

ФТТ-2018

***АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА***

55 лет




**СБОРНИК ДОКЛАДОВ
VIII Международной научной конференции**

24 - 28 сентября 2018 г., Минск

Том 2

ООО «СОЛ инструментс» – белорусская инновационная производственная компания, активно развивающая свой бизнес на протяжении более двух десятилетий в четырех ключевых сегментах: рамановская микроскопия, элементный анализ, спектроскопия, лазеры.

МИКРОСКОПИЯ

- Рамановские конфокальные микроскопы
- CARS микроскопия

3D Сканирующие рамановские / CARS микроскопы серии Confotec® обеспечивают многофункциональный неразрушающий скоростной анализ физических и химических свойств микрообъектов и наноструктур с высокой чувствительностью и максимальным удобством в работе.



3D Сканирующий лазерный рамановский микроскоп Confotec® NR500

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

- Атомно-эмиссионный элементный анализ
- Фотометрия

LEA-S500® современный мощный атомно-эмиссионный спектральный прибор, объединяющий инновационные технологии в области лазерной, спектральной, измерительной, цифровой техники и программного обеспечения.

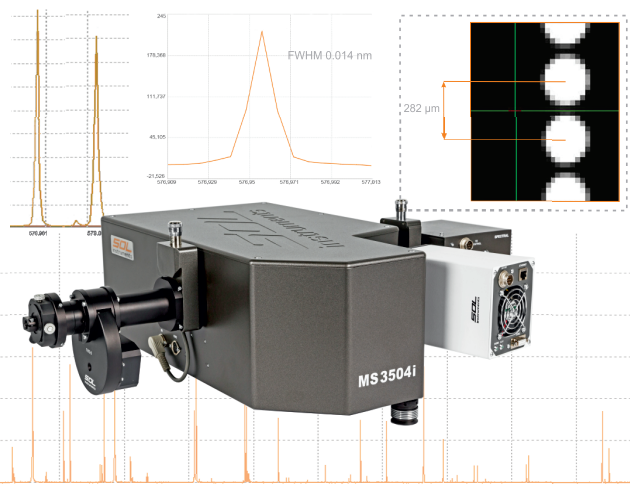
Определяемые элементы от H до U

Пределы обнаружения от 0.01 ppm до 100%



Лазерный анализатор элементного состава LEA-S500®

СПЕКТРОСКОПИЯ

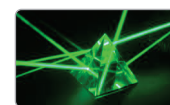
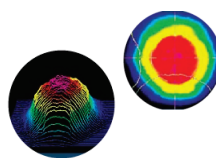
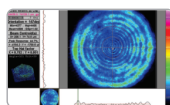
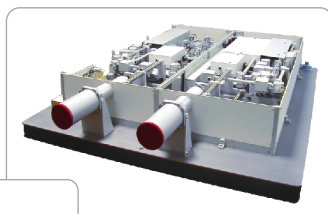


- Imaging Монохроматоры - спектрографы с фокусным расстоянием от 200 мм до 1 м
- Imaging Спектрографы
- Imaging Компактные спектрометры
- Спектрально-аналитические системы
- Спектрофотометры
- Многоэлементные / одноэлементные детекторы



ЛАЗЕРЫ

- LPSS Nd:YAG лазеры
- DPSS Nd:YAG лазеры
- Перестраиваемые лазеры
- Лазерные системы



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
НАУК БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ
(ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ)

БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Конференция приурочена к 90-летию НАН Беларуси, 25-летию
Международной ассоциации академий наук и 55-летию образования
Института физики твердого тела и полупроводников
(в настоящее время – Научно-практический центр Национальной
академии наук Беларуси по материаловедению)

ФТТ-2018

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
VIII Международной научной конференции
24 – 28 сентября 2018 г., Минск

В трех томах

Том 2

Минск
«Ковчег»
2018

УДК 539.21(082)
ББК 22.37я43
А43

Редакционная коллегия:
акад. *Н.М. Олехнович* (пред.);
д-р. физ.-мат. наук *В.Ф. Гременок*; д-р. физ.-мат. наук *С.Е. Демьянов*;
канд. физ.-мат. наук *О.В. Игнатенко*; чл.-корр. *Ф.П. Кориунов*;
д-р. физ.-мат. наук *Г.И. Маковецкий*; канд. физ.-мат. наук *А.В. Мудрый*;
д-р. физ.-мат. наук *А.П. Сайко*; член-корр., д-р. физ.-мат. наук *И.О. Троянчук*;
член-корр., д-р. физ.-мат. наук *В.М. Федосюк*; д-р. физ.-мат. наук *А.У. Шелег*;

А 43 **Актуальные проблемы физики твердого тела:** сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., (Минск, 24-28 сентября 2018). В 3 т. Т. 2. / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; ред. колл.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск: Ковчег, 2018. - 284 с.

