. Imamov E.Z., Muminov R.A., Karimov H.N., Umarova F.T., 2019. Photovoltaic Properties Of Silicon Solar Cell Micron-Scale. IX-th international conference “Modern problems of nuclear physics and nuclear technologies” September 24-27, 2019. Tashkent, Republic of Uzbekistan. 231-237.
10. Джалалов Т.А., Имамов Э.З., Муминов Р.А., Каримов Х.Н., 2019. О приоритетных направлениях развития энергетики в Узбекистане на занятиях физики. “Иқтисодийнинг тармоқларини инновацион ривожланишида ахборот-коммуникация технологияларининг аҳамияти” Республика илмий-техник анжуманининг маърузалар тўплами. 2019-йил 14-15 март. 429-434.
11. Имамов Э.З., Муминов Р.А., Джалалов Т.А., Каримов Х.Н., 2019. Отличительные особенности солнечных элементов с наногетероконтактными структурами. “Физика фанининг ривожда истеъдодли ёшларнинг ўрни - Риак-ХП-2019” Республика илмий анжумани материаллари. 2019-йил 18-май. 300-303.
12. Имамов Э.З., Муминов Р.А., Джалалов Т.А., Каримов Х.Н., 2019. Ўзбекистонда атом электр станцияларидан фойдаланиш истикболлари. «Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» мавзусидаги Республика илмий-назарий анжумани материаллари. 4-бўлим. Нукус-2019. 144-146.
13. Имамов Э.З., Муминов Р.А., Джалалов Т.А., Каримов Х.Н., 2018. Преимущества солнечных элементов с наногетероструктурами. Материалы Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых «Инновационные технологии в науке и образовании» 20-21 ноября 2018 г., Нукус – 2018. 1, 5-6.
14. Имамов Э.З., Джалалов Т.А., Муминов Р.А. Электрофизические свойства «наноразмерного р-п перехода». Материалы Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых «Инновационные технологии в науке и образовании» 20-21 ноября 2018 г. Нукус – 2018. 1, 88-91.
15. Цой Б., 2012. Преобразователь Электромагнитного Излучения. Патент в Евразийском патентном ведомстве - EP2405487 A1. Цой Б., 2011. Способ изготовления пучкового перехода, пучковый преобразователь электромагнитного излучения Патент во всемирной организации интеллектуальной собственности - №WO 2011/040838 A2.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ НАНОТРУБКАХ С КОНЕЧНЫМИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ ЯМАМИ

А. Гулямов, А. Давлатов

Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: abror.davlatov.2012@mail.ru

Аннотация

Двумя методами рассчитана энергия электронов и дырок в цилиндрических квантовых нанотрубках с конечными потенциальными ямами. Рассчитана энергия электрона двумя способами для цилиндрических нанотрубок различного радиуса. При расчетах учитывается непараболичность энергетического спектра электронов. Проведён анализ зависимости энергии электронов и дырок от внутреннего и внешнего радиусов, определено, что энергия электронов и дырок в цилиндрических нанотрубках с постоянной толщиной слабо зависит внутреннего радиуса. Результаты были получены для гетероструктуры InP/InAs.

Ключевые слова: Квантовая нить, нанотрубка, конечная потенциальная яма, электрон, эффективная масса, параболическая зона, непараболическая зона, метод конечной разности.

1. Введение

За последние годы проведено множество работ по расчету энергии электронов и дырок в квантовых ямах на основе гетероструктур InP/InAs/InP, это обусловлено тем, что на сегодняшний день создание приборов нового поколения во многом зависит от полупроводниковых наноструктур.

В работах (Mohan, 2005, Motohisa, 2004) приведены различные технологии выращивания квантовых нитей и получены нанонити различных размеров. В работе (Mohan, 2006) экспериментально получена нанотрубка и показано что площадь ее поперечного сечения в форме шестиугольника. Методом фотOLUMИнесцентной спектроскопии исследованы оптические свойства квантовых нитей на основе InAs/InP (Mazur, 2009).

В полупроводниках типа III-V и в гетероструктурах на их основе дисперсия электронов имеет сильную непараболичность, для исследования спектра носителей зарядов этих материалов использовалась модель Кейна (Kane, 1957). В работе (Godoy, 2005) теоретически исследован энергетический спектр электрона с непараболическим законом дисперсии в квантовых нитях с прямоугольной формой поперечного сечения. Авторы работ (Wong, 2011) также теоретически исследуют энергетический спектр электрона с непараболическим законом дисперсии в квантовых нитях, однако с гексагональной и треугольной формой поперечного сечения. В работах (Esposito, 2009) для определения энергетического спектра и волновой функции электрона в квантовых нитях с прямоугольной формой поперечного сечения получены решения уравнения Шредингера с помощью различных математических методов. Исследовано влияние электрического поля на энергетический спектр прямоугольной квантовой нити.

Авторами работ (Lima, 2008) получены аналитические решения уравнения Шредингера для цилиндрических квантовых нитей с конечным потенциалом и параболическим законом дисперсии.

В данной работе двумя методами рассчитана энергия электронов и дырок для цилиндрической квантовой нанотрубки с конечной потенциальной ямой. При этом учитывается непараболичность закона дисперсии электронов и дырок.

2. Аналитический метод расчета энергии электрона в цилиндрической квантовой нанотрубке с конечной высотой потенциальной ямы.

Пусть потенциальная энергия электрона в цилиндрической квантовой нанотрубке с конечной глубиной дана следующим выражением (Рисунок 1)

$$U(\mathbf{r}) = U(\rho) = \begin{cases} W & \text{если } 0 < \rho < R_1, \\ 0 & \text{если } R_1 \leq \rho \leq R_2, \\ W & \text{если } R_2 < \rho, \end{cases} \quad (1)$$

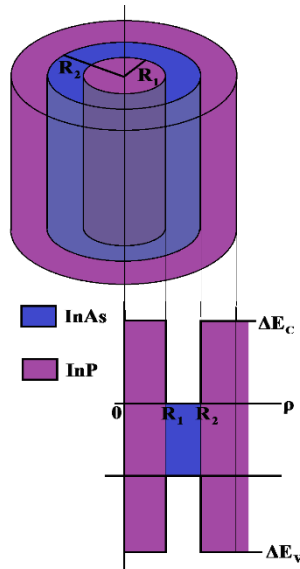


Рис. 1. Геометрическая и потенциальная схема цилиндрической нанотрубки с конечной потенциальной ямой

Уравнение Шредингера в цилиндрической системе координат в данном случае выглядит следующим образом

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\rho}{m(\rho)} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = Ef(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Решение радиальной части уравнения будет

$$\psi(\rho) = \begin{cases} A_1 K_l(\gamma_B \rho) + B_1 I_l(\gamma_B \rho), & 0 < \rho < R_1 \\ A_2 J_l(k_A \rho) + B_2 N_l(k_A \rho), & R_1 \leq \rho \leq R_2 \\ A_3 K_l(\gamma_B \rho) + B_3 I_l(\gamma_B \rho), & R_2 < \rho \end{cases}. \quad (2)$$

Если учесть, что волновая функция внутри цилиндрической квантовой нанотрубки конечна и равна нулю при бесконечном удалении от центра квантовой нанотрубки, то выражение (2) принимает следующий вид

$$\psi(\rho) = \begin{cases} B_1 I_l(\gamma_B \rho), & 0 < \rho < R_1 \\ A_2 J_l(k_A \rho) + B_2 N_l(k_A \rho), & R_1 \leq \rho \leq R_2 \\ A_3 K_l(\gamma_B \rho), & R_2 < \rho \end{cases}. \quad (3)$$

Для непрерывности волновой функции необходимо выполнение следующих условий

$$\begin{aligned} \psi_1(\rho)|_{\rho=R_1} &= \psi_2(\rho)|_{\rho=R_1}, & \frac{1}{m_B} \frac{d\psi_1(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=R_1} &= \frac{1}{m_A} \frac{d\psi_2(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=R_1} \\ \psi_2(\rho)|_{\rho=R_2} &= \psi_3(\rho)|_{\rho=R_2}, & \frac{1}{m_A} \frac{d\psi_2(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=R_2} &= \frac{1}{m_B} \frac{d\psi_3(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=R_2} \end{aligned}. \quad (4)$$

Применяя граничные условия (4) к выражению (3) получим следующую систему уравнений

$$\begin{cases} B_1 I_l(\gamma_B R_1) = A_2 J_l(k_A R_1) + B_2 N_l(k_A R_1) \\ \frac{1}{m_B} B_1 I_l'(\gamma_B R_1) = \frac{1}{m_A} (A_2 J_l'(k_A R_1) + B_2 N_l'(k_A R_1)) \\ A_2 J_l(k_A R_2) + B_2 N_l(k_A R_2) = A_3 K_l(\gamma_B R_2) \\ \frac{1}{m_A} (A_2 J_l'(k_A R_2) + B_2 N_l'(k_A R_2)) = \frac{1}{m_B} A_3 K_l'(\gamma_B R_2) \end{cases} \quad (5)$$

Решая систему уравнений (5) получим следующее трансцендентное уравнение

$$\frac{\frac{m_A}{m_B} J_l(k_A R_1) I_l'(\gamma_B R_1) - J_l'(k_A R_1) I_l(\gamma_B R_1)}{\frac{m_A}{m_B} J_l(k_A R_2) K_l'(\gamma_B R_2) - J_l'(k_A R_2) K_l(\gamma_B R_2)} = \frac{N_l'(k_A R_1) I_l(\gamma_B R_1) - \frac{m_A}{m_B} N_l(k_A R_1) I_l'(\gamma_B R_1)}{N_l'(k_A R_2) K_l(\gamma_B R_2) - \frac{m_A}{m_B} N_l(k_A R_2) K_l'(\gamma_B R_2)}. \quad (6)$$

Трансцендентное уравнение (6) позволяет провести расчет энергии электронов и дырок в цилиндрических квантовых нанотрубках с конечной потенциальной ямой.

3. Метод конечных разностей расчета энергии электрона в цилиндрической квантовой нити и в квантовой нанотрубке с конечной высотой потенциальной ямы.

С учётом эффективной массы уравнение Шредингера будет выглядеть следующим образом

$$-\frac{\hbar^2}{2\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\rho}{m(\rho)} \frac{\partial}{\partial \rho} \psi(\rho) + V(\rho) \psi(\rho) = E \psi(\rho). \quad (7)$$

В работе (Harrison, 2005) используется уравнение (7) для параболического закона дисперсии и решается оно методом конечных разностей. Мы попробуем решить уравнение (7) тем же методом для непараболического закона дисперсии. В данном случае волновую функцию и производную эффективной массы представим в следующем виде.

$$\frac{d\psi}{d\rho} \approx \frac{\psi(\rho + \delta\rho) - \psi(\rho - \delta\rho)}{2\delta\rho}, \quad (8.1)$$

$$\frac{d^2\psi}{d\rho^2} \approx \frac{\psi(\rho + \delta\rho) - 2\psi(\rho) + \psi(\rho - \delta\rho)}{(\delta\rho)^2}, \quad (8.2)$$

$$\frac{dm}{d\rho} \approx \frac{m(\rho + \delta\rho) - m(\rho - \delta\rho)}{2\delta\rho}. \quad (8.3)$$

Пользуясь (7), (8.1), (8.2) и (8.3) получим следующее

$$\psi(\rho + \delta\rho) = \frac{8 \left\{ \frac{(\delta\rho m(\rho))^2}{\hbar^2} [V(\rho) - E] + m(\rho) \right\}}{\left\{ 2m(\rho) \left(2 + \frac{\delta\rho}{\rho} \right) - m(\rho + \delta\rho) + m(\rho - \delta\rho) \right\}} \psi(\rho) - \frac{\left\{ 2m(\rho) \left(2 - \frac{\delta\rho}{\rho} \right) + m(\rho + \delta\rho) - m(\rho - \delta\rho) \right\}}{\left\{ 2m(\rho) \left(2 + \frac{\delta\rho}{\rho} \right) - m(\rho + \delta\rho) + m(\rho - \delta\rho) \right\}} \psi(\rho - \delta\rho) \quad (9)$$

Если для волновых функций известны значения $\psi(\rho - \delta\rho)$ и $\psi(\rho)$, то с помощью (9) можно определить значение $\psi(\rho + \delta\rho)$ для произвольной энергии. Чтобы произвести расчет волновой функции и энергии электронов и дырок необходимо учесть следующие три граничные условия.

$$\psi(\infty) \rightarrow 0, \quad \psi(0) = 1, \quad \psi(\delta\rho) = 1$$

4. Анализ полученных результатов.

Известно, что постоянная решетки для InP равна 0.5869 nm и это значение близко к значению постоянной решетки для InAs 0.6058 nm (Davies, 1997). Это позволяет получить идеальную гетероструктуру используя эти материалы. На рисунке 2 приведена зонная диаграмма гетероструктуры на основе InP/InAs. Для учета непараболичности зоны воспользуемся моделью Кейна (Kane, 1957). В работах (Godoy, 2005, Harrison, 2005, Baymatov, 2017) приведены различные приближения для эффективной массы, мы будем использовать следующее выражение для эффективной массы

$$m_{InPi}(E) = m_{0InPi} (1 + \alpha_{InPi}(E - V(\rho))) \quad (10)$$

$$\alpha_{InPi} = \frac{1}{E_{gInP}} \left(1 - \frac{m_i}{m_0} \right)^2, \quad \alpha_{InAsi} = \frac{1}{E_{gInAs}} \left(1 - \frac{m_i}{m_0} \right)^2,$$

где $i = e, hh, lh$.

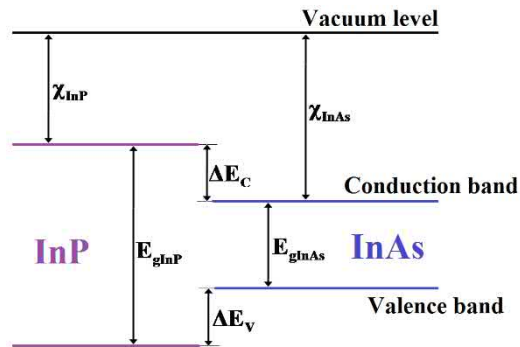


Рис. 2. Зонная диаграмма гетероструктуры InP/InAs.

Для наших расчетов мы выберем параметры, приведенные в таблице 1.

Табл. 1. Material parameters of InAs and InP (Davies, 1997, Adachi, 1982, Robertson, 2006)

Material parameters	E_g (eV)	$\frac{m_e}{m_0}$	$\frac{m_{hh}}{m_0}$	$\frac{m_{lh}}{m_0}$	χ (eV)	α_e (1/eV)	α_{hh} (1/eV)	α_{lh} (1/eV)	Δ_0 (eV)	ΔE_C (eV)	ΔE_V (eV)
InAs	0.36	0.023	0.41	0.026	4.91	2.65	0.97	2.63	0.38	0.52	0.47
InP	1.35	0.077	0.65	0.096	4.39	0.63	0.09	0.6	0.11		

E_g -ширина запрещенной зоны, m_e/m_0 -эффективная масса электрона в зоне проводимости, m_{hh}/m_0 , m_{lh}/m_0 -эффективная масса легких и тяжелых дырок в валентной зоне, χ -электронное средство, α_i -коэффициент непараболичности, Δ_0 - спин-орбитальное взаимодействие.

Полученное выражение (6) позволяет рассчитывать энергию в цилиндрических нанотрубках с внутренним и внешним радиусом R_1 и R_2 соответственно. Проведено сравнение полученных результатов по выражению (6) и по выражению (9) (рис. 3,4,5). Расчеты выполнены с учетом непараболичности зон с помощью выражения (10). Результаты, приведенные на рисунке 6, позволяют сделать следующее заключение: при постоянной толщине цилиндрических нанотрубок, имеется слабая зависимость энергии частицы от внутреннего радиуса R_1 , то есть с увеличением R_1 наблюдается слабый рост энергии частиц.