ISBN 978-985-7202-53-9.

В сборнике опубликованы доклады, представленные на Международной научной конференции по актуальным проблемам физики твердого тела. В нем изложены результаты новейших исследований по проблемам физики магнетизма, полупроводников, диэлектриков и сегнетоэлектричества. Значительное число докладов посвящено вопросам практического применения разработанных материалов, технологий и устройств.

Материалы докладов одобрены и рекомендованы к опубликованию организационным комитетом конференции и печатаются в виде, представленном авторами, без дополнительного редактирования.

УДК 539.21(082)
ББК 22.37я43

Научное издание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ДОКЛАДОВ VIII Международной научной конференции 24 – 28 сентября 2018 г., Минск

В трех томах
Том 2

Ответственные за выпуск *А.В. Мудрый, А.М. Живулько, В.Д. Живулько*
Компьютерная верстка *А.М. Живулько, В.Д. Живулько*

Подписано в печать 10.08.18. Формат 60х84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 33. Уч.-изд. л. 20,9. Тираж 20 экз. Зак. 402.

Выпущено по заказу ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».
Издатель и полиграфическое оформление ООО «Ковчег». ЛИ № 1/381 от 01.07.2014.

ISBN 978-985-7202-55-3 (Т.2)
ISBN 978-985-7202-53-9

©ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по
материаловедению, 2018
©Оформление. ООО «Ковчег», 2018

THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

SCIENTIFIC AND PRACTICAL MATERIALS RESEARCH
CENTRE OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF
BELARUS
(INSTITUTE OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR
PHYSICS)

BELARUSIAN REPUBLICAN FOUNDATION FOR
FUNDAMENTAL RESEARCH

SSP – 2018

**Actual Problems of
Solid State Physics**

Proceedings of the VIII International Scientific Conference
24 – 28 September 2018, Minsk, Belarus

In three volumes

Volume 2

Minsk
«Kovcheg»
2018

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЛУПРОВОДНИКИ, ДИЭЛЕКТРИКИ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)	11
Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Чумак В.А. Синтез и кристаллографические параметры твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$	12
Гуртовой В.Г., Шелег А.У. Электропроводность и диэлектрические характеристики монокристаллов AgGaSe_2 ..	15
Бутько В.Г., Гусев А.А. Зависимость величины запрещенной щели в углеродных нанотрубках типа «зигзаг» от их диаметра	18
Трафименко А.Г., Данилюк А.Л. Эмиссионные свойства массива кремниевых наноконусов	21
Ефремов В.В., Палатников М.Н., Радюш Ю.В., Щербина О.Б. Электрофизические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.1 - 0.5$) со структурой типа перовскита, полученных при высоком давлении	24
Живулько В.Д., Бородавченко О.М., Мудрый А.В., Емцев В.В., Леончик С.В. Определение ширины запрещенной зоны тонких пленок InN методом люминесцентной спектроскопии	27
Живулько В.Д., Бородавченко О.М., Мудрый А.В., Емцев В.В., Леончик С.В. Температурная зависимость близкраевой люминесценции в прямозонном соединении InN	31
Мудрый А.В., Бородавченко О.М., Живулько В.Д., Асташинский В.М., Кудактин Р.С., Леоненя М.С., Яблонский Г.П. Дефекты структуры и излучательная рекомбинация в монокристаллическом кремнии после ионно-плазменной обработки	35
Бакаров А.К., Суханов М.А., Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Журавлев К.С. Реконструкционный фазовый переход $c(4 \times 4) - (1 \times 3)$ на поверхности $(100) \text{InAlSb}$	38
Алиев Ф.Ф., Дамирова С.З., Зейналов С.А., Зарбалиев М.М. Зонная структура $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$	41
Zaretskaya E., Gremenok V., Tivanov M., Özçelik S., Akcaay N., Juskenas R., Giraitis R. Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin films prepared by annealing of stack precursors in Se vapor	44
Иванов В.А., Гременок В.Ф., Постнова Л.И. Электропроводность полупроводниковых тонких пленок $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$	47
Калгин А.В., Гриднев С.А. Упругие, неупругие и магнитоэлектрические свойства смесевых композитов $(x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$	50
Касюк Ю.В., Близнюк Л.А., Басов Н.А., Федотова Ю.А., Баев В.Г., Пашкевич А.В. Локальное атомное и магнитное упорядочение в легированных керамиках на основе оксидов титана, цинка и кремния	51