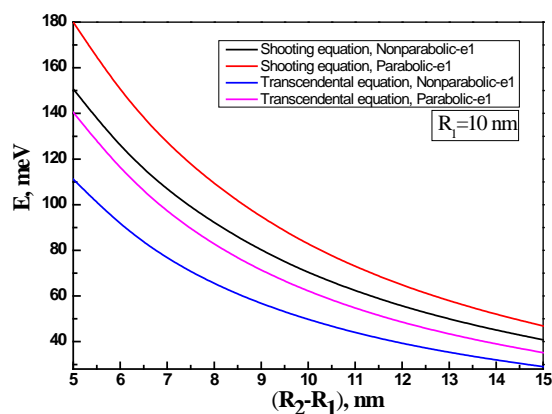


Рис. 3 Зависимость энергии электрона от толщины слоя цилиндрической квантовой нанотрубки с конечным потенциалом

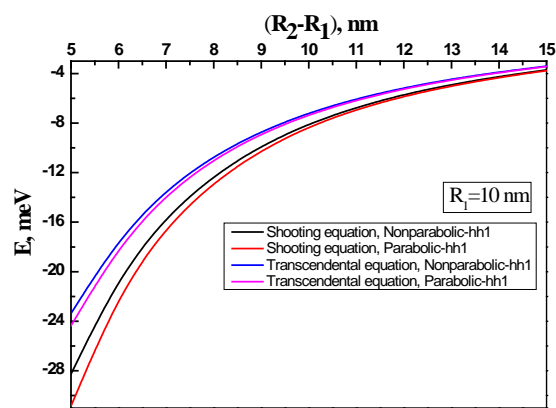


Рис. 4 Зависимость энергии тяжелой дырки от толщины слоя цилиндрической квантовой нанотрубки с конечным потенциалом

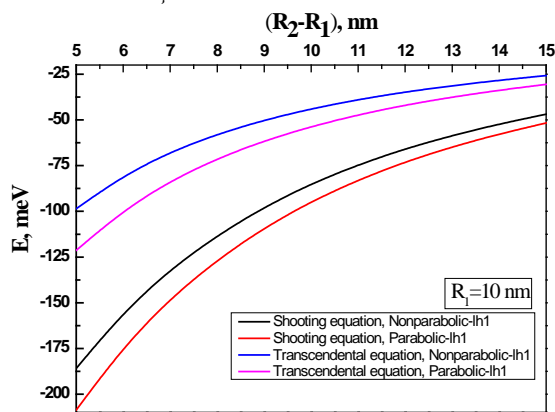


Рис. 5 Зависимость энергии легкой дырки от толщины слоя цилиндрической квантовой нанотрубки с конечным потенциалом

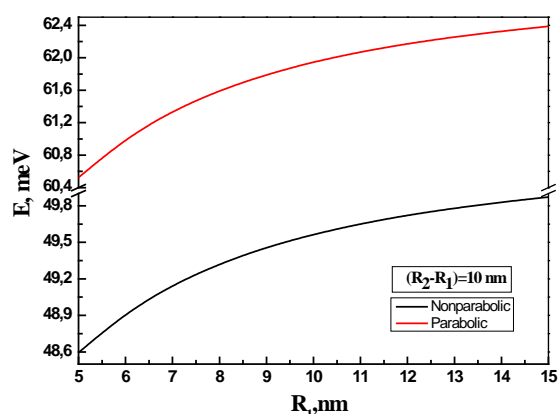


Рис. 6 Зависимость энергии частицы от внутреннего радиуса с постоянной толщиной слоя цилиндрической квантовой нанотрубки и с конечным потенциалом

5. Заключение

Двумя методами решено уравнение Шредингера для цилиндрической цилиндрической нанотрубки. При решении уравнения Шредингера учитывалось изменение эффективных масс электронов и дырок. Проведен расчет энергии электронов и дырок в цилиндрической нанотрубке, а также проведено сравнение влияний параболичности и непараболичности зон. Показано, что при постоянной толщине цилиндрических нанотрубок, имеется слабая зависимость энергии частицы от изменения внутреннего радиуса R_1 , то есть с увеличением R_1 наблюдается слабый рост энергии частиц.

Список литературы

- Adachi S., 1982. Material parameters of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ and related binaries. *J. Appl. Phys.* 53, 8775.
- Baymatov P.J., Abdulazizov B.T., 2017. Concentration dependences of the electron effective mass, Fermi energy, and filling of subbands in doped InAs/AlSb quantum wells. *Ukr. J. Phys.* 62, 1, 46-50.
- Davies J., 1997. Properties of important semiconductors. In *The Physics of Low-dimensional Semiconductors: An Introduction* (pp. 410-411). Cambridge: Cambridge University Press.
- Esposito A., Luisier M., Frey M., Schenk A., 2009. A nonparabolicity model compared to tight-binding: The case of square silicon quantum wires. *Solid State Electronics* 53, 376-382.
- Godoy A., Yang Z., Ravaoli U., Gámiz F., 2005. Effects of nonparabolic bands in quantum wires. *J. Appl. Phys.* 98, 013702.
- Harrison P., 2005. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*, 4th Edition. John Wiley. 624 Pages.
- Kane E., 1957. Band structure of indium antimonide. *J. Phys. Chem. Solids.* 1, 249.
- Lima F M S., Nunes O A C., Fonseca A L A., Amato M A., Silva Jr., 2008. Effect of a terahertz laser field on the electron-DOS in a GaAs/AlGaAs cylindrical quantum wire: finite well model. *Semicond. Sci. Technol.* 23, 125038.

- Mazur Y.I., Dorogan V.G., Bierwagen O., Tarasov G.G., DeCuir Jr E.A., Noda S., Zhuchenko Z. Y., Manasreh M. O., Masselink W. T., Salamo G. J., 2009. Spectroscopy of shallow InAs/InP quantum wire nanostructures. *Nanotechnology* 20, 065401 (p.10).
- Mohan P., Motohisa J., Fukui T., 2005. Controlled growth of highly uniform, axial/radial direction-defined, individually addressable InP nanowire arrays. *Nanotechnology* 16, 2903–2907.
- Mohan P., Motohisa J., Fukui T., 2006. Realization of conductive InAs nanotubes based on lattice-mismatched InP/InAs core-shell nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 88, 013110.
- Motohisa J., Noborisaka J., Takeda J., Inari M., Fukui T., 2004. Catalyst-free selective-area MOVPE of semiconductor nanowires on (111)B oriented substrates. *J. Cryst. Growth* 272, 180–185.
- Robertson J. and Falabretti B., 2006. Band offsets of high K gate oxides on III-V semiconductors. *J. Appl. Phys.* 100, 014111.
- Wong B.M., Léonard F., Li Q., Wang D. T., 2011. Nanoscale Effects on Heterojunction Electron Gases in GaN/AlGaN Core/Shell Nanowires. *Nano Lett.* 11, 3074–3079.

ТЕРМОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ВАРИЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Ш. Усмонов^{1,2}, А. Мягкий^{3,4}, А. Саидов¹, С. Усмонова¹

¹Физико-технический институт Академии наук Республики Узбекистан
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: sh_usmonov@rambler.ru, amin@uzsci.net

²Чирчикский государственный педагогический институт
Чирчик, 111700, Узбекистан

³Харьковский национальный университет радиоэлектроники
Харьков, 61166, Украина, e-mail: aleksandr.mjagky@nure.ua

⁴Общество с ограниченной ответственностью «Будущее в Зеленой Энергетике»
Клинцы, 243146, Россия

Аннотация

Исследовано возникновение термоэлектродвижущей силы в варизонных полупроводниках при отсутствии градиента температуры. Приведены термоэлектрические уравнения, которые описывают возникновение термостимулированные разности потенциалов и тока в варизонных полупроводниках при их нагреве без градиента температуры.

Ключевые слова: термовольтаический эффект, варизонный полупроводник, термоэлектродвижущая сила.

1. Введение

В последнее время был обнаружен новый эффект – возникновение электродвижущей силы (эдс) в полупроводниковых образцах (без всяких гомо-, гетеро- или изотипных переходов, без барьеров типа металл-полупроводник и т.д.) при их нагреве без градиента температуры вдоль образца. В последствие этот эффект был назван термовольтаическим. Экспериментальные результаты, проведенные в различных научных центрах, показали, что этот эффект наблюдается в различных полупроводниковых образцах с неоднородным составом, в частности, в полукристаллическом кремнии, полученного переплавкой на солнечной печи технического кремния марки КРЗ [1-4], в поликристаллическом образце сульфида-самария (SmS) с искусственно созданным градиентом концентрации избыточных относительно стехиометрического состава ионов самария [5-7], в оксиде цинка (ZnO), неоднородно легированного примесями с переменной валентностью [8], в pSi-n(Si₂)_{1-x}(ZnS)_x структуре с плавно изменяющимся составом твердого раствора (Si₂)_{1-x}(ZnS)_x [9], в nGe-p(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x структуре с варизонным слоем из твердого раствора (InSb)_{1-x}(Sn₂)_x [10], в варизонных твердых растворах кремний-германия Si_{1-y}Ge_y (0.2 ≤ y ≤ 1) с плавно изменяющимся составом [11]. Несмотря на достаточное количество экспериментальных результатов, в данное время отсутствует единой теории, объясняющей возникновения термовольтаического эффекта. В данной работе рассмотрены возможности возникновения термостимулированной эдс в полупроводниковых образцах с неоднородным составом, в частности в варизонных полупроводниках при их нагреве без градиента температуры.

2. Возможности возникновения термостимулированной эдс при однородном нагреве

Рассмотрим полупроводник с неоднородным составом, в котором концентрация носителей заряда – как электронов, так и дырок, достаточно для возникновения ощутимого электрического тока при его возбуждении. Обозначим через T_k температуры электронного газа ($k = 1$) в полупроводнике, или – дырок ($k = 2$). Пусть образец не имеет внутренних энергетических барьеров, образованных неизотипными переходами, гетеропереходами или переходами типа металл-полупроводник. Воспользуемся выражением, связывающего напряженности электрического поля (E) и электрического потенциала (φ) - $E = -\text{grad}\varphi$, законом Ома $\varepsilon = I \cdot R$, где I – сила тока, R – полное электрическое сопротивление контура, в случае с единичным поперечным сечением контура $R = \oint (1/\sigma) dx$, σ - полная электропроводность контура. Возникновение парциального тока в образце неоднородного состава при его нагреве можно описать уравнением:

$$j_k = -\sigma_k \left(\frac{d}{dx} \tilde{\varphi}_k + \alpha_k \frac{d}{dx} T_k \right), \quad (1)$$

где j_k – плотность тока, σ_k – электропроводность, $\tilde{\varphi}_k = F_k/e_k = \varphi + \mu_k/e_k$ – электрохимический потенциал, F_k – квазиуровень Ферми, e_k – электрический заряд, μ_k – химический потенциал, α_k – коэффициент термо эдс для k -того сорта носителя заряда. Первый член в скобке в выражение (1) описывает термовольтаический эффект, а второй – классический термоэлектрический эффект. Возникающий термо эдс с участием всех сортов носителей тока описывается следующим выражением:

$$\varepsilon = -\oint \sum_{k=1}^N \frac{\sigma_k}{\sigma} \left(\frac{d}{dx} \tilde{\varphi}_k + \alpha_k \frac{d}{dx} T_k \right) dx, \quad (2)$$

где $\sigma = \sum_{k=1}^N \sigma_k$. Следует отметить, что температура T_k входит в уравнение (2) в двух слагаемых: в первое - скрыто в $\tilde{\varphi}_k(T)$ и во второе - напрямую как градиент T_k . В случае, когда отсутствует градиент температуры вдоль образца ($T_k = \text{const}$) второе слагаемое в (2) обращается в нуль. Предположим, что контур состоит из нескольких m слоев неоднородного состава (варизонные материалы, переменное легирование, изменение стехиометрического состава бинарных соединений и т.п.), то тогда конечное уравнение в общем виде, будет иметь следующий вид:

$$\varepsilon = -\sum_{i=1}^m \left[\oint \sum_{k=1}^N \frac{\sigma_{k,i}}{\sigma} \left(\frac{d}{dx} \tilde{\varphi}_{k,i} + \alpha_{k,i} \frac{d}{dx} T_{k,i} \right) dx \right] \quad (3)$$

где i – номер соответствующего слоя.

Рассмотрим случае единичного варизонного слоя полупроводника. Пусть температура в образце будет постоянной $T_k = \text{const}$. В этом случае эдс возникает тогда, когда выполняется условие

$$\psi = \left(\frac{\mu_2}{e_2} - \frac{\mu_1}{e_1} \right) \neq \text{const}, \quad (4)$$

так и выполняется соотношение для электропроводности: $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \neq \text{const}$.

Проведя замену переменных относительно φ получим :

$$\varepsilon = \oint \frac{\sigma_1}{\sigma} \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu_2}{e_2} - \frac{\mu_1}{e_1} \right) dx = \oint \frac{\sigma_2}{\sigma} \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu_1}{e_1} - \frac{\mu_2}{e_2} \right) dx. \quad (5)$$

Очевидно, что появление термо эдс обуславливается неравностью и неоднородностью среды, а также ее биполярностью ($N = 2$) и являются в частности, теми известными условиями для возникновения термо эдс в полупроводнике при $T_k = \text{const}$. Таким образом, в разомкнутой цепи возникает термо эдс, а при замыкании цепи течет электрический ток в полном соответствии уравнению (1).

Теперь учтем, что значение химических потенциалов электронов и дырок μ_n и μ_p зависят от температур T_n и T_p , для термо эдс при разогреве носителей получим:

$$\varepsilon = \frac{1}{e_p} \oint \frac{\sigma_n}{\sigma} \frac{d}{dx} (\delta\xi_p + \delta\xi_n) dx = \frac{1}{e_n} \oint \frac{\sigma_p}{\sigma} \frac{d}{dx} (\delta\xi_p + \delta\xi_n) dx \quad (6)$$

где $\delta\xi = \xi_k - \xi_{k0}$, $\xi_k = \xi_k(T_k, n_k) = T_k \ln \left(\frac{n_k}{N_k(T_k)} \right)$, $\xi_{k0} = \xi_{k0}(T_0, n_{k0})$, n_{k0} и n_k – равновесная и неравновесная концентрация носителей заряда, $N_k(T_k)$ – эффективная плотность состояний в соответствующей зоне. Учитывая, что полупроводник считается невырожденным, получим из (6) для эдс следующее выражение:

$$\varepsilon = -\frac{\theta_p}{e_p} \oint \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} \left(\frac{dE_g}{dx} \left(1 - \frac{\theta_n}{\theta_p} \right) \frac{d\xi_{ng}}{dx} \right) dx, \quad (7)$$

где $\theta_k = (T_k - T_0)/T_0$, E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника [12]. Из (7) следует, что в замкнутом контуре с неоднородным легированием и тем более с переменной шириной запрещенной зоны будет возникать эдс в условиях однородного нагрева всего контура.

3. Заключение

Таким образом, получено уравнение, которое описывает возникновение электродвижущей силы в варизонных полупроводниках при однородном нагреве их без градиента температуры вдоль образца. Полученное уравнение свидетельствует о том, что чем больше изменения ширины запрещенной зоны и уровня легирования вдоль образца, тем больше значение электродвижущей силы, возникающей при однородном нагреве.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ФА-Ф2-003 Республики Узбекистан: «Фото-, термоэлектрические и излучательные эффекты в новых многокомпонентных твердых растворах с нанокристаллами на основе молекул элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений».

Список литературы

1. Saidov A.S., Abakumov A.A., Saidov M.S., Usmonov Sh.N., and Kholikov K.T., 2007. Applied Solar Energy. **43**, 4, 266.
2. Саидов А.С., 2008. Термоэлектрические свойства технического кремния, переплавленного на солнечной печи. Гелиотехника. 3, 57-58.
3. Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Маншуров Ш.Т., 2011. Природа термо voltaических токов и напряжений, наблюдаемых при исследовании поликристаллического кремния полученного пятикратной переплавкой технического кремния на солнечной печи. Гелиотехника. 2, 7-9.
4. Saidov A.S., Leiderman A.Yu., Suleimanov Kh.M., and Ayukhanov R.A., 2012. Applied Solar Energy. **48**, 2, 76.
5. Каминский В.В., Соловьев С.М., 2001. ФТТ. **43**, 3, 423-426.
6. Каминский В.В., Казанин М.М., 2008. Письма в ЖТФ. **34**, 8, 92-94.
7. Каминский В.В., Дидик В.А., Казанин М.М., Романова М.В., Соловьёв С.М., 2009. Письма в ЖТФ. **35**, 21, 16.
8. Пронин И.А., Аверин И.А., Божинова А.С. и др., 2015. Письма в ЖТФ, **41**, 19, 23.
9. Саидов М.С., Саидов А.С., Усмонов Ш.Н., Амонов К.А., 2009. Термо voltaический эффект $pSi_n(Si_2)_{1-x}(ZnS)_x$ структур. Гелиотехника. 4, 102-104.
10. Саидов А.С., Усмонов Ш.Н., Асатова У.П., 2010. Термоэлектрические свойства $nGe-p(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ гетероструктур. Гелиотехника. 2, 25-28.
11. Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Каршиев А.Б., 2016. Письма в ЖТФ. **42**, 14, 21.
12. Щука А.А., 2007. Нанoeлектроника. М.: Физматкнига.