Толстихина А.Л., Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Лашкова А.К., Шут В.Н., Можжаров С.Е., Кашевич И.Ф.	
Исследование доменной структуры и свойств кристаллов TGS с периодическим распределением рацемической примеси D,L- α -аланина	54
Клепикова А.С., Неверов В.Н., Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Кузнецов Е.А., Пахомов Я.А.	
Диэлектрические свойства $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.2$) при различных частотах	57
Комаров Ф.Ф., Заяц Г.М., Комаров А.Ф., Ивлев Г.Д., Нечаев Н.С., Мискевич С.А.	
Моделирование процесса перераспределения атомов селена, имплантированного в кремний, при наносекундном лазерном отжиге	59
Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н.	
Структура и электронные свойства сульфатов	62
Леончик С.В., Долматов В.Ю., Олешкевич А.Н., Нгуен Т.Т. Бинь, Лапчук Т.М., Лапчук Н.М.	
Особенности парамагнетизма спеченных при различных давлениях и температурах порошков детонационного наноалмаза	64
Калинин Ю.Е., Каширин М.А., Макагонов В.А., Панков С.Ю.	
Электрические свойства композитов $\text{CuO} - \text{C}_{60}$, полученных по керамической технологии	67
Митрохин В.И., Свиридов В.В., Анисимов А.Д.	
Мембранный полупроводниковый фотопьезоэлектрический резонатор	70
Мудрый А.В., Бородавченко О.М., Живулько В.Д., Смагина Ж.В., Зиновьев В.А., Двуреченский А.В.	
Излучательная рекомбинация на дефектах в монокристаллическом кремнии, имплантированном ионами аргона и германия	73
Мустафаева С.Н., Асадов С.М.	
Высокочастотные диэлектрические измерения монокристалла TlInSe_2 , легированного сурьмой	77
Бабкина И.В., Жилова О.В., Калинин Ю.Е., Каширин М.А., Макагонов В.А., Панков С.Ю., Ситников А.В.	
Оптические и электрические свойства тонкопленочных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{81}$	80
Паршина Л.С., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Лотин А.А., Черобыло Е.А., Михалевский В.А., Щур П.А.	
Импульсное лазерное осаждение пленок LiCoO_2 как твердотельного электролита для электрохромных устройств	82
Пушкарев А.В., Радюш Ю.В., Олехнович Н.М., Раевский И.П. Кубрин С.П., Раевская С.И., Титов В.В.	
Концентрационные фазовые переходы в перовскитной системе твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, синтезированных при высоком давлении	85
Raevskaya S.I., Gusev A.A., Isupov V.P., Raevski I.P., Kubrin S.P., Titov V.V., Malitskaya M.A., Sitalo E.I.	
Dielectric studies of ceramic ferroelectric relaxors $\text{Pb}_2\text{B}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_6$ (B^{3+} -Sc, In, Yb; B^{5+} -Nb, Ta) obtained by mechanochemical synthesis	88