НИЗКООМНЫЙ ОМИЧЕСКИЙ КОНТАКТ ДЛЯ 4H-SiC

Х. Жураев, А. Гулямов

Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз,
Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: khimmatali@gmail.com

Аннотация

Показано, что при термической обработке в вакуумной установке при температуре 700°C в образцах 4H-SiC образуется барьер Шоттки, а при температуре 900°C атомы никеля начинают активно диффундировать в глубь кристалла n-4H-SiC, что приводит к исчезновению резкой границе металл-полупроводник и соответственно барьера Шоттки. Определено удельное сопротивление никелевых омических контактов полученных для 4H-SiC n-типа. Самое низкое удельное сопротивление омического контакта составляло порядка $1.76 \cdot 10^{-5}$ Ом·см.

Ключевые слова: омический контакт, термический отжиг, барьер Шоттки, карбид кремний.

1. Введение

Результаты исследований по карбиду кремния широко применяются в полупроводниковом приборостроении и в электронике. На его основе изготавливаются диоды Шоттки, выпрямительные диоды, силовые диоды, биполярные и полевые транзисторы и другие высокочастотные элементы силовой электроники.

Наиболее важными технологическими операциями при изготовлении карбидокремниевых приборов являются процессы формирования p-n-переходов и низкоомных омических контактов.

Основной материалы в качестве металл омического контакта для карбида кремния никель, титан и алюминий широко используется.

В работе (Kim, 2018) изучены алюминиевые омические контакты для n-тип 4H-SiC, показано, что напыленный алюминий показал себя как хороший омический контакт, и в то время как термический отжиг приводит к значительному ухудшению контактных свойств, удельное сопротивление контакта было $3.97 \cdot 10^{-3}$, $4.1 \cdot 10^{-2}$, и 0.153 Ом·см, после напыления и отжига при температурах 200°C и 400°C, соответственно.

Омические контакты формировались распылением двухслойного Ti(100 нм)/Al(300 нм) на Al-имплантированные области p-типа с последующим быстрым отжигом при 950°C в Ar в течение 60 с. для p-типа SiC, значения удельного контактного сопротивления $(1.45-7.52) \cdot 10^{-4}$ Ом·см и $(0.35-3.7) \cdot 10^{-3}$ Ом·см были измерены для образца с крышкой и без крышки соответственно (Frazzetto, 2011).

Исследованию и технологии изготовления омических контактов посвящено множество работ (Юраков, 2015, Кудрик, 2013, Neudeck, 2006, Lee, 2002, Baliga, 2008, Stanislav, 2002, Kuchuk, 2008, Crofton, 2002, Lu, 2005, Jennings, 2003, Vivona, 2014).

В работе (Юраков, 2015), исследовано влияние быстрого термического отжига на физические свойства структур Ni/4H-SiC. Контактное сопротивление данной структуры определялось с помощью следующей эмпирической формулой

$$R_k = \frac{R_2 l_1 - R_1 l_2}{2 \cdot (l_1 - l_2)}, \quad (1)$$

где l_1 длина малого резистора R_1 , l_2 длина большого резистора R_2 (Юраков, 2015).

В работе (Кудрик, 2013) проведён обзор литературных данных по результатам исследований омических контактов к карбиду кремния. На основе результатов исследований даны рекомендации по оптимальным контактообразующим слоям для p- и n- типов SiC политипов 4H, 6H, 3C, 15R, 21R. На рисунке 1 приведены удельные сопротивления никелевых контактов к n-4H-SiC при различных концентрациях легирования полупроводника (Кудрик, 2013).

Получены омические контакты на 4H- и 6H-SiC n-типа (0001) путём высокотемпературного отжига (Kuchuk, 2008). После отжига проводился анализ отдельных контактов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и измерения электрических свойств. После травления контактных структур проводилось наблюдение с помощью атомно-силовой микроскопии. Практически все контактные структуры обладали хорошими омическими свойствами после отжига при 960°C.

Чтобы изготовить новые полупроводниковые устройства, важно получить омический контакт с низким сопротивлением. Ni широко используется в качестве омического контакта для SiC n-типа. Согласно работе (Baliga, 2008), высокотемпературный отжиг в диапазоне 900–1000°C требуется для

формирования омического контакта с низким значением контактного сопротивления, который происходит следующим образом: SiC+Ni-отжиг-силицид (NiSi_x)+графит (C).

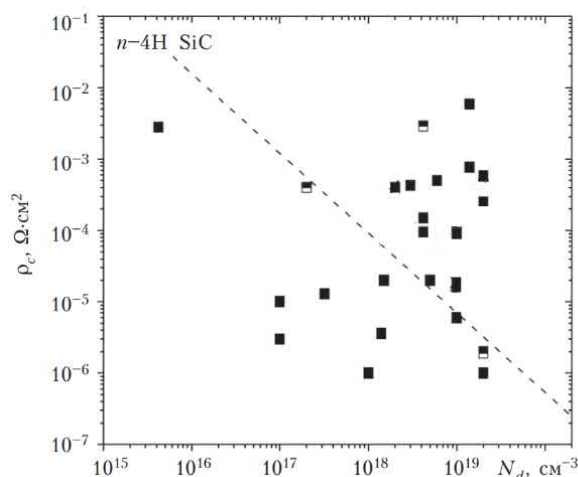


Рис. 1. Удельные сопротивления никелевых контактов к *n*-4H-SiC при различных концентрациях легирования полупроводника (Кудрик, 2013).

В работе (Vivona, 2014) при 1000°C получены никелевые омические контакты к сильно легированным образцам *n*-4H-SiC ($N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Легирование производилась методом ионной имплантацией Al и P, получены *p* ($3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$)- и *n* ($3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$)- слои соответственно. Отжиг полученных контактов производился атмосфере N₂ при температурах 200, 300 and 400°C. Удельное сопротивление Ni₂Si контакта для *n*-4H-SiC составляла $\rho_c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и *p*-4H-SiC для $\rho_c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (Vivona, 2014).

Таб. 1: Омический контакты для *n*-тип SiC.

Metal	Annealing	N_D (at/cm ³)	ρ_c (Ω·cm)	Polytype
Ni	none	$>10^{20}$ p-impl	$3 \cdot 10^{-6}$ (TLM)	4H
Ni	1000°C 30 s in forming gas	$1-3 \cdot 10^{19}$ epi	$<1.7 \cdot 10^{-5}$ (Cox and Strack)	3C/6H
Ni	1000°C 1 min	$4.2 \cdot 10^{15}$ epi	$2.8 \cdot 10^{-3}$ (c-TLM)	4H
Ni	1000°C 2 min in Ar	$>10^{20}$ P-impl	$1.2 \cdot 10^{-6}$ (TLM)	4H
Ni	950°C 10 min	$1 \cdot 10^{19}$ epi	$2.8 \cdot 10^{-6}$ (TLM)	4H
Ni	1000°C 2 min in Ar	$2 \cdot 10^{20}$ P-impl.	$6 \cdot 10^{-6}$ (TLM)	4H
Ni	950°C 2 min in vacuum	$7-9 \cdot 10^{18}$ epi	$<5 \cdot 10^{-6}$ (TLM)	6H
Ni	none	$5 \cdot 10^{19}$ epi	$1 \cdot 10^{-4}$ (Cox and Strack)	6H (000-1)C face
Ni	1000°C 5 min in Ar	$4.5 \cdot 10^{20}$ epi	$1 \cdot 10^{-6}$	6H (000-1)C face
Ni	950°C 10 min in Ar	$1.8 \cdot 10^{18}$ epi	$\sim 1 \cdot 10^{-5}$ (TLM)	6H
Ni	950°C 60s in N ₂	$7.4 \cdot 10^{18}$ epi	$3.9 \cdot 10^{-5}$ (TLM)	6H
Ni	1100°C 3 min in vacuum	$1.3 \cdot 10^{19}$ epi	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (TLM)	4H
Ni/Cr	1100°C 3 min in vacuum	$3.2 \cdot 10^{17}$ epi	$2.5 \cdot 10^{-6}$ (TLM)	6H
Ni/Si	950°C 10 min in Ar	$1 \cdot 10^{19}$ epi	$2.7 \cdot 10^{-5}$ (TLM)	4H
Ni/Si	900°C 10 min in Ar-H ₂	$2 \cdot 10^{19}$ epi	$1.9 \cdot 10^{-6}$ (TLM)	4H
Ni/Si	300°C 9 hour in N ₂	$1.5 \cdot 10^{19}$ epi	$6.9 \cdot 10^{-4}$ (TLM)	6H
Ni/Si	950°C 10 min in Ar	$1.8 \cdot 10^{18}$ epi	$1-3 \cdot 10^{-4}$ (TLM)	6H

В таблице 1 и 2 приведены результаты обзорной работы итальянских ученых F. La Via и Fabrizio Roccaforte (La Via, 2006) где рассмотрены наиболее значимые результаты в области омических контактов к SiC за последние десять лет. Показано, что образование омических контактов с низким сопротивлением SiC *n*-типа достигается с помощью контактов Ni₂Si, образующихся при отжиге пленок Ni при температуре выше 950°C. Контакты могут быть получены после процессов отжига при температуре около 1000°C. Однако при этих температурах существует риск окисления верхнего контактного слоя. По этой причине авторами предложены альтернативные решения для

уменьшения теплового баланса, необходимого для получения омического поведения металлических слоев до SiC *p*-типа (например, Al/Ni/SiC).

Таб. 2: Омический контакты для *p*-тип SiC

Metal	Annealing	N_d (at/cm ³)	ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Polytype
Al	1000°C 2 min in vacuum	$4.8 \cdot 10^{18}$ epi	$4.2 \cdot 10^{-4}$ (TLM)	4H
Al/Ni	1000°C 2 min in Ar	$7 \cdot 10^{20}$ Al impl	$5.2 \cdot 10^{-4}$ (TLM)	4H
Al/Si	700°C 5–40 min in N ₂	$5 \cdot 10^{19}$ epi	$3.8 \cdot 10^{-5}$ (TLM)	4H
Al/Ti	950°C 2 min in N ₂	$1-3 \cdot 10^{19}$ epi	$2-3 \cdot 10^{-5}$ (Cox and Strack)	3C/6H
Ni	1000°C 2 min in Ar	$2 \cdot 10^{20}$ Al-impl.	$7 \cdot 10^{-3}$ (TLM)	4H
Ni/Al	1000°C 5–30 min in vacuum	$3-9 \cdot 10^{18}$ epi	$9.5 \cdot 10^{-5}$ (c-TLM)	4H
Ni/Ti/Al	800°C 5–30 min in vacuum	$3-9 \cdot 10^{18}$ epi	$6.6 \cdot 10^{-5}$ (c-TLM)	6H

Получение низкоомных омических контактов в инертных средах к структурам полученных методом низкотемпературной диффузии является актуальной задачей.

Целью данной работы является определение удельного сопротивления никелевых омических контактов к кристаллам 4H-SiC. Проводилось измерение ВАХ *n*-4H-SiC.

2. Методика эксперимента и образцы

Исходными образцами для исследования являлись монокристаллические четыре пластинки 4H-SiC *n*-типа проводимости, выращенных сублимационным методом с относительно низкой концентрацией ростовых дефектов (концентрация дислокаций 10^4 см⁻² и концентрацией микротрубок до $10-10^2$ см⁻²). Толщина образцов составляла 400–600 мкм и концентрация примеси донора $N_d \approx (0.5-1.0) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Удельное сопротивление ρ , полученных образцов, при комнатной температуре составляло $\sim 4.5-90$ Ом·см.

Омические контакты были получены напылением слоя Ni с последующим отжигом при 700°C и 950°C в течение 1 минуты. Площадь контакта составляла 1 мм² контакт получен в вакуумной установке ВУП4 при вакууме 10^{-6} Торр.

Стационарная вольтамперная характеристика омического контакта измерялась при комнатной температуре по стандартной схеме.

3. Результаты и их обсуждение

Для исследования свойства омических контактов выбрано четыре образца с различными проводимостями.

Свойства контакта исследовались с помощью измерения вольтамперной характеристики ВАХ образцов.

На рисунке 2 приведены вольтамперные характеристики исходных (без контактных) 4H-SiC пластинок. Как видно из ВАХ образцы N_1 и N_2 имеют выпрямительные участки при обратном напряжении. Это свидетельствует о присутствии барьера. Образцы N_3 и N_4 имеют линейную зависимость напряжения от тока здесь по всей вероятности, барьер отсутствует.

На рисунке 3 представлены ВАХ *n*-4H-SiC с никелевыми контактами после отжига при температуре 700°C в вакуумной установке. Образец N_1 имеет линейную зависимость тока от напряжения (см. рис.3 а), это говорит о том, что после отжига барьер исчез, чего не скажешь об образце N_2 (см. рис.3 б). Обратный эффект оказывает отжиг для образцов N_3 и N_4 (см. рис.3 с,д) здесь наоборот после отжига появляется барьер. Особенно сильно это проявляется на ВАХ образца N_4 , где выпрямляющее свойство присутствует даже при обратном напряжении – 30 В. Такое поведение вольтамперной характеристики можно объяснить появлением барьера Шоттки. Велика вероятность появления такого барьера в контактной области никеля и кристалла *n*-4H-SiC (контакт металл полупроводник).

Далее измерялась вольтамперная характеристика *n*-4H-SiC с никелевыми контактами полученных после отжига в вакуумной установке при температуре 950°C течение 1 минуты. Анализ ВАХ показывает, что практически во всех образцах зависимость тока от напряжения имели линейный характер, то есть барьер исчез (см. рис.4). Это говорит о том, что при данной температуре атомы никеля начинают активно диффундировать в глубь кристалла *n*-4H-SiC, что приводит к исчезновению резкой границе металл-полупроводник и соответственно барьера Шоттки.

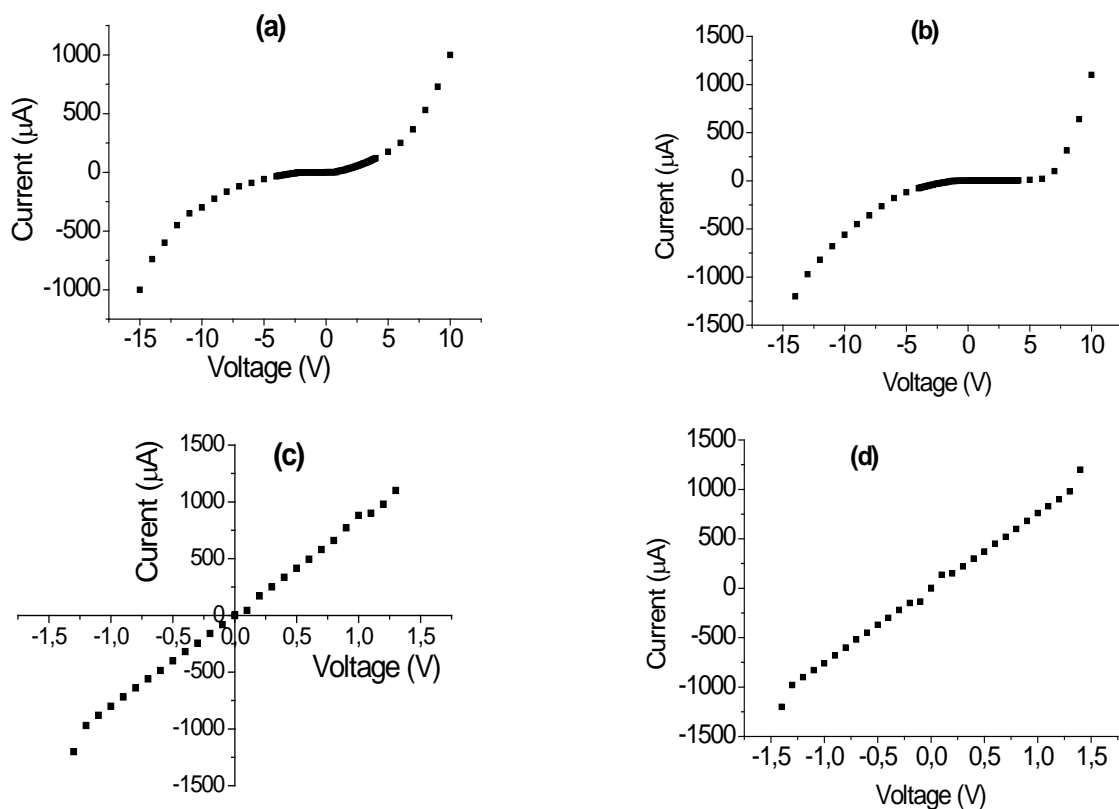


Рис. 2. Вольтамперная характеристика n-4H-SiC пластинки; а-4H-SiC пластинки N1, б-4H-SiC пластинки N2, с-4H-SiC пластинки N3, д-4H-SiC пластинки N4.