Raevski I.P., Pushkarev A.V., Olekhovich N.M., Radyush Yu.V., Raevskaya S.I., Kubrin S.P., Titov V.V., Malitskaya M.A.	
Dielectric and mossbauer studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in $Pb_2Fe_{1-x}Cr_xMO_6$ (M-Nb, Sb) solid solution multiferroics obtained by high-pressure synthesis	89
Семенова Л.Е.	
Гиперкомбинационное рассеяние света в полупроводниках A_2B_6 при двухфотонном возбуждении вблизи края поглощения	90
Сидорова Т.Н., Данилюк А.Л.	
Туннелирование на поверхностные состояния в гетероструктуре p-Si /n-TiO ₂	92
Sobol V., Korzun B., Fedorcov Ch., Mazurenko O., Bizhigitov T., Tomaev S., Nushnimbaeva B., Egemberdieva S., Nauryzbaev A.	
The infra red spectra of bismuth ferrite at substitution of bismuth by rare earth element	95
Удод Л.В., Ситников М.Н., Кретинин В.В., Молокеев М.С.	
Дипольное стекло в пиростаннате висмута замещенного хромом	98
Скоробогатов Р.П., Ханефт А.В.	
Электрический пробой перхлората аммония	101
Храмова О.Д., Паршина Л.С., Новодворский О.А., Лотин А.А.	
Лазерный синтез мемристорных структур на основе пленок VO ₂	104
Шелест В.В., Христов А.В., Червинский Д.А.	
Влияние ангармонизма на устойчивость равновесного состояния однородной системы в концепции термодинамики	107
Шелест В.В., Червинский Д.А.	
Основы и особенности применения внешних дифференциальных форм в физике конденсированной среды на примере термодинамики	110
Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Чумак В.А.	
Рентгенографические исследования твердых растворов системы $Cu_2ZnSn_{1-x}Si_xSe_4$	113
Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Чумак В.А.	
Синтез и структурные исследования системы $Cu_2ZnGe_{1-x}Si_xSe_4$	116
СВЕРХПРОВОДНИКИ И МЕТАЛЛЫ В ОСОБЫХ УСЛОВИЯХ	119
Кушнир В.Н.	
Сверхпроводящая пленка в периодическом внешнем магнитном поле: I. Критическая амплитуда	120
Демьянов С.Е., Канюков Е.Ю., Федотова В.В., Поболь И.Л., Юревич С.В.	
Получение пленок ниобия на меди и их сверхпроводящие свойства	123
Кушнир В.Н., Прищепа С.Л.	
Сверхпроводящая пленка в периодическом внешнем магнитном поле: II. Критический ток	126
Клепикова А.С., Чарикова Т.Б., Шелушнина Н.Г., Подгорных С.М., Иванов А.А.	
Особенности коэффициента холла в слоистых электронно-легированных сверхпроводниках	129

Ожерельев В.В., Калинин Р.Б., Аксенова О.Н. Распространение полосы сдвига при одноосном сжатии модели металлического стекла железа	130
ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ	133
Saiko A.P., Fedaruk R., Markevich S.A. Electron spin coherence enhanced by rabi resonance in solids	134
Кайзер Е.Б., Кравченко Н.Г., Поплавной А.С. Квантовохимическое моделирование реакции разложения амида лития	137
Козловский А., Дукенбаев К., Здоровец М. Влияние облучения ионами Fe ⁺⁷ на структурные свойства керамики AlN	140
Лиопо В.А., Лявшук И.А., Овчинников Е.В., Сабуть А.В. Кристаллическая и обратная решетка алмаза	143
Мурин Л.И., Толкачева Е.А. Инженерия кислородосодержащих центров в кремнии: определение коэффициента диффузии кислородных димеров	146
Наркевич И.И., Фарафонтова Е.В., Унучек К.С. Статистическое описание микроструктуры сферических кристаллических наночастиц	149
Пилипенко К.С., Шевельков А.В., Матовников А.В., Новиков В.В. Особенности низкотемпературной теплоемкости клатратоподобных соединений	152
Соболев Н.А., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Карабешкин К.В., Микушкин В.М., Калядин А.Е., Шек Е.И., Шерстнев Е.В. Исследование дефектов в арсениде галлия, имплантированном ионами азота, методом резерфордского обратного рассеяния	155
Толкачева Е.А., Мурин Л.И. Оптические свойства и механизм образования комплекса V ₃ O ₂ в облученных кристаллах кремния	157
Филиппов Д.И., Гордиенко А.Б. Расчет диэлектрических свойств азидов LiN ₃ и α-NaN ₃ с использованием базиса псевдоатомных орбиталей	160
Гурецкий С.А., Колесова И.М., Кравцов А.В., Дернович О.П., Курильчик С.В., Кисель В.Э., Кулешов Н.В., Вилейшикова Е.В. Выращивание и спектрально-генерационные характеристики монокристаллического слоя Er:KGd _{0.2} Yb _{0.15} Y _{0.65} (WO ₄) ₂	163
Гурецкий С.А., Колесова И.М., Кравцов А.В., Митьковец А.И. Исследование нелинейно-оптических свойств монокристаллов KTiOPO ₄ , выращенных способом на затравку из раствора-расплава	166
Осинных И.В., Малин Т.В., Кожухов А.С., Журавлев К.С., Бер Б.Я., Казанцев Д.Ю. Заращение n-полярных инверсионных доменов в слоях AlGaN, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии из аммиака	169

Заворотнев Ю.Д., Захаров А.Ю., Метлов Л.С. Резонансное изменение распределения дислокаций при упругой деформации кручения	172
Толстихина А.Л., Белугина Н.В., Рощин Б.С., Шут В.Н., Мозжаров С.Е., Кашевич И.Ф. Выращивание и исследование распределения примеси в сегнетоэлектрических кристаллах TGS, послойно легированных примесью хрома	175
Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В. Влияние электронного строения примеси на физические свойства и структуру легированных кристаллов ниобата лития	178
Малашенко В.В., Малашенко Т.И., Кулага Е.И., Ачкасов А.Н. Влияние коллективных динамических эффектов на движение дислокаций в условиях высокоскоростной пластической деформации	181
Медведева И.Ф., Мурин Л.И., Ластовский С.Б., Фадеева Е.А., Маркевич В.П., Коршунов Ф.П. Влияние положения уровня ферми на эффективность формирования радиационных дефектов в кремнии р-типа	184
Меркулов В.С. Использование полярного разложения для определения собственных поляризаций оптических систем	187
Палатников М.Н., Макарова О.В., Кадетова А.В., Сидоров Н.В., Панасюк С.Л., Иванова Е.В. Пороговые эффекты и аномалии физических свойств в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$	190
Петрушков М.О., Лошкарев И.Д., Василенко А.П., Гутаковский А.К., Емельянов Е.А., Путято М.А., Преображенский В.В. Молекулярно-лучевая эпитаксия GaSb/Si(001): влияние условий зарождения на свойства эпитаксиальных слоев	193
Фомичёва Л.А., Корниенко А.А., Дунина Е.Б., Григорьева М.В. Применимость теории кристаллического поля в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия для описания штарковской структуры мультиплетов иона Tm^{3+}	196
Францкевич Н.В., Францкевич А.В., Шеденков С.И. Дефектообразование на поверхности пластин монокристаллического кремния, имплантированных протонами и обработанных в плазме водорода	199
СВЕРХТВЕРДЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ МАТЕРИАЛЫ	202
Желудкевич А.Л., Игнатенко О.В., Гончаров В.С., Коновалова А.В., Шелковая Т.В., Рыжиков Е.В. Особенности термобарического способа получения соединений в системе Cu-B-S ...	203
Игнатенко О.В., Коновалова А.В., Азарко И.И., Ластовский С.Б., Карпинский Д.В., Желудкевич А.Л., Алексеенок Ю.В., Фронтасьева М.В. Исследование сигнала электронного парамагнитного резонанса P1-центра в монокристалле синтетического алмаза	206

Казючиц Н.М., Русецкий М.С., Казючиц В.Н., Королик О.В., Зайцев А.М. Фотолюминесценция в отоженных под давлением и без давления синтетических алмазах Ib типа	209
Коновалова А.В., Игнатенко О.В., Азарко И.И., Точилин В.К., Точилин Е.В., Паршутич С.Ф., Пыск А.В. Исследование методом эпр природных монокристаллов алмаза, облученных высокоэнергетическими электронами	212
Гусаков Г.А., Шаронов Г.В. Влияние термобарической обработки на теплопроводность монокристаллов синтетического алмаза с различным примесным составом	215
Кузнецов Д.А., Игнатенко О.В., Желудкевич А.Л., Коновалова А.В., Комар В.А., Гончаров В.С., Шемпель Н.А. Фазообразование в системе $\alpha BN-Ti$ при высоком давлении и температуре и ее физические свойства	218
Урбанович В.С., Шипило Н.В., Jaworska L., Cygan S., Rosmus M., Matovic B. Влияние высоких давлений и температур спекания на микроструктуру и физико-механические свойства карбида бора	221
Урбанович В.С., Маликина Т.Д., Лавыш Е.О., Jaworska L., Cygan S., Григорьев С.В., Нисс В.С., Алтунин С.В., Шемет А.Д., Матюшевский С.И. Влияние температуры спекания на физико-механические свойства сверхтвердого нанокompозита «беланит» на основе тугоплавких нитридов	224
НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	228
Kozioł Zbigniew, Gawlik Grzegorz, Jagielski Jacek On a method of quick numerical evaluation of certain physical properties of van der waals structures	229
Головнев Ю.Ф., Власова Я.В. Влияние внешнего поля на образование экситонных поляритонов в EuO	231
Герашенко О.В. Проводимость в многослойных нанокompозитах вблизи перехода металл-диэлектрик	234
Грода Я.Г., Вихренко В.С., ди Каприо Д. Фазовая диаграмма решеточного флюида с конкурирующими взаимодействиями на квадратной решетке	237
Александров И.А., Малин Т.В., Журавлев К.С., Ресз В., Эренбург С.Б., Лебедев Е.В. Исследование межфазной диффузии в структурах с множественными квантовыми ямами GaN/AlN	240
Дынич Р.А., Замковец А.Д., Понявина А.Н. Модификация спектральных свойств поглощающей тонкопленочной матрицы наночастицами серебра	243
Зубарь Т.И., Чижик С.А., Тишкевич Д.И., Шарко С.А., Труханов С.В., Труханов А.В. Эволюция микроструктуры тонких пленок Ni-Fe	246