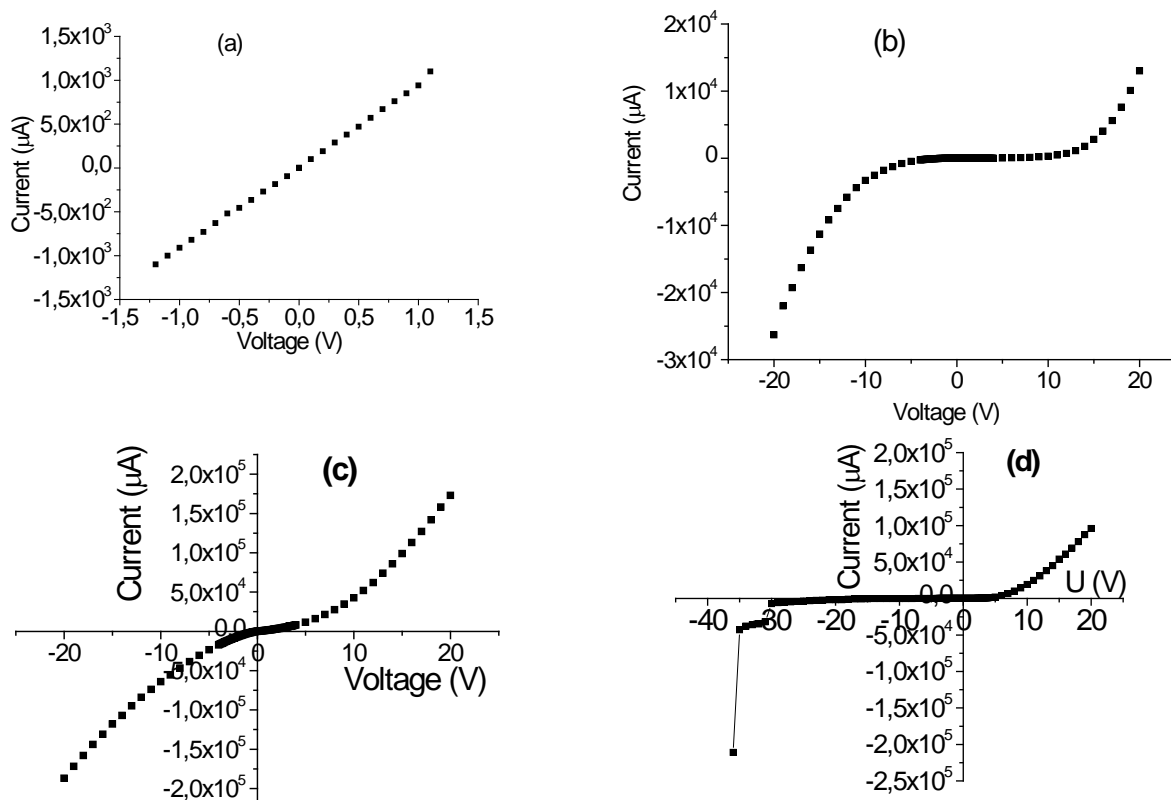


Рис. 3. Вольтамперная характеристика n-4H-SiC с никелевыми контактами после отжига при температуре 700°C в вакуумной установке; а-4H-SiC пластинки N1, б-4H-SiC пластинки N2, с-4H-SiC пластинки N3, д-4H-SiC пластинки N4.

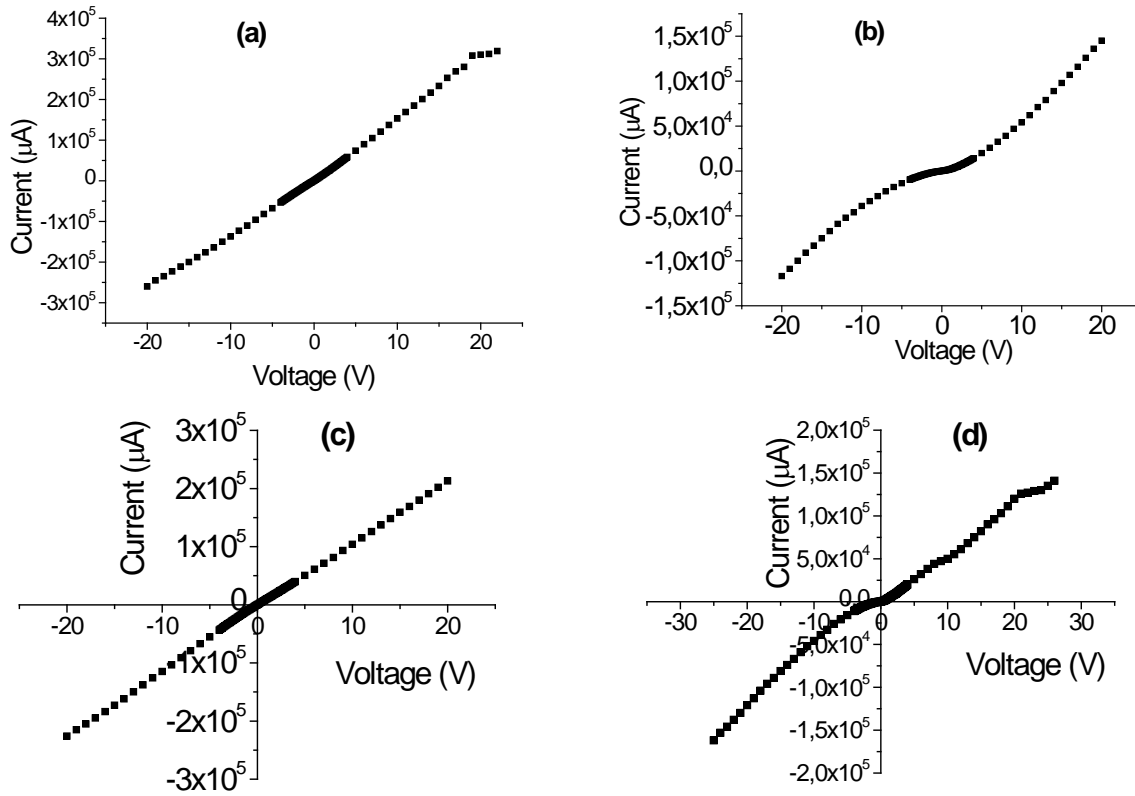


Рис. 4. Вольтамперная характеристика *n*-4H-SiC с никелевыми контактами полученная после отжига вакуумной установке при температуре 950°C в течении 1 минуты; а-4H-SiC пластинки N1, б-4H-SiC пластинки N2, 4H-SiC пластинки N3, д-4H-SiC пластинки N4.

Далее на основе полученных данных определено удельное сопротивление омических контактов. В работе (Сох, 1967) предложен метод определения удельного сопротивления омических контактов к полупроводниковым пластинам. Согласно этому методу удельное сопротивление определяется следующим выражением:

$$\rho_k = \frac{\pi d_k^2 (R - R_s)}{8}. \quad (2)$$

Здесь, R - общее сопротивление образца с контактами, R_s - сопротивление образца, d_k - диаметр контакта.

Таблица 3: Удельное сопротивление никелевых омических контактов для *n*-типа SiC при разных температурах

Отжиг температур	Удельное сопротивление никелевых контактов			
	Образец N1	Образец N2	Образец N3	Образец N4
700°C	$3.10 \cdot 10^{-4}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$	$4.10 \cdot 10^{-5}$	БШ
950°C	$5.70 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-5}$	$2.60 \cdot 10^{-5}$	$5.37 \cdot 10^{-5}$

Пользуясь этим выражением, определяем удельное сопротивление омических контактов наших образцов. Ниже в таблице 1 приведены результаты значений омических контактов, как видно после отжига при температуре 950°C значение удельного сопротивления омических контактов становится на порядок меньше чем при отжиге с температурой 700°C.

На основе результатов, приведенных на таблице 3 построен график зависимости удельного сопротивления омических контактов от температуры.

Как видно из рис. 5 и табл. 1 самое низкое удельное сопротивление получено у образца N₂.

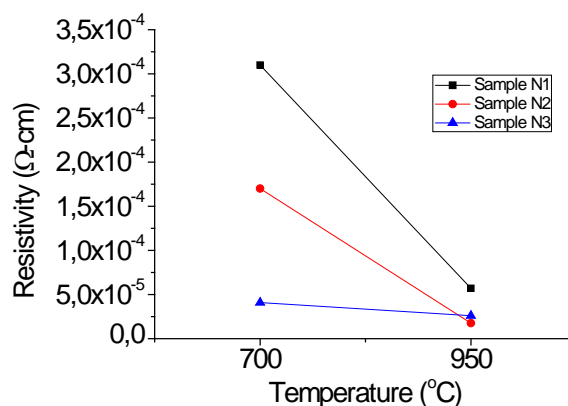


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления омических контактов от температуры термообработки.

4. Выводы

Показано, что при термической обработке в вакуумной установке при температуре 700°C в образцах образуется барьер Шоттки, а при температуре 900°C атомы никеля начинают активно диффундировать в глубь кристалла *n*-4H-SiC, что приводит к исчезновению резкой границе металл-полупроводник и соответственно барьера Шоттки. Определено удельное сопротивление никелевых омических контактов полученных для 4H-SiC *n*-типа. Самое низкое удельное сопротивление омического контакта составляло порядка $1.76 \cdot 10^{-5}$ Ом·см.

Список литературы

- Baliga B.J., 2008. Fundamentals of Power Semiconductor Devices. NY.: Springer Science+Business Media.
- Cox R. H., Strack H., 1967. Ohmic contacts for GaAs devices. *Solid-State Electronics*. **10**, 12, 1213–1218.
- Crofton J., Mohney S.E., Williams J.R., Isaacs-Smith T., 2002. Finding the optimum Al-Ti alloy composition for use as an ohmic contact to *p*-type SiC. *Solid-State Electronics*. **46**, 1, 109–113.
- Frazzetto A., Giannazzo F., Nigro R. L., Raineri V., Roccaforte F., 2011. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 255302
- Jennings M.R., Pe´rez-Toma´s A., Davies M., et al., 2003. Analysis of Al/Ti, Al/Ni multiple and triple layer contacts to *p*-type 4H-SiC. *Solid-State Electronics*. **47**, 2001–2010.
- Kim S., Kim H-K., Jeong S., Kang M-J., Kang M-S., Lee N-S., Cuong T.V., Koo S-M., Kim H., Shin H-K., 2018. *Materials Letters*. **228**, 232–234.
- Kuchuk A.V., Guziewich M., Ratajczak R. et al., 2008. Long-term stability of Ni-silicide ohmic contact to *n*-type 4H-SiC. *Microel. Eng.*, **85**, 2142–2145.
- La Via F., Fabrizio Roccaforte, 2006. Ohmic contacts to SiC. Chapter in *International Journal of High Speed Electronics and Systems*. DOI: 10.1142/S0129156405003429
- Lee Sang-Kwon, 2002. Processing and Characterization of Silicon Carbide (6H- and 4H-SiC) Contact for High Power and High Temperature Device Applications / Ph.D. Dissertation.-Stockholm, KTH, Royal Institute of Technology.
- Lu W., Mithel W.C., Landis G.R. et al., 2005. Ohmic contact properties of Ni/C film on 4H-SiC. *Solid-State Electronics*. **47**, 2001–2010.
- Neudeck P.G., 2006. Silicon Carbide Technology. In book: *The VLSI Handbook*. Second Ed. . Ed. by Wal-Kal Chen.- CRC Press I. I.C. P.1-34.
- Stanislav Cichoň, Petr Machoň, Bohumil Barda, Vladimír Machovič, Petr Slepíčka, 2012. Raman study of Ni and Ni silicide contacts on 4H- and 6H-SiC. *Thin Solid Films*. **520**, 4378–4388
- Vivona M. at al., 2014. Comparative study of the current transport mechanisms in Ni₂Si Ohmic contacts on *n*- and *p*-type implanted 4H-SiC. *Materials Science Forum*. **778-780**, 665–668.
- Кудрик Я.Я., Бигун Р.И., Кудрик Р.Я., 2013. Технология изготовления контактов к карбиду кремния. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, **1**, 25–37.
- Юраков Ю.А. и др., 2015. Влияние быстрого термического отжига на физические свойства структур Ni/4H-SiC. *Конденсированные среды и межфазные границы*. **17**, **3**, 384–391.

ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА p-n-n⁺-СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА «КРЕМНИЙ-ОЛОВА»

Х. Мадаминов

Андижанский государственный университет
Андижан, 170000, Узбекистан, khurmad@mail.ru.

Аннотация

Исследованы статистические токи p-n-n⁺-структур, изготовленных на основе твердого раствора кремний-олова, полученной методом жидкофазной эпитаксии. Определено, что вольт-амперная характеристика таких структур имеет участок сублинейного роста тока с напряжением

$V \approx V_0 \exp(aJW)$. Экспериментальные результаты объясняются на основе теории эффекта инжекционного обеднения и хорошо согласуется с теорией.

Ключевые слова: жидкофазная эпитаксия, вольт-амперная характеристика, сублинейный участок, эффект инжекционного обеднения.

1. Введение

Полупроводниковые p-n-n⁺-структуры на основе твердых растворов кремний-олова представляют существенный интерес для твердотельной электроники и весьма важно иметь ясное представление о вольт-амперной характеристике (ВАХ) этих структур.

В данной работе приводятся результаты исследований ВАХ p-n-n⁺-структур на основе твердого раствора кремний-олова. Исследованные p-n-n⁺-структуры изготавливались методом жидкофазной эпитаксии из оловянного раствора-расплава. Для улучшения структурного совершенства рост осуществлялся при температурах ниже 1100°C. Состав раствора-расплава для низкотемпературной эпитаксии определялся из диаграмм состояния, из которых следует, что наиболее подходящим компонентом является сурьма. Кроме того, добавления сурьмы в раствор-расплав обеспечивает надежную заливку раствора-расплава в зазор между кремниевыми подложками и необходимую смачиваемость. Подложками служили Si шайбы КДБ, диаметром 40 мм ориентированные по направлению (111). Рост осуществлялся из ограниченного между двумя горизонтально расположенными подложками раствора-расплава.

Выращенные слои имели n-тип проводимости с удельным сопротивлением 0.8 Ом·см и концентрацией носителей тока 10^{17} см⁻³ при комнатной температуре.

2. Основная часть

Как известно, очень важным показателем p-n перехода, является его ВАХ. Вид кривых ВАХ позволяет рассуждать о тех, или иных свойствах p-n перехода. Поскольку обычно, создания p-n переходов затрудняется образованием различного рода поверхностных состояний, которые резко снижают электрических параметров изготовленных на их основе приборов. Полученный p-n переход в едином технологическом цикле, обуславливает уменьшения плотности поверхностных дефектов. Учитывая это обстоятельство, исследуемые pSi-nSi_{1-x}Sn_x структуры были получены в едином технологическом цикле, методом жидкофазной эпитаксией.

Следовательно, для определения некоторых электрофизических характеристик pSi-nSi_{1-x}Sn_x структур, были поставлены эксперименты по измерению ВАХ. Для этой цели, были изготовлены pSi-nSi_{1-x}Sn_x ($0 \leq x \leq 0.04$) структуры с толщиной базового n-слоя $W \approx 20$ мкм. При исследовании к структуре создавались омические контакты методом вакуумного напыления серебра – сплошные с тыльной стороны и четырехугольные с площадью 12 мм² со стороны эпитаксиального слоя.

В ходе поставленных экспериментов были измерены темновые ВАХ. Измерения ВАХ был проведен при комнатной температуре $T = 293$ К в режимах прямого тока (рис. 1). Прямым считалось направления тока в структуре, когда к контакту с тыльной стороны прикладывался положительный потенциал.

ВАХ исследованных образцов содержит сублинейный участок. На рис. 2 изображен сублинейный участок ВАХ, перестроенный в полулогарифмическом масштабе. В этих координатах сублинейный участок спрямляется. Это свидетельствует о том, что он хорошо описывается экспоненциальной зависимостью типа

$$V \approx V_0 \exp(JA) \quad (1)$$

Теоретические исследования процессов амбиполярного транспорта неравновесных носителей в р-п-п⁺-структурах показывают, что ВАХ, описываемое выражением (1), может возникать в условиях эффекта инжекционного обеднения, впервые предсказанную Лейдерман А.Ю. и Карагеоргий-Алкалаевым П.М. (1978).

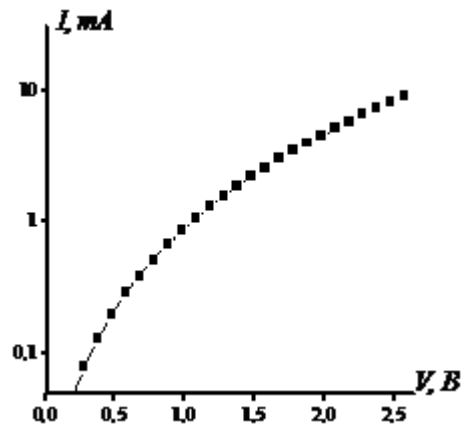


Рис. 1. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики рSi-nSi_{1-x}Sn_x гетероструктур в полулогарифмическом масштабе при комнатной температуре.

Этот эффект имеет место в условиях развитой аккумуляции носителей у n-п⁺-перехода n-базы, обуславливающей встречные направления диффузии и дрейфа. При этом благодаря инжекционной модуляции заряда глубоких примесей имеет место спад концентрации неравновесных носителей тока n , линейный рост скорости амбиполярного дрейфа v_a с ростом тока. Где

$$v_a = aD_p J \quad (2)$$

$$a = (2qN_t D_n)^{-1} \quad (3)$$

q – элементарный заряд, D_n , D_p – коэффициенты диффузии электронов и дырок, соответственно, N_t – концентрация глубоких примесей.

Как показано Саидовым и др. (2018), Зайнабидиновым и др. (2015), коэффициент A в (1) определяется по формуле $A = aW$, где W – длина n-базы.

График $J(V)$ на рис. 2 позволяет посчитать параметра «а» по формуле

$$a = \frac{\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)S}{(J_1 - J_2)W}, \quad (4)$$

где S – площадь поперечного сечения.

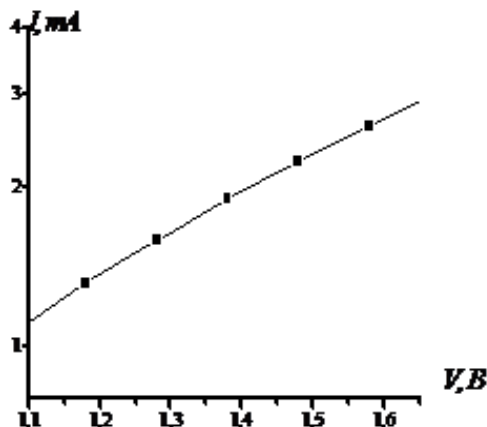


Рис. 2. Сублинейные участок вольт-амперной характеристики рSi-nSi_{1-x}Sn_x гетероструктуры.

Вычисление по формуле (4) показывает, что $a = 6.58 \cdot 10^3$ см/А, а концентрация глубоких примесей ответственных за появление сублинейного участка (1), при комнатной температуре, принимает значение $N_t = 5.3 \cdot 10^{12}$ см⁻³.

Здесь уместно добавить, что удельное сопротивление эпитаксиального слоя, определенное по методу Холла составляет 0.8 Ом·см, однако все полученные характеристики свидетельствуют о том, что между эпитаксиальной пленкой и подложкой образуется слой с другими характеристиками, иначе такие ВАХ не наблюдаются, и, следовательно, не может наблюдаться экспоненциальная зависимость (1). Это позволяет нам что, исследованную структуру можно рассматривать как $pSi-nSi_{1-x}Sn_x-n^+Si_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$)- переход с высокоомным $n-Si_{1-x}Sn_x$ слоем (рис 3).

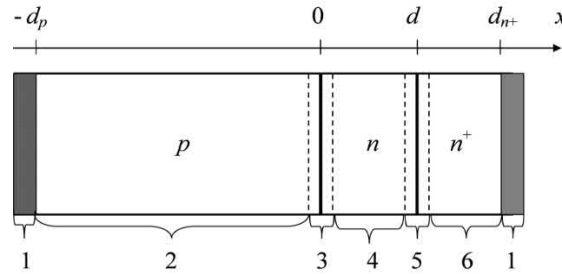


Рис. 3. Схема $pSi-nSi_{1-x}Sn_x-n^+Si_{1-x}Sn_x$ - структуры. 1 – омические токосъемные контакты ($R_{ом}$); 2 - слой pSi (подложка); 3 - область объемного заряда инжектирующего перехода $pSi-nSi_{1-x}Sn_x$; 4 - высокоомный эпитаксиальный слой твердого раствора $pSi-nSi_{1-x}Sn_x$; 5 - область объемного заряда инжектирующего перехода $nSi_{1-x}Sn_x-n^+Si_{1-x}Sn_x$; 6 - низкоомный эпитаксиальный слой твердого раствора $n^+Si_{1-x}Sn_x$.

3. Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наличие сублинейного участка на ВАХ р-п-п⁺-структур на основе твердых растворов кремний-олово связано с эффектом инжекционного обеднения.

Таким образом, изученные нами эпитаксиальные пленки твердых растворов $Si_{1-x}Sn_x$, полученные на кремниевых подложках, могут быть использованы как активный элемент для разработки инжекционных диодов. Структуры, полученные на их основе и описание механизмов протекающих в них физических процессов, представляют, как теоретический, так и практический интерес для полупроводникового материаловедения.

В итоге можно предположить, что исследуемые в работе эпитаксиальные пленки твердых растворов $Si_{1-x}Sn_x$ могут быть перспективными материалами для изготовления диодов, работающих в режиме двойной инжекции.

Список литературы

- Зайнабидинов С.З., Лейдерман А.Ю., Каланов М.У., Усмонов Ш.Н., Бобоев А.Й., 2015. Особенности электрофизических свойств р-п структур на основе непрерывного твердого раствора $n-Ge-p-(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$. Узбекский физический журнал. **17**, 5, 301-305.
- Leiderman A. Yu., Karageorgy-Alkalaev P.M., 1978. On the theory of sublinear current-voltage characteristics of semiconductor structures. Solid State Communications. **25**, 10, 781-783.
- Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Усмонов Ш.Н., Амонов К.А., 2018. Эффект инжекционного обеднения в р-Si-n-(Si₂)_{1-x}(ZnSe)_x ($0 < x < 0.01$) гетероструктуре. Физика и техника полупроводников. **52**, 9, 1066-1070.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ, НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

А. Саидов¹, У. Рахмонов¹, Ш. Усмонов¹, К. Гаимназаров²

¹Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз

Ташкент, 100084, Узбекистан, e-mail: amin@uzsic.net, fti_uz@mail.ru, sh_usmonov@rambler.ru

²Гулистанский государственный университет

Гулистан, 120000, Узбекистан,

Аннотация

Методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема оловянного раствора-расплава на *p-Si* подложках выращены эпитаксиальные слои твердого раствора замещения $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$ ($0.1 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.09$). Изучены вольт-амперные характеристики и спектральные зависимости fotocувствительности *p-Si-n*- $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$ структур. Результаты исследования показывают, что перенос тока в структурах при напряжениях от 1.27 до 2.5 В описывается в рамках теории эффекта инжекционного обеднения. Обнаружены «пики» фотооткликов при энергиях фотонов 1.6, 1.66 и 1.92 эВ.

Ключевые слова: жидкофазная эпитаксия, твёрдый раствор, вольтамперная характеристика, fotocувствительность, спектральная зависимость.

1. Введение.

В настоящее время повышение эффективности полупроводниковых фотопреобразователей (ФП) является актуальной задачей физики возобновляемой энергии. Из литературы известно [1], что повышение эффективности ФП достигается расширением диапазона fotocувствительности как в коротковолновую, так и в длинноволновую сторону спектра солнечного излучения. Одним из базовых материалов для создания оптоэлектронных приборов, работающих в среднем инфракрасном диапазоне 2–5 мкм, являются многокомпонентные твердые растворы InAsSbP [2]. Их используют, в основном, в качестве потенциальных барьеров для локализации носителей заряда в более узкозонной активной области светодиодов, лазеров и фотодиодов [3]. Согласно закону Вегарда [4], эпитаксиальные слои в системе твердых растворов (ТР) In-As-Sb-P изоморфны бинарному соединению арсенида индия и могут быть получены на подложках InAs в широком интервале составов (до 69% фосфора в твердой фазе). При этом могут быть использованы различные методы эпитаксиального выращивания, такие как жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ), газофазная эпитаксия из металлорганических соединений (МОГФЭ) и молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) [5–7]. Наиболее надежным и воспроизводимым методом получения изоморфных слоев $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ является ЖФЭ. Однако, для этого метода максимальное значение фосфора в твердой фазе $x = 0.39$ ограничено областью существования составов, определенной по условиям молекулярности и спинойдального распада твердого раствора при температуре 540°C [6].

Авторам работы [7] удалось получить изоморфные слои с максимальным значением $x = 0.44$ при температуре 600°C с применением метода МОГФЭ. При этом понижение температуры эпитаксии позволило продвинуться до значений $x = 0.70$. Однако, свойства гетероструктур и спектры фотолуминесценции указывали на сравнительно плохое качество полученных слоев [8]. Для технологии МОГФЭ область существования твердых растворов InAsSbP была ограничена достаточно высокой температурой эпитаксии при использовании гидридных газов в качестве источников элементов пятой группы (например, арсина как источника мышьяка).

Также были получены четырехкомпонентные твердые растворы в широком интервале составов ($0 < x < 0.7$) методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), однако исследования показали, что при высоком содержании фосфора с уменьшением содержания мышьяка в осажденных слоях $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ наблюдался распад твердой фазы [7]. Таким образом, получение качественных слоев с большим содержанием фосфора в твердой фазе до сих пор является актуальной задачей полупроводниковой технологии.

Несмотря на большой успех в исследовании и разработке различных оптоэлектронных приборов на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, в настоящее время практическое применение нашли только некоторые из них. Это связано с относительной сложностью их очистки и выращивания совершенных кристаллов, что делает их еще достаточно дорогостоящими по сравнению с элементарными полупроводниковыми материалами – германием и кремнием.

2. О возможности образования твердого раствора $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$

Наши предположения о возможности образования ТР замещения на основе Si_2 и бинарных соединений ZnSe , GaP основаны на условиях образования непрерывных ТР замещения, основанных на молекулярно-статистических и кристаллохимических представлениях. Эти условия предложены в работе [12] в виде:

$$\Delta z = \sum_{i=1}^m z_i^m - \sum_{i=1}^n z_i^n = 0, \quad (1)$$

$$\Delta r = \left| \sum_{i=1}^m r_i^m - \sum_{i=1}^n r_i^n \right| \leq 0.1 \cdot \sum_{i=1}^m r_i^m, \quad (2)$$

где z_i^m и z_i^n – валентности; r_i^m и r_i^n – ковалентные радиусы атомов растворяющего m и растворимого n химического элемента или элементов, образующих молекулы растворяющего m и растворимого n соединений соответственно, $i = 1, 2, 3, 4$. Условие (1) предусматривает электронейтральность растворяемых химических элементов или соединений в растворяющем полупроводниковом материале; оно выполняется, когда растворяемые элементы изовалентны с растворяющим полупроводником. Условие (2) предусматривает близость геометрических параметров растворяющего m и растворимого n соединений, исключающих возникновение значительных искажений кристаллической решетки в ТР. Чем меньше Δr , тем меньше энергия упругих искажений кристаллической решетки; следовательно, тем больше кристаллическое совершенство ТР и тем больше растворимость n в m . Когда отличие суммы ковалентных радиусов атомов молекул компонентов, образующих раствор, больше чем 10%, образование ТР замещения этих компонентов незначительно.

Известно, что ZnSe и Si_2 , ZnSe и GaP , а также GaP и Si_2 изовалентны и для них выполняется условие электронейтральности (1):

$$z_{\text{Zn}} + z_{\text{Se}} = z_{\text{Si}} + z_{\text{Si}}; \quad z_{\text{Zn}} + z_{\text{Se}} = z_{\text{Ga}} + z_{\text{P}}; \quad z_{\text{Ga}} + z_{\text{P}} = z_{\text{Si}} + z_{\text{Si}}. \quad (3)$$

Отличия сумм ковалентных радиусов атомов молекул ZnSe , Si_2 и GaP составляют соответственно

$$\begin{aligned} \Delta r &= |(r_{\text{Zn}} + r_{\text{Se}}) - (r_{\text{Si}} + r_{\text{Si}})| = |2.45 \text{ \AA} - 2.34 \text{ \AA}| = 0.11 \text{ \AA}, \\ \Delta r &= |(r_{\text{Zn}} + r_{\text{Se}}) - (r_{\text{Ga}} + r_{\text{P}})| = |2.45 \text{ \AA} - 2.36 \text{ \AA}| = 0.09 \text{ \AA}, \\ \Delta r &= |(r_{\text{Ga}} + r_{\text{P}}) - (r_{\text{Si}} + r_{\text{Si}})| = |2.36 \text{ \AA} - 2.34 \text{ \AA}| = 0.02 \text{ \AA}, \end{aligned} \quad (4)$$

что не больше, чем 4.7%, следовательно, они удовлетворяют условию образования ТР замещения (2), их взаимное замещение деформирует кристаллическую решетку не сильно. Наличие на фронте кристаллизации молекулярных образований C_2^{IV} , $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ способствует квазимолекулярному замещению в твердой фазе, соответственно, $\text{C}_2^{\text{IV}} \rightarrow \text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{C}_2^{\text{IV}} \rightarrow \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}} \rightarrow \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, предполагающее обязательное существование пар $\text{C}^{\text{IV}} - \text{C}^{\text{IV}}$, $\text{A}^{\text{III}} - \text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}} - \text{B}^{\text{VI}}$ при любом значении x [9] в виде $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$. Замещения двух атомов молекулы ZnSe двумя атомами Si-Si или GaP в кристаллической решетке приводят к количественному изменению сил взаимодействия между ближайшими соседями, но ковалентно-тетраэдрический характер связи в кристаллической решетке остаётся (рис. 1 а, б и с). Твердый раствор замещения представляет собой стабильную фазу в виде $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$, однако, при этом возможно возникновение локальных микронапряжений ростового характера и небольшого значения энергии упругих искажений кристаллической решетки.

3. Технологические особенности жидкофазной эпитаксии твердого раствора $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$

Твердые растворы $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$ выращивались в вертикальном кварцевом реакторе с применением графитовой кассеты. Подложки в кассете укреплялись горизонтально и отделялись друг от друга графитовыми подпорками. В пространство между двумя - верхними и нижними подложками, заливался жидкий оловянный раствор-расплав через боковые прорезы кассеты. Расстояние между верхними и нижними подложками варьировалось в пределах 0.25–2.5 мм подбором подпорок разной толщины. Тем самым была возможность регулировать объемом раствора-расплава. В качестве подложек были использованы монокристаллические пластинки GaP

марки ФГЧ n -типа проводимости с концентрацией носителей заряда $\sim (3-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, с ориентацией (111) и Si p -типа проводимости диаметром 20 мм. Состав раствора-расплава, состоящего из компонентов Sn, Si, ZnSe и GaP, вычислялся на основе результатов прежних экспериментальных исследований жидкофазной системы Sn-Si-ZnSe-GaP, а также литературных данных [10-12]. Рост эпитаксиальных пленок осуществлялся в атмосфере водорода, очищенного палладием, при различных значениях параметров технологического процесса: температура начала кристаллизации – T_s , скорость охлаждения – v , толщина зазора между подложками – h . В оптимальном режиме, когда $T_s = 880^\circ\text{C}$, $v = 1-1,5 \text{ К/мин}$ и $h = 1 \text{ мм}$, эпитаксиальные слои имели зеркально-гладкие поверхности.

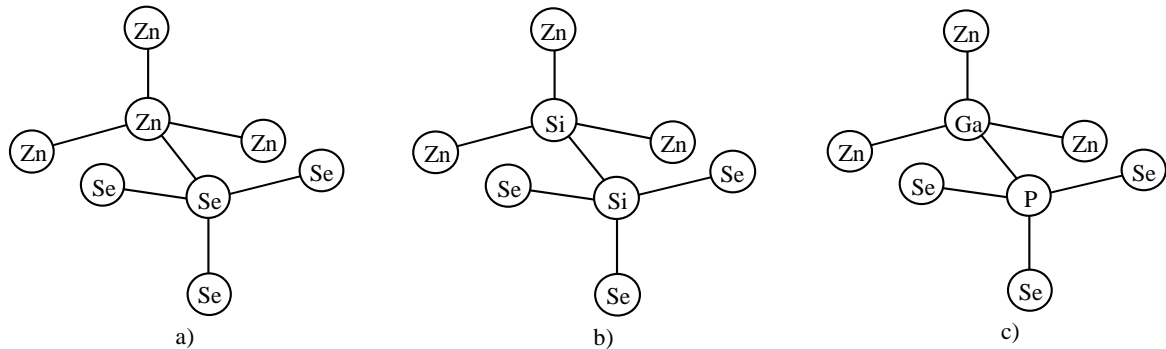


Рис.1. Пространственная конфигурация тетраэдрических связей атомов молекул ZnSe (a), ZnSe и Si₂ (b), ZnSe и GaP (c) многокомпонентного TP (ZnSe)_{1-x-y}(Si₂)_x(GaP)_y.