Королев Д.С., Белов А.И., Антонов И.Н., Герасимова С.А., Пигарева Я.И., Пимашкин А.С., Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. Мемристивные структуры на основе оксидных диэлектриков для применения в нейроморфных системах нового поколения	249
Кутузов М.Д., Шумская Е.Е., Канюков Е.Ю. Характеризация и модификация никелевых наночастиц, полученных методом печини	251
Мудрый А.В., Леончик С.В., Живулько В.Д., Бородавченко О.М., Арзуманян Г.М., Дымщиц О.С., Жилин А.А., Алексеева И.П., Шемчук Д.В. Фотолюминесценция и структурные характеристики стеклокерамики, содержащей нанокристаллы оксида цинка и ионы европия	254
Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Малин Т.В., Тийс С.А., Лебедок Е.В., Журавлев К.С. STM/СТС исследование графеноподобных нитридных структур на поверхности (111) Si	258
Blokhin A.P., Povedailo V.A., Tihomirov S.A., Duong P.V., Minh P.H. Fluorescence anisotropy of fluorophores covalently linked to oligonucleotides	261
Поведайло В.А., Ронищенко Б.В., Цыбульский Д.А., Шманай В.В., Яковлев Д.Л. Тушение флуоресценции ксантеновых красителей оксидом графена	264
Прищепа С.Л., Данилюк А.Л., Кухарев А.В. Влияние УНТ на магнитные свойства наночастиц Co	267
Савин С.С., Беспалов А.В., Евдокимов А.А. Исследование однородных наноразмерных пленок золота на органических и полимерных подложках	270
Сайпулаева Л.А., Мельникова Н.В., Алибеков А.Г., Гаджиалиев М.М., Пирмагомедов З.Ш., Эфендиева Т.Н., Захвалинский В.С., Тебеньков А.В., Суханова Г.В., Маренкин С.Ф., Моллаев А.Ю. Магнетосопротивление, электрические и термоэлектрические свойства $Cd_3As_2+44.7\%MnAs$ в широком интервале температур и давлений	273
Смагина Ж.В., Зиновьев В.А., Рудин С.А., Родякина Е.Е., Фомин Б.И., Яблонский А.Н., Степихова М.В., Новиков А.В., Двуреченский А.В. Ge/Si структуры с упорядоченными квантовыми точками	276
Степанов А.Л., Рогов А.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Воробьев В.В., Осин Ю.Н. Пористый германий с наночастицами серебра, сформированный методом ионной имплантации	278
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	281

ПОЛУПРОВОДНИКИ,
ДИЭЛЕКТРИКИ,
СЕРНЕТОЭЛЕКТРИКИ
(ПРОДОЛЖЕНИЕ)

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$

Шелег А.У., Гуртовой В.Г.*, Чумак В.А.

ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» 220072, г. Минск,
ул. П. Бровки 19, Беларусь

**hurtavy@physics.by*

Соединения $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ являются представителями большого семейства халькогенидных полупроводников типа $\text{Cu}_2B^{\text{II}}C^{\text{IV}}X_4$ (где $B = \text{Zn}, \text{Cd}$; $C = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $X = \text{S}, \text{Se}$), которые в последние годы интенсивно исследуются, так как по своим физико-химическим свойствам представляют большой практический интерес. В частности, тонкие плёнки соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ перспективны для использования их в качестве поглощающих слоёв в преобразователях солнечного излучения в электрический ток. В отличие от кремния, который сейчас широко применяется в солнечной энергетике, соединения этого семейства являются прямозонными полупроводниками и, как следствие, обладают большим коэффициентом поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра. Однако, несмотря на пристальное внимание исследователей к этим соединениям и большое количество опубликованных работ, посвящённых получению, исследованию и практическому применению материалов этого класса соединений [1-7] максимальный КПД преобразования солнечного излучения к настоящему времени получен на уровне $\sim 11.1 - 12.6 \%$ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [8]. Главной из причин низкой эффективности фотоэлектрического преобразования является то, что существующие технологии синтеза четырехкомпонентных соединений не позволяют получить их в виде тонких плёнок с высоким качеством структуры и оптимальными для солнечных элементов электрическими свойствами. Поэтому актуальным является усовершенствование технологии синтеза соединений данного семейства.