4. Вольтамперная характеристика $p\text{-Si-n-(ZnSe)}_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$ гетероструктур

Исследования вольтамперной характеристики (ВАХ) $p\text{-Si-n-(ZnSe)}_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$ гетероструктуры проводились при различных температурах. Для снятия ВАХ к структуре были нанесены омические контакты способом вакуумного напыления серебра: сплошные – с тыльной стороны, четырехугольные с площадью 4 мм² – со стороны эпитаксиального слоя. ВАХ исследованной структуры приведены на рис. 2. Анализ прямой ветви ВАХ показывает, что при всех температурах их начальный участок может быть описан экспоненциальной зависимостью типа [13]:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{qV}{c kT}\right) \quad (1)$$

с показателем экспоненты $c \approx 6.3$. Это однозначно указывает на то, что исследованная структура имеет достаточно длинную базу [13], т.е. $W/L_p > 1$, где W – длина базы, L_p – диффузионная длина неосновных носителей заряда. В то же время на всех ВАХ, независимо от температуры, прослеживается сублинейный участок (в интервале от 1.27 В до 2.5 В). ВАХ этих участков отдельно показаны на рис. 2, б). Эти участки ВАХ могут быть хорошо описаны в рамках теории эффекта инжекционного обеднения, теоретически предсказанного впервые в работе [14]. ВАХ этого эффекта носит ярко выраженный сублинейный характер и описывается выражением [14]:

$$V = V_0 \exp(JaW) \quad (2)$$

где J – плотность тока, W – длина базы, $a = 1/(2qD_p N_t)$ – параметр, зависящий только от коэффициента диффузии неосновных носителей заряда D_p и концентрации глубоких примесей N_t . Согласно теории этот эффект наблюдается при встречных направлениях амбиполярной диффузии и дрейфа неравновесных носителей в не очень длинных диодных структурах при выполнении условия $JaW > 2$. В нашем случае при всех температурах эти условия выполняются (например, при $T = 25^\circ\text{C}$ $JaW = 6.7$; при $T = 40^\circ\text{C}$ $JaW = 6.3$ и т.д.). Параметр « a » легко рассчитать непосредственно из ВАХ по формуле:

$$a = \frac{\ln(V_2/V_1)}{W(J_2 - J_1)}, \quad (3)$$

где V_1 и V_2 , J_1 и J_2 – значения напряжения и плотности тока в соседних точках сублинейного участка ВАХ. Поскольку $D_p = kT\mu_p/q$ зависит только от температуры и подвижности неосновных носителей (μ_p), а полная концентрация глубоких примесей N_t не меняется с температурой, то,

определив a , мы можем найти произведение $\mu_p \cdot N_t$. Результаты расчета величина $\mu_p \cdot N_t$ и значения параметр a приведены ниже в таблице.

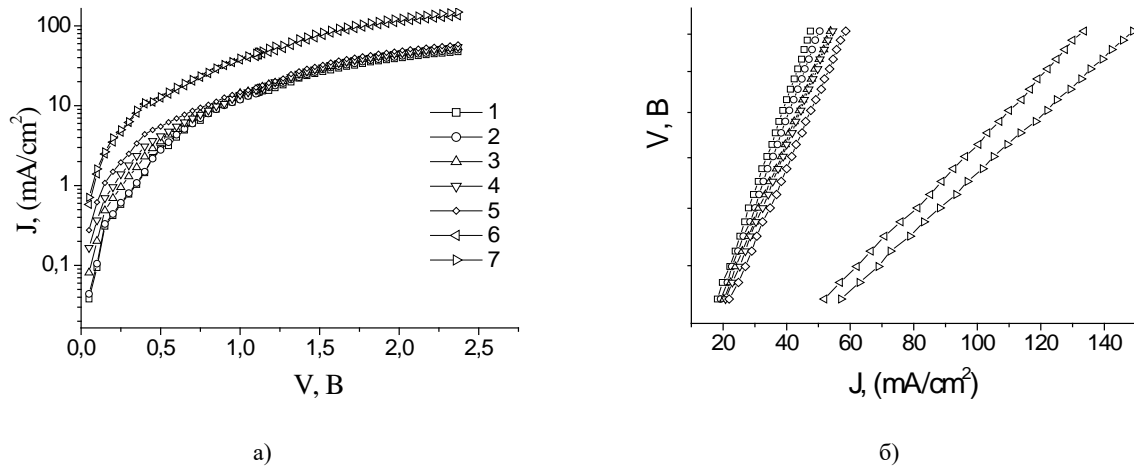


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики $p\text{-Si-n-(ZnSe)}_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$ ($0 \leq x \leq 0.03$, $0 \leq y \leq 0.09$) структур в прямом направлении при различных температурах (а) и их сублинейные участки (б): T : 1 - 25; 2 - 40; 3 - 80; 4 - 120; 5 - 160; 6 - 200; 7 - 220.

Таблица. Значения произведения $\mu_p \cdot N_t$ (подвижность неосновных носителей μ_p на концентрацию глубоких примесей N_t), определенные из параметра a при различных температурах.

T , °C	a , см/А	$\mu_p \cdot N_t$, В ⁻¹ см ⁻¹ с ⁻¹
25	$0.67 \cdot 10^3$	$1.80 \cdot 10^{17}$
40	$0.63 \cdot 10^4$	$1.82 \cdot 10^{17}$
80	$0.59 \cdot 10^4$	$1.74 \cdot 10^{17}$
120	$0.58 \cdot 10^4$	$1.58 \cdot 10^{17}$
160	$0.54 \cdot 10^4$	$1.55 \cdot 10^{17}$
200	$0.24 \cdot 10^4$	$3.17 \cdot 10^{17}$
220	$0.22 \cdot 10^4$	$3.34 \cdot 10^{17}$

Как видно из таблицы произведение $\mu_p \cdot N_t$ с изменением температуры ведет себя необычным образом, оно сначала медленно уменьшается с ростом температуры и после 160°C наблюдается его рост.

5. Спектральная зависимость фоточувствительности $p\text{-Si-n-(ZnSe)}_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$ гетероструктур

На рис. 3 представлены спектральные зависимости фоточувствительности гетероструктуры $p\text{-Si-n-(ZnSe)}_{1-x-y}(\text{Si}_2)_x(\text{GaP})_y$, снятые при комнатной (а) и азотной (б) температурах. Из рис. 3 видно, что фоточувствительность структуры охватывает спектральный диапазон энергии фотонов от 1.2 до 2.0 эВ. В спектре фоточувствительности при комнатной температуре (300 К) имеются 3 пика фотоотклика, при энергиях фотонов $E_{ph} = 1.60$ эВ, 1.66 эВ и 1.92 эВ, соответственно. При азотной температуре пики фотооткликов сохраняются, однако наблюдается их параллельный сдвиг в сторону коротких волн на величину $\Delta E = 0.08$ эВ. Пики при $E_{ph} = 1.66$ и 1.60 эВ, по-видимому, обусловлены генерацией электронно-дырочных пар с участием Si-Si связей, находящихся в окружении молекул соединения ZnSe (рис. 1 б) и GaP, соответственно, а при $E_{ph} = 1.92$ эВ – с участием Ga-P связей, находящихся в окружении соединения ZnSe (рис. 1 с).

Спад фоточувствительности в коротковолновой области спектра обусловлен глубоким залеганием разделяющего барьера $p\text{-n}$ -перехода, определяемым толщиной эпитаксиального слоя, составляющей ~ 30 мкм. Электронно-дырочные пары, генерированные высокоэнергичными квантами в приповерхностной области структуры, не доходят до разделяющего барьера и не участвуют в создании фототока.

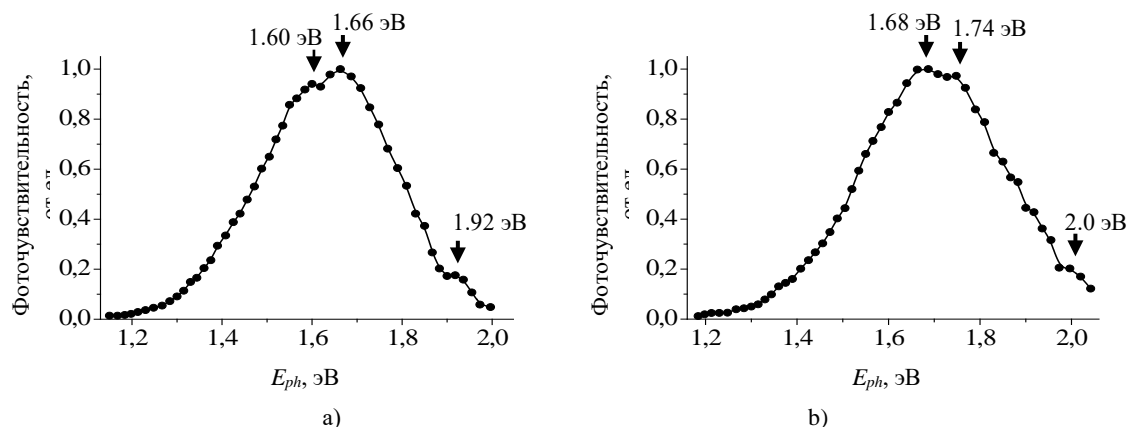


Рис. 3. Зависимость фоточувствительности p-Si-n-(ZnSe)_{1-x-y}(Si₂)_x(GaP)_y гетероструктуры от энергии фотонов при комнатной (а) и азотной (б) температурах.

6. Заключение

Таким образом, выращенный нами эпитаксиальный слой n-(ZnSe)_{1-x-y}(Si₂)_x(GaP)_y на кремниевых подложках представляет собой твердый раствор замещения с фотоэлектрическими свойствами, приемлемыми для применения их в создании фотопреобразователей, так как спектр фоточувствительности расширен в область коротких длин волн по сравнению с чисто кремниевых структур. На ВАХ p-Si-n-(ZnSe)_{1-x-y}(Si₂)_x(GaP)_y гетероструктуры в интервале от 1.27 до 2.5 В, независимо от температуры, прослеживаются сублинейные участки, которые могут быть хорошо описаны в рамках теории эффекта инжекционного обеднения.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ФА-Ф2-003 Республики Узбекистан: «Фото-, теплоэлектрические и излучательные эффекты в новых многокомпонентных твердых растворах с нанокристаллами на основе молекул элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений».

Список литературы

1. Паньчак А.Н., Покровский П.В., Малевский Д.А., и др. Высокоэффективное преобразование лазерного излучения высокой плотности. Письма в ЖТФ. 2019, **45**, 2, 26-28.
2. Хвостиков В.П., Лунин Л.С., Кузнецов В.В. и др. Многокомпонентные твердые растворы на основе InAs для термофотоэлектрических преобразователей. Письма в ЖТФ. 2003, **29**, 20, 33-37.
3. Пащенко А.С., Лунин Л.С., Чеботарев С.Н. и др. Исследование структурных и люминесцентных свойств гетероструктур InAs/GaAs с легированными Вi потенциальными барьерами. ФТП. 2018, **52**, 6, 581-585.
4. Vegard L. Zeitschrift Phys. 5, 17 (1921).
5. Саидов А.С., Усмонов Ш.Н., Саидов М.С. Жидкофазная эпитаксия твердого раствора замещения (Si₂)_{1-x-y}(Ge₂)_x(GaAs)_y (0 ≤ x ≤ 0.91, 0 ≤ y ≤ 0.94) и некоторые электрофизические свойства. ФТП. 2015, **49**, 4, 557-560.
6. Гагис Г.С., Левин Р.В., Маричев А.Е. и др. Исследование однородности состава по толщине слоев GaInAsP, полученных на подложках InP методом газофазной эпитаксии. ФТП. 2019, **53**, 11, 1512-1518.
7. Резник Р.Р., Котляр К.П., Крыжановская Н.В. и др. Синтез методом молекулярно-пучковой эпитаксии и свойства наноструктур InGaN разветвленной морфологии на кремниевой подложке. Письма в ЖТФ. 2019, **45**, 21, 48-50.
8. Асадов Е.Г., Гаджиева Г.С., Мамедов А.Н. и др. Определение некоторых параметров фотолюминесценции соединения Ca(Al_xGa_{1-x})₂S₄:Eu²⁺. Письма в ЖТФ. 2019, **45**, 3, 20-22.
9. Saidov M.S. Possibility of Forming Continuous Solid Solutions of Silicon and Germanium with Compounds with Defective Diamond-Like Structures. Applied Solar Energy. 2008, **44**, 4, 269-272.
10. Саидов М.С. Твердые растворы кремния и возможность их использования для каскадных солнечных элементов. Гелиотехника. 1997, 5-6, 57-67.
11. Saidov A.S., Razzakov A.Sh. Liquid-phase epitaxy of solid solutions (Ge₂)_{1-x}(ZnSe)_x. Materials Chemistry and physics. Elsevier, 2001. 68, 1-6.
12. Саидов А.С. Жидкофазная эпитаксия твердых растворов (IV₂)_{1-x}(A₃B⁵)_x. Узбекский физический журнал. 1993, 4, 48-51.
13. Стафеев В.И. ЖТФ. 1958, **28**, 9, 1631.
14. Leiderman A.Yu., Karageorgy-Alkalaev P.M. Sol. St. Commun. 1976, 27,339.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СЧВ ПОЛЯ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ p – n ПЕРЕХОДОВ

Г. Гулямов¹, А.Г. Гулямов², Б.Б. Шахобиддинов¹, Г.Н. Мажидова¹ Ф.Р. Мухитдинова¹

¹Наманганский инженерно-строительный институт,
160103, Наманган, Узбекистан.

²Узбекистан Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз,
100084 Ташкент, Узбекистан.
e-mail: bahodirshahobiddinov@gmail.com

Аннотация

Исследовано влияние микроволнового излучения на токи, возникающие на p-n переходе. Показано, что в микроволновом поле на p-n переходе за счет разогрева электронов и дырок и модуляции высоты потенциального барьера возникает электродвижущая сила, зависящая от высоты барьера. Установлено, что в микроволновом поле p-n переход становится источником ЭДС, зависящая от тока. **Ключевое слово:** ЭДС - электродвижущая сила, ВАХ - вольт-амперная характеристика. СВЧ- сверх высокая частота, горячий электрон, горячий дырок, Фолон, потенциальной барьер, коэффициент диффузия, длина диффузия, время жизни.

Рассмотрена влияние микроволнового излучения на вольт-амперную характеристику p-n перехода на основы германия. Считается, что ширина области объемного заряда меньше длины свободного пробига электронов и задачу рассмотрим в диодном приближении. в этом случае плотность полного тока определяются выражением [1-2]

$$J_p = -qD_p \frac{dp_n}{dx} \Big|_{x_n} = \frac{qD_p \cdot p_{n0}}{L_p} \left(e^{\frac{qu}{kT}} - 1 \right)$$

$$J_n = -qD_n \frac{dn_p}{dx} \Big|_{-x_p} = \frac{qD_n \cdot n_{p0}}{L_n} \left(e^{\frac{qu}{kT}} - 1 \right)$$

$$J = J_n + J_p = J_s \left(e^{\frac{qu}{kT}} - 1 \right) \quad (1)$$

$$J_s = \frac{eD_p \cdot p_{n0}}{L_p} + \frac{eD_n \cdot n_{p0}}{L_n} \quad (2)$$

Здесь D_n D_p –коэффициенты диффузии электронов и дырок. p_n концентрации дырок в n области, n_p –концентрации электронов в p области. L_n L_p –диффузионные длины электронов и дырок которые связаны с временами жизни τ_p и τ_n электронов и дырок с помощью следующих выражений

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}; \quad L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (3)$$

Выражение (1) является вольтамперной характеристикой p-n перехода в отсутствии внешних воздействий.

При разогреве электронов и дырок микроволновым излучением ток через p-n переход определяется следующим выражением.

$$J = \frac{eD_n n_p}{\sqrt{D_n \tau_n}} \left[\sqrt{\frac{T_e}{T}} \cdot \exp \left(\frac{q\varphi_0}{kT} - \frac{e(\varphi_0 - u - u_e)}{kT_e} \right) - 1 \right] + \frac{eD_p p_n}{\sqrt{D_p \tau_p}} \left[\sqrt{\frac{T_h}{T}} \cdot \exp \left(\frac{e\varphi_0}{kT} - \frac{e(\varphi_0 - u - u_h)}{kT_h} \right) - 1 \right] \quad (4)$$

Здесь φ_0 –начальная высота потенциального барьера, T_e и T_h –температуры электронов и дырок, U_e U_h модуляции высоты барьера для электронов и дырок при воздействии микроволнового излучения и определяется следующим выражением [3]

$$u_e(U_b, T_e) = \frac{kT_e}{e} \ln \left(\int_0^{2\pi} \exp \left(-\frac{eU_b \cos(wt)}{kT_e} \right) \frac{d(wt)}{2\pi} \right) \quad (6)$$

$$u_h(U_b, T_h) = \frac{kT_h}{e} \ln \left(\int_0^{2\pi} \exp \left(-\frac{eU_b \cos(wt)}{kT_h} \right) \frac{d(wt)}{2\pi} \right) \quad (7)$$

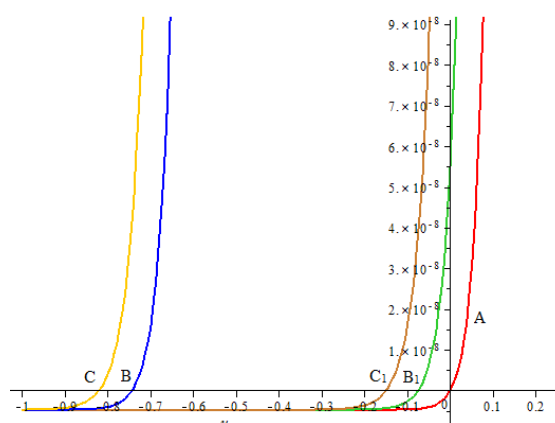
Здесь U_b – амплитудное значение изменени потенциала микроволнового излучения. По формулам (6) и (7) при $T_e = T_h = 350 \text{ K}$ $U_e = U_h = 0,668 \text{ В}$ при $T_e = T_h = 400 \text{ K}$ $U_e = U_h = 0,67 \text{ В}$

Используя выражение (5) можно исследовать влияние микроволнового излучения на ВАХ p-n перехода. Для германия при $T = 300 \text{ K}$ $n_i = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для $n_n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ $p_n = 5,76 \cdot 10^{11}$ высота начального потенциального барьера $\varphi_0 = 0,2 \text{ В}$.

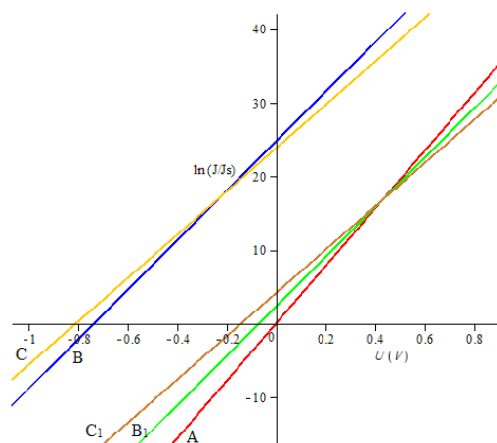
Зная вольтамперную характеристику диода можно вычислит ЭДС горячих электронов, генерируемую p-n переходом в сильном микроволновом поле.[4]

В режиме холостого хода, когда цепь с p-n переходом в микроволновом поле разомкнута напряжение на зажимах диода равняется, ЭДС генерируемую диодом. В общем случае когда p-n

переход находится в поле микроволнового излучения, ЭДС генерируемая диодом является функцией тока.



1 – рисунок



2 – рисунок

На рисунках 1 и 2 приведены вольтамперные характеристики $p-n$ перехода. В отсутствие внешнего воздействия на $p-n$ перехода $T_e = T_h = 300 \text{ K}$ ВАХ проходить через начало координат и в цепи ЭДС не генерируется. Температура кристалла и окружающей среды одинаковы. В отсутствие электромагнитной волны энергия к диоду из внешней среды не подводится.

При воздействии микроволнового излучения на $p-n$ переход одновременно идет разогрев носителей зарядов и колебания ширины области объемного заряда. Это приводит к увеличению средней кинетической энергии свободных электронов и дырок и периодическому колебанию высоты барьера $p-n$ перехода. При $T_{e1} = T_{h1} = 350 \text{ K}$ $U_{e1} = U_{h1} = 0,668 \text{ В}$ в режиме холостого хода ЭДС, генерируемая диодом равняется $E = 0,74 \text{ В}$ при $T_e = T_h = 400 \text{ K}$

$U_e = U_h = 0,67 \text{ В}$, $E = 0,82 \text{ В}$. В отсутствие модуляции потенциального барьера ЭДС, генерируемая микроволновым излучением сильно уменьшается.

Например, при $T_e = T_h = 350 \text{ K}$ $U_e = U_h = 0$ ЭДС, генерируемая $p-n$ -переходом $E = 0,075 \text{ В}$. При $T_e = T_h = 400 \text{ K}$ $U_e = U_h = 0$ $E = 0,15 \text{ В}$

Отсюда следует, что $p-n$ переход очень чувствительно к модуляции потенциального барьера.

В общем виде ЭДС, генерируемая $p-n$ переходом определяет как разогревам так и модуляцией величины потенциального барьера.

Для выделения термоэдс горячих носителей из общего ЭДС, генерируемой диодом специально принимаю меры того, что электромагнитная волна распространялась так что напряженность электрической составляющей волны была параллельна к плоскости $p-n$ - перехода.

В этом случае микроволновое излучение только греет электронно –дырочный газ и ЭДС генерируемая диодам обусловлена разогревом носителей тока.

Однако как показали теоретический анализ распределения электромагнитного поля внутри $p-n$ перехода в реальных условиях исключить модуляцию высоты барьера практически невозможно.

Поэтому в ЭДС генерируемой $p-n$ переходом в поле микроволнового излучения всегда имеется вклад модуляции высоты потенциального барьера.

Литературы

1. В.Л.Бонч-Бруевич, С.Г.Калашников «Физика полупроводников», Наука, М.1977.
2. С. Зи «Физика полупроводниковых приборов» том – 1. Стр (91 – 100).
3. С.Х. Шамирзаев, Г. Гулямов, М.Г. Дадамирзаев, А.Г. Гулямов Вихревые токи, возникающие на $p-n$ -переходе в сверхвысокочастотном электромагнитном поле/ *Физика и техника полупроводников*, 2009, том 43, вып.
4. Г. Гулямов, У.И. Эркабоев, Н.Ю. Шарипбаев, А.Г. Гулямов ЭДС, возникающая в $p-n$ -переходе при воздействии сильного СВЧ поля и света/ *Физика и техника полупроводников*, 2019, том 53, вып. 3

ЯРИМУЎТКАЗГИЧЛАРНИНГ ФЕРМИ КВАЗИСАТҲЛАРИНИНГ МИКРОТЎЛҚИНЛИ НУРЛАНИШ ТАЪСИРИДА ЎЗГАРИШИ

Г. Гулямов¹, А.Г. Гулямов², Б.Б. Шахобиддинов¹, Г.Н. Мажидова¹, Ф.Р. Муҳитдинова¹

¹Наманган муҳандислик-қурилиш институти,
160103, Наманган, Ўзбекистан

²Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Физика – техника институти,
100084 Тошкент Ўзбекистон.
e-mail: bahodirshahobiddinov@gmail.com

Аннотация

Микротўлқинли нурланиш таъсирида электрон ва ковакларнинг қизишини уларнинг Ферми сатҳига таъсири ўрганилган. Заряд ташувчиларнинг қизиши натижасида Ферми сатҳи электрон ва ковакларнинг Ферми квазисатҳларга ажралиши кўрсатилган. электронларнинг ҳарорати ортиши билан уларнинг Ферми квази сатҳлари пастга валент зонаси томонга кўчиши аниқланган. Коваклар ҳароратининг ортиши билан коваклар Ферми квази сатҳларининг юқорига ўтказувчанлик зонаси томонга силжитиши кўрсатилган.

Калит сўз: ЭЮК – электр юругувчи куч, ЎЮЧ – ўта юқори частота (микротўлқин). Ферми квазисатҳ, Қизиган электрон, Қизиган ковак, Фонон, потенциал тўсик, диффузия коэффиценти, диффузия узунлиги, яшаш вақти.

Бизга маълумки электрон ва коваклар учун ферми сатҳи кўриниши энергетик сатҳлар учун саноқ бошини танлашга боғлиқ бўлади. Агар энергетик шкалада $E_c = 0$ деб олинса, у ҳолда германий таъқиқланган зона кенглиги $E_g = 0,66$ eV лигидан $E_v = -0,66$ eV деб олинади. Бу ҳолат учун электрон ва коваклар учун бошланғич хона температурасида $T = 300$ K да Ферми сатҳини қўйидагича топишимиз мумкин [1].

$$F_{e_0} = -kT \ln \left(\frac{n_n}{N_c} \right) \quad (1)$$

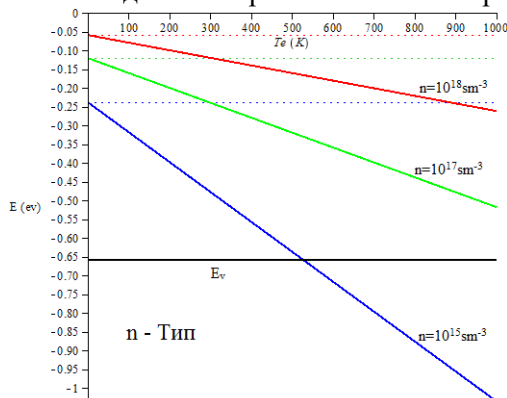
$$F_{h_0} = E_v + kT \ln \left(\frac{p_p}{N_v} \right) \quad (2)$$

(1) ва (2) ифодаларни ҳисоблаб N_c ва N_v ларни $T = 300$ учун адабиётлардаги қийматлари билан $T = 300$ K германий учун $N_c = 1,04 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ва $N_v = 0,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $n_i = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, [3] бу қийматлардан фойдаланган ҳолда n -соҳа учун $n_n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ деб олсак $p_n = 5,76 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ га тенглигини, p - соҳа учун $p_p = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ деб олсак $n_p = 5,76 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ тенглигини кўрамиз. Демак дастлаб шу концентрациялар учун (1) ва (2) ифодаларни ҳисоблаймиз, унга кўра $F_{e_0} = -0,24$ eV $F_{h_0} = -0,44$ eV га тенг чиқади. Бу қийматлар n - соҳа ва p - соҳаларнинг бошланғич Ферми сатҳлари бўлиб, ЎЮЧ электромагнит тўлқин таъсирида электр ток ташувчиларни қизиши туфайли ўзгариб боради. Қизиган электрон ва коваклар Ферми квазисатҳларининг уларнинг ҳароратга боғлиқлиги ЎЮЧ таъсир этганда n ва p соҳалар Ферми квазисатҳи учун қўйидаги ифодаларни ёзамиз [4-5].

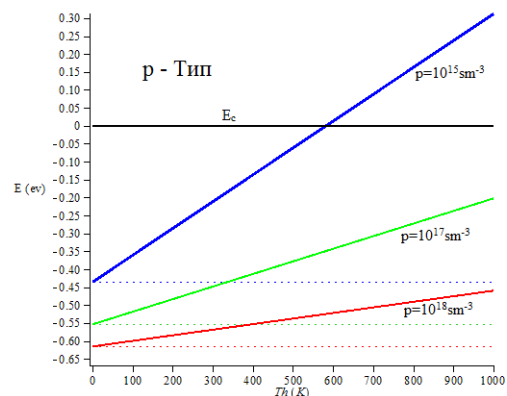
$$F_e = F_{e_0} - kT_e \ln \left(\frac{n_n}{N_c} \right) \quad (3)$$

$$F_h = F_{h_0} + kT_h \ln \left(\frac{p_p}{N_v} \right) \quad (4)$$

(3) ва (4) ифодалардан ва юқоридаги қийматлардан фойдаланган ҳолда донор соҳадаги электронлар ва акцептор соҳадаги ковакларнинг Ферми сатҳи ЎЮЧ майдон таъсирида ўзгаришини графикларини олинди ва назарий ҳисоб китобларимиз билан солиштирдик.



1 – расм

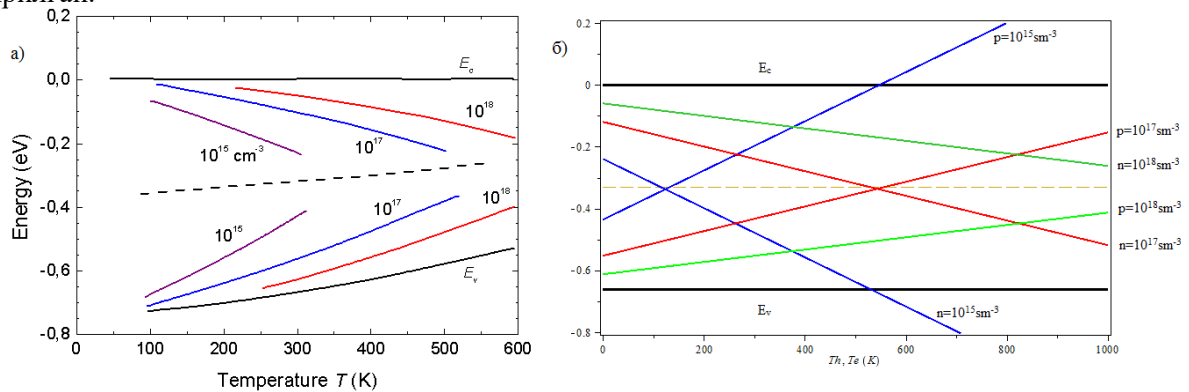


2 – расм

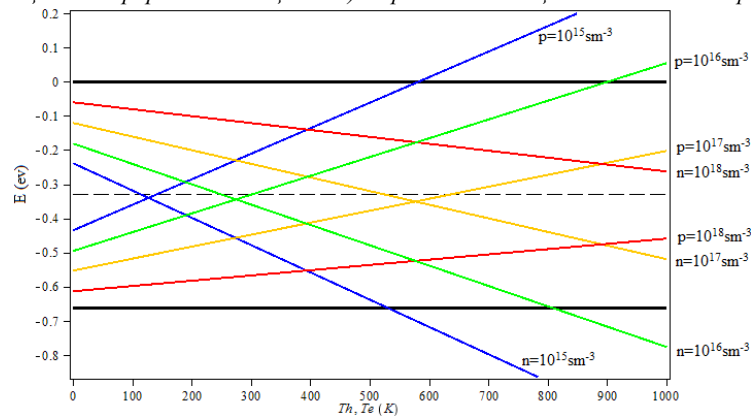
1 – 2 – расмда. n -типдаги ва p – типдаги яримўтказгичда электронлар ва ковакларнинг ЎЮЧ таъсирида мос равишда T_e ва T_h га қизиши сабабли электронлар ва ковакларнинг Ферми квазисатҳини ўзгаришини турли концентрациялари учун олинган графиклари тасвирланган.

Термодинамик мувозонат пайтида электрон фонон гази бир хил ҳароратга эга, n ва p соҳадаги Ферми сатҳи ҳарорат ортиши билан таъқиқланган зона кенглигининг ўртасига яқин жойда бирлашади. Бу панжара ҳарорати ортиши билан ўзгармай қолади (3-расм а) [3-6]. Ушбу графикдан кўришиб турибдики кристалл панжара ҳароратининг етарлича ортиши билан ҳар қандай турдаги яримўтказгич хусусий яримўтказгичга айланади. ЎЮЧ таъсиридаги p - n ўтишда панжара ҳарорати ўзгармай ток ташувчи ковак ва электронларни ўзига қизиши ҳисобига n ва p соҳадаги Ферми сатҳлари T_e қизиган электрон, T_h қизиган ковакларнинг ҳарорати ортиши билан ферми сатҳлари яна ўзгаришда давом этимшини кузатишимиз мумкин (3 – расм б). Электронлар квазисатҳи ўтказувчанлик зонасидан валент зона томонга силжиб боради ва етарлича катта ҳароратда ўтказувчанлик зона тубидан E_g дан катта бўлган катталиқга узоклашади.

3 – расмда а) $N_c=N_v$ ҳолат учун турли концентрацияли германий асосли яримўтказгичлардаги n ва p соҳалардаги Ферми сатҳининг ҳароратга боғлиқлиги. б) $N_c=N_v$ ҳолат учун турли концентрацияли германий асосли яримўтказгичлардаги электрон ва ковакларнинг ҳароратга боғлиқ равишда n ва p соҳалардаги Ферми квази сатҳининг ЎЮЧ таъсирида ўзгариш графиклари келтирилган.



3 – расм. а) Ферми сатҳининг ҳароратга боғлиқлиги. б) Ферми квази сатҳининг ЎЮЧ таъсирида ўзгариш графиги.



4 – расм. Турли концентрацияли германий асосли яримўтказгичлардаги n ва p соҳалардаги электрон ва коваклар Ферми квазисатҳларининг квази зарралар ҳароратига боғлиқлигини (3) ва (4) ифодалар ёрдамида олинган графиги.