Целью данной работы были синтез поликристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ и определение параметров элементарной ячейки полученных твёрдых растворов в зависимости от состава. Твёрдые растворы на основе этих соединений представляют значительный интерес, так как изменяя их состав можно получить материалы с непрерывно изменяющимися свойствами и выбрать наиболее подходящие для практического применения.

Синтез соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ проводили в вертикальной однозонной печи, а исходными веществами были элементарные компоненты: медь, цинк, германий и олово чистоты 99.999 % и селен марки ОСЧ. Однотемпературный метод синтеза обеспечивает чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Синтез проводили в двойных кварцевых ампулах. Исходные компоненты в соотношениях, соответствующих формульному составу, в количестве 15 г помещали во внутреннюю ампулу. Обе ампулы вакуумировали и устанавливали в вертикальной однозонной печи. Температуру в печи поэтапно, с двухчасовым выдерживанием, поднимали до значений на 20 - 30 °С превышающих температуру плавления соединения либо температуру ликвидуса соответствующего твёрдого раствора. Затем включали вибрационное перемешивание и выдерживали в течении 4 ч. Охлаждение проводили со скоростью 5 град/ч до полного затвердевания состава. Полученные слитки отжигались в вакууме при 750 °С в течении 300 ч.

Рентгенографические исследования полученных материалов проводились на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение). Монохроматором служила пластинка графита,

установленная на отраженном пучке. Дифрактограммы порошковых образцов исследуемых соединений записывали автоматически с шагом 0.03° по шкале 2θ . Параметры элементарной ячейки рассчитывали на основе записанных дифрактограмм, используя метод Ритвельда с применением пакета программ Fullprof [9].

На рис. 1 приведены дифрактограммы твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ с $x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1$.

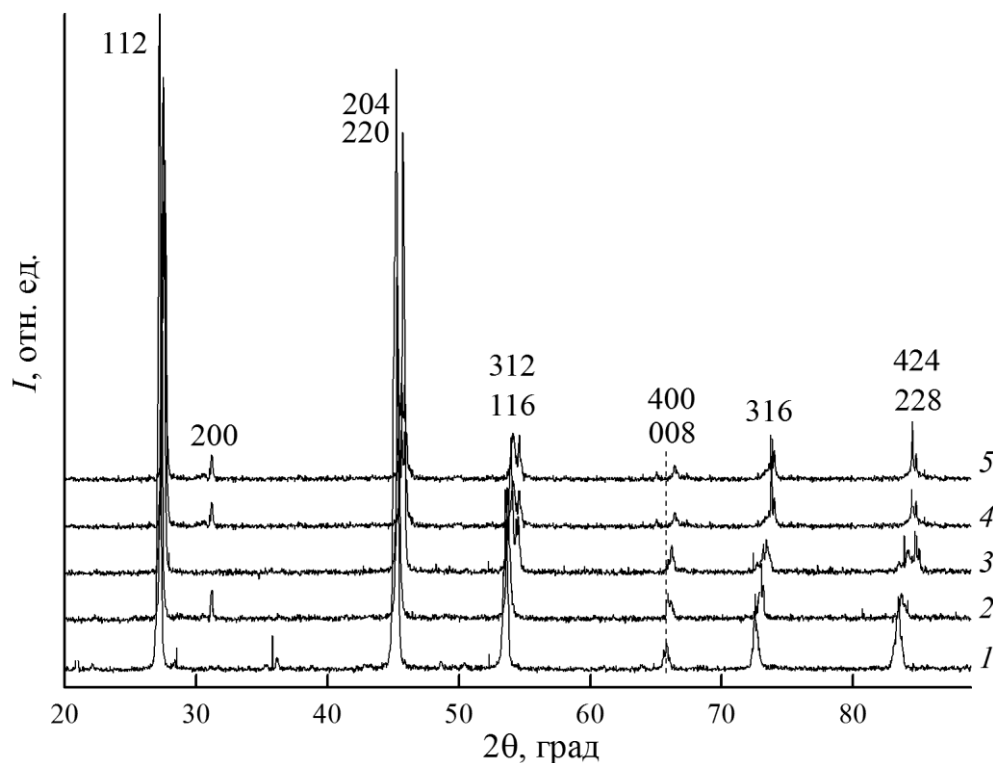


Рисунок 1. Дифрактограммы твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ при $x: 0$ (1); 0.3 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 1 (5).