Юқоридаги 4 – расмда Турли концентрацияли германий асосли яримўтказгичлардаги n ва p соҳалардаги Ферми квази сатҳининг ЎЮЧ таъсиридаги квази зарралар ҳароратига боғлиқлигини (3) ва (4) ифодалар ёрдамида олинган графиги. Бунда санок боши $E_c=0$ деб олинган ва $N_c \neq N_v$ яни германий асосли яримўтказгичини $T=300 \text{ K}$ даги қийматлари $N_c=1.04 \cdot 10^{19} \text{ sm}^{-3}$, $N_v=0.6 \cdot 10^{19} \text{ sm}^{-3}$ қийматларидан фойдаланилган. Шунинг учун 4 – расмда n - соҳадаги қизиган электрон ва p соҳадаги қизиган ковакларнинг Ферми квази сатҳларининг кесишиш нуқталари таъқиқ зонанинг ўртасидан пастки соҳада кесиб ўтмоқда ва бу кесиб ўтиш электр ток ташувчиларнинг концентрацияси ортиши билан таъқиқланган зонанинг ўртасидан пастга силжиб боради.

Юқоридаги Ферми квазисатҳларини ўзгаришларини таҳлил қилайлик. $n_n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ва $p_p=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ концентрациядаги донор ва акцептор соҳаларнинг Ферми сатҳларини ЎЮЧ таъсирида

ўзгаришини олиб кўрайлик. Унга кўра $T=T_e=T_h=300\text{ K}$ ҳолатда донор ва акцептор соҳаларнинг бошланғич Ферми сатҳи $F_{e0}=-0.24\text{ eV}$ ва $F_{h0}=-0.44\text{ eV}$ га тенг. Бошланғич потенциал тўсиқнинг баландлиги φ_0 n ва p соҳалардаги бошланғич Ферми сатҳларининг фарқига тенг, яъни $\varphi_0=F_{e0}-F_{h0}$. Бунга кўра $n_n=10^{15}\text{ см}^{-3}$ ва $p_p=10^{15}\text{ см}^{-3}$ концентрацияда, $T=T_e=T_h=300\text{ K}$ германий асосли p-n ўтишимиз учун бошланғич потенциал тўсиқ баландлиги $\varphi_0=0.2$ га тенг бўлади. 1 – 2 – расмлардан қизиган электрон ва ковакларнинг потенциал тўсиқ баландлигини аниқлаймиз ва бу потенциал тўсиқ баландлигидан бошланғич потенциал тўсиқ баландлигини айирсак $T_{e2}=T_{h2}=400\text{ K}$ учун ЭЮК ҳосил бўлади ва у $E_2=\varphi_2-\varphi_0=-0.82\text{ v}$ га тенг. Демак германий асосли p – n ўтишида $T_{e1}=T_{h1}=350\text{ K}$ бўлганда $E_1=-0.74\text{ v}$ га, $T_{e2}=T_{h2}=400\text{ K}$ бўлганда $E_2=-0.82\text{ v}$ га тенг экан [2].

Адабиётлар

1. V.L. Bonch-Bruевич, S. G. Kalashnikov “Physics of Semiconductors”, Nauka, Moscow, 1977
2. G Gulyamov, UI Erkaboev, N Yu Sharibaev, AG Gulyamov. EMF Induced in a p–n Junction under a Strong Microwave Field and Light. Semiconductors 2019 53 (3), 375-378. <https://doi.org/10.1134/S1063782619030060>
3. S. Zi “Physics of Semiconductor Devices” volume - 1. Page (91 - 100).
4. SH Shamirzaev, G Gulyamov, MG Dadamirzaev, AG Gulyamov. Eddy currents in the p–n junction in a microwave field. Semiconductors 2009 43 (9), 1170-1173. <https://doi.org/10.1134/S1063782609090127>
5. SH Shamirzaev, G Gulyamov, MG Dadamirzaev, AG Gulyamov. Eddy currents appearing in a p–n junction in a high microwave field. Semiconductors 2011 45 (8), 1035. <https://doi.org/10.1134/S1063782611080173>.
6. Хелмут Спилер “Introduction to radiation detectors and Electronics”, 30 – map – 99. IX.2.a. A semiconductor device primer – doping and diodes.

СВЕТОВЫЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Au-Zn_xCd_{1-x}S-Мо СТРУКТУРНЫХ ФОТОПРИЕМНИКОВ С ШИРОКИМ СПЕКТРОМ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Р. Кабулов, О. Атабоев, Ф. Акбаров

Физико-технический институт НПО "Физика-Солнце" АН Республики Узбекистан, Ташкент, 100084, ул. Ч.Айтматова 2Б, Узбекистан, e-mail: krr1982@bk.ru

Аннотация

Исследованы фототоковые характеристики Au-Zn_xCd_{1-x}S-Мо- структурного фотоприемника с фоточувствительности в диапазоне $\Delta \lambda = 380 - 500$ нм. Установлено, что вид зависимости $J_{кз}(V_{xx})$ при различных монохроматических излучениях определяется параметрами фотоактивных слоев Zn_xCd_{1-x}S, их толщин, ширинами запрещенных зон и уровнем легирования.

Ключевые слова: фотоприемник, фоточувствительность, ток короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактор неидеальности диода.

Известно, что фотоэлектрические характеристики тонкопленочных поликристаллических фотодиодов являются схожими с фотоэлектрическими характеристиками р-п-переходных фотодиодов из монокристаллических полупроводников. Зависимость тока короткого замыкания ($J_{кз}$) и напряжения холостого хода (V_{xx}) от интенсивности подающего светового излучения (I) для поликристаллических и монокристаллических материалов является схожей. $J_{кз}$ линейно возрастает, а V_{xx} логарифмически сублинейно увеличивается с ростом интенсивности. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) $J_{кз}(V_{xx})$ может быть описана соотношением (1) (Зи, 1984):

$$V_{xx} = \frac{nkT}{q} \left(\ln \frac{J_{кз}}{J_0} + 1 \right) \quad (1)$$

где, n фактор неидеальности диода, J_0 плотность обратного темнового тока насыщения диода, k – постоянная Больцмана и q заряд электрона.

Физически выше изложенная схожесть зависимости характеристики фототока и фотонапряжения от интенсивности падающего излучения для различных типов фотовольтаических структур (р-п- переходов, барьеров Шоттки, гетеропереходов) является следствием схожести принципов генерации электрической энергии под действием световой энергии: генерация энергии происходит в результате разделения встроенным внутренним потенциальным барьером фотогенерированных падающим световым излучением носителей заряда.

Настоящая работа содержит результаты экспериментальных исследований зависимости тока $J_{кз}$ от напряжения V_{xx} от спектра и уровня освещения фотовозбуждающих неравновесных носителей заряда в Au-Zn_xCd_{1-x}S-Мо- структурном фотоприемнике на основе тройного бинарного поликристаллического полупроводникового материала Zn_xCd_{1-x}S. Конструкция Au-Zn_xCd_{1-x}S-Мо-структурного фотоприемника представлена на рисунке 1.

Пленки твердого раствора (ТР) Zn_xCd_{1-x}S который состоит из слоев Zn_xCd_{1-x}S разного состава (x) были синтезированы газотранспортным методом в потоке водорода в квазизамкнутой системе из разных источников соединений ZnS и CdS на молибденовую подложку (Мо) (Мирсагатов, Мавлонов, 2013). Источники ZnS, CdS и подложка из молибдена находились в установленном температурном режиме. В этом случае пленки состоят из блоков микрокристаллов со столбчатой структурой зерен, ориентированных по направлению роста и разориентированных по азимуту. Размеры зерен находятся в пределах от 10 ÷ 30 мкм. Зерна поликристаллической пленки охватывают всю толщину пленки, т.е. в продольном направлении эти пленки обладали свойствами монокристаллов, а в поперечном поликристаллов. В процессе роста фотоактивного слоя Zn_xCd_{1-x}S методом регулирования потоков ZnS и CdS на поверхности растущей пленки создаются слои Zn_xCd_{1-x}S разного состава (x), с различными ширинами запрещенных зон, уровнем легирования и толщинами.

Верхний полупрозрачный собирающий электрод изготовлялся из золота – Au, толщиной порядка 50 Å, он формировался методом термического испарения в вакууме 10⁻⁵ Торр на поверхность пленки Zn_xCd_{1-x}S. Эффективная площадь входного окна Au-Zn_xCd_{1-x}S-Мо-структуры, через которое осуществлялось освещение, составляло 0,7 см².

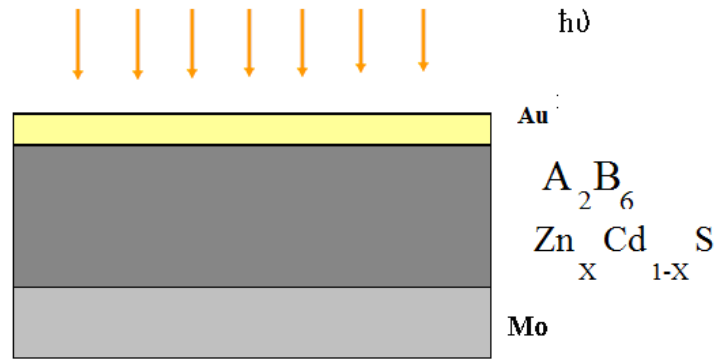


Рис.1. Конструкция фотодиода $Zn_xCd_{1-x}S$, Mo задний собирающий электрический контакта Au - фронтальный полупрозрачный собирающий электрический контакт ($\approx 50 \text{ \AA}$).

На рисунке 2 представлены результаты спектральной фоточувствительности Au-Zn_xCd_{1-x}S-Mo- структурного фотоприемника с фоточувствительности в диапазоне $\Delta \lambda = 380 - 500 \text{ nm}$.

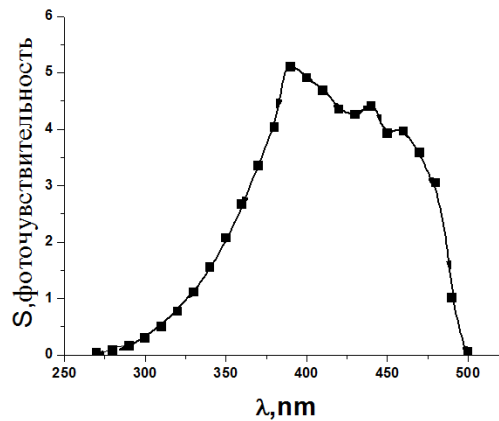


Рис. 2. Спектральная зависимость фоточувствительности структуры Au-Zn_xCd_{1-x}S-Mo, с широкой областью фоточувствительности, при $T=300 \text{ K}$.

Результаты экспериментальных исследований световых ВАХ при освещении различным монохроматическим светом представлены на рис.3.

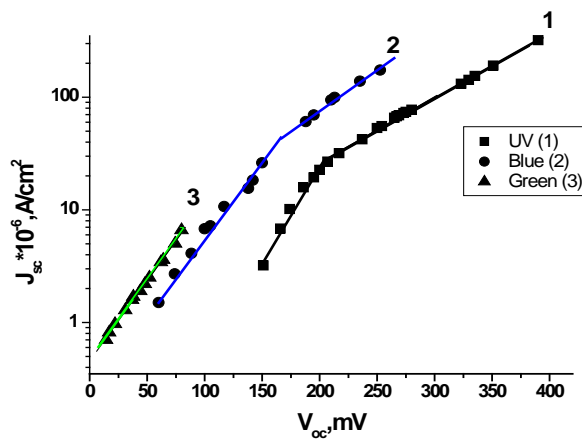


Рис.3. Световые вольт-амперные характеристики Au-Zn_xCd_{1-x}S-Mo- структурного фотоприемника при освещении монохроматическим светом с длинами волн $\lambda = 390 \text{ nm}$ (1), 460 nm (2) и 500 nm (3).

Из экспериментальных результатов следует, что в соответствии с соотношением (1) ВАХ исследованных Au-Zn_xCd_{1-x}S-Mo- структур, $\ln(J_{K3})$ имеют линейную зависимость от V_{xx} с двумя наклонами, находящиеся в различной области J_{K3} и V_{xx} и имеющие различные значения фактора идеальности диода n и значения обратного темнового тока насыщения J_o , которые даны в таблице 1.

Таб.1. Величины факторов неидеальности диода $n_{1,2}$ и обратных темновых токов насыщения диода $J_{01,02}$

№	$\lambda = 390 \text{ нм}$	460 нм	500 нм
n_1	1,04	1,24	1,2
n_2	3	1,4	-
$J_{01}, \text{A}/\text{cm}^2$	$1 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
$J_{02}, \text{A}/\text{cm}^2$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	-

Как уже отмечалось выше, структура Au-Zn_xCd_{1-x}S-Mo была создана на основе поликристаллических крупноблочных слоев Zn_xCd_{1-x}S. В процессе роста слоя Zn_xCd_{1-x}S на границе с контактом из Au были сформированы фотоактивные слои с различным составом x (Kobulov, et.al., 2018), различной толщины (d), шириной запрещенной зоны (E_g) и концентрацией неравновесных носителей (n) (Кабулов и др., 2019).

Таб. 2. Значения состава x, ширины запрещенной зоны (E_g), толщины (d) и концентрации неравновесных носителей (n) в фотоактивном слое Zn_xCd_{1-x}S.

№	x	$E_g, \text{эВ}$	d, нм	n, cm^{-3}
1	0,57	$3,00 \pm 0,05$	114	$3,4 \cdot 10^{14}$
2	0,39	$2,80 \pm 0,05$	201	$1 \cdot 10^{15}$
3	0,04	$2,50 \pm 0,05$	361	$3 \cdot 10^{16}$

Излучение с $\lambda = 390 \text{ нм}$ в случае низкой интенсивности в основном поглощается в слое №1 на границе с Au контактом, где $E_g = 3,00 \pm 0,05 \text{ эВ}$, вследствие этого J_{01} имеет самые низкие значения и $n_1 \approx 1$. С повышением интенсивности излучение с $\lambda = 390 \text{ нм}$ генерация повышается, но так же, повышается рекомбинация, в результате J_{02} возрастает, а фактор неидеальности диода становится $n_1 = 3 > 1$ (Зи,б, 1984, Sah, 1957, Leyderman, 1984). В случае излучение с $\lambda = 460 \text{ нм}$ в фотогенерации участвуют слои №2 Zn_xCd_{1-x}S, с $E_g = 2,80 \pm 0,05 \text{ эВ}$ и №3 Zn_xCd_{1-x}S с $E_g = 2,50 \pm 0,05 \text{ эВ}$. В случае низкого излучение с $\lambda = 460 \text{ нм}$ основное поглощение происходит в слое №2, а с повышением в слое №3, увеличение генерации приводит к повышению рекомбинации, что приводит к росту $n_2 > n_1$, так же $J_{02} > J_{01}$. В случае излучение с $\lambda = 460 \text{ нм}$ энергия квантов сравнима с $E_g = 2,50 \pm 0,05 \text{ эВ}$ слоя №3, в результате генерация фотогенерированных носителей низкая, ниже концентрации основных носителей заряда, второй участок в кривой не наблюдается и параметры схожи как в случае излучения $\lambda = 460 \text{ нм}$, но с низкими значениями фототоков и фотонапряжения.

Ссылки

Зи С., а, 1984, Физика полупроводниковых приборов. Т.2,-М.:Мир, - 456 с.

Мирсагатов Ш.А., Мавлонов А.А., 2013, Гелиотехника, №1, 58.

Kobulov R. R., et.al., 2018, Morphology and Current Transport in a Thin-Film Polycrystalline Au-Zn_xCd_{1-x}S-Mo Structure with Wide Photosensitivity Range in the Ultraviolet and Visible Radiation Spectral Region, Applied Solar Energy, vol. 54, No. 4. pp.251–254.

Кабулов Р.Р., Герасименко С.Ю., Турсуметов А.А. «Структурные и фотоэлектрические особенности фотодатчика на основе структуры Au-Zn_xCd_{1-x}S-Mo с широким спектром фоточувствительности для прямого анализа содержания общего билирубина в плазме крови», Международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения - 17», 11-12 апреля 2019 г., г.Шымкент, Республика Казахстан, стр.144-149.

Зи С.,б, 1984, Физика полупроводниковых приборов. Т.1,-М.:Мир, 456 с.

Sah C.T., Noice R.N. and Shockley W., 1957, Proc.IRE 4, 1228.

Leyderman A.Yu., 1985, phys.stat.sol.(a) 87, 363.

**Физико-технический институт
НПО «Физика-Солнце» АН РУз**

Адрес: Чингиз Айтматов 2-Б, 100084-Ташкент.
Тел: +998-71-2331271; Факс: +998-71-2354291
E-mail: ftikans@uzsci.net,
Web: www.fti.uz



**Physical-Technical Institute
SPA “Physics-Sun” UzAS**

Address: Chingiz Aytmatov 2-B, 100084-Tashkent.
Tel: +998-71-2331271; Fax: +998-71-2354291
E-mail: ftikans@uzsci.net,
Web: www.fti.uz