Видно, что на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, характерные только для тетрагональной структуры этих составов, что свидетельствует об однофазности полученных образцов. В системе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ при замещении атомов олова атомами германия с меньшим атомным радиусом все рефлексы на дифрактограмме с ростом x смещаются в сторону больших углов, т.е. происходит сжатие кристаллической решётки. По полученным дифрактограммам определены параметры элементарной ячейки исследуемых твёрдых растворов. На рис. 2 приведены зависимости параметров a и c твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ от состава.

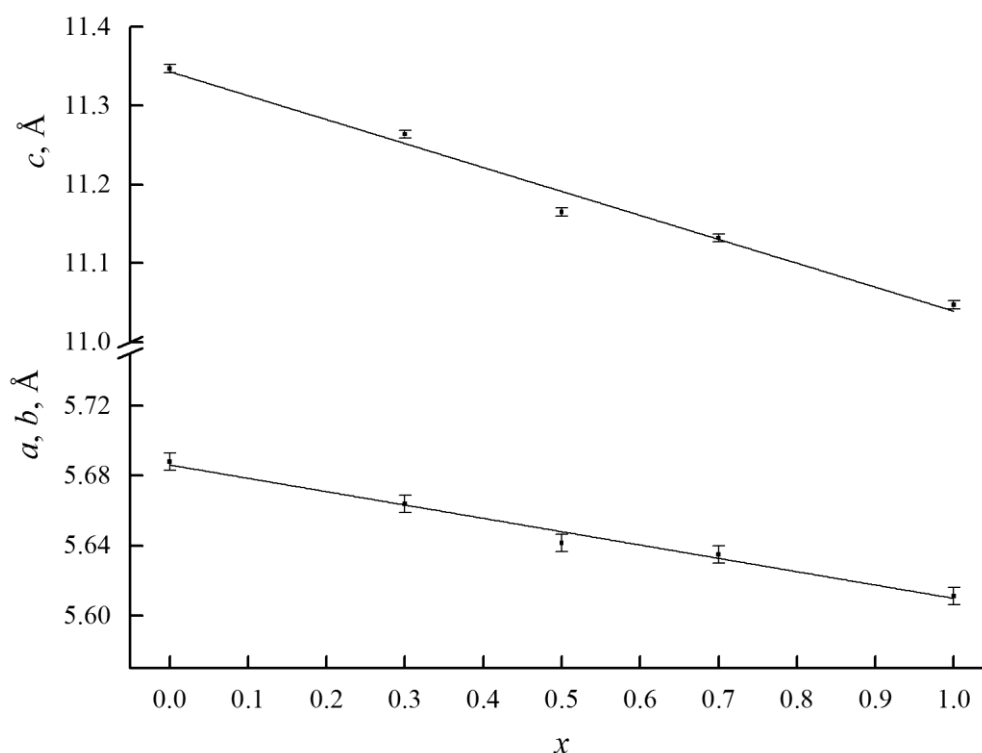


Рисунок 2. Зависимости параметров a и c твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ от состава.

Видно, что с ростом x параметры a и c плавно уменьшаются по линейному закону, что соответствует правилу Вегарда и свидетельствует об образовании в системе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ непрерывного ряда твёрдых растворов в области $0 \leq x \leq 1$.

- [1] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, T. Raadik. *Applied Physics Letters*, V.101, №10, 102102 (2012)
- [2] R. Lydia, P. Sreedhara Reddy. *J. Nano-Electr. Phys.* V.5, №3, 0317 (2013)
- [3] M. Leon, S. Levchenko, R. Serna, A. Nateprov, G. Gurieva, J.M. Merino, S. Schorr, E. Arushanov. *Mater. Chem. Phys.* V.141, №1, 58 (2013)
- [4] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. En. Mater.* V.3, №1, 34 (2013)
- [5] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, А.В. Мудрый, В.Д. Живулько, М.Я. Валах, В.А. Юхимчук, И.С. Бабичук, Н. Хие, Е. Saucedo. *Журн. прикл. спектроскопии* Т.81, №5, 704 (2014)
- [6] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, А.В. Мудрый, М.Я. Валах, В.А. Юхимчук, И.С. Бабичук, М. León, R. Caballero. // *Физика и техника полупроводников* Т.48, №10, 1332 (2014)
- [7] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, В.А. Чумак. *Кристаллография* Т.60, №5, 826 (2015)
- [8] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. En. Mater* V.4, №7, 36 (2014)
- [9] J. Rodriguez-Carvajal. *Comm. Powder. Diffr. (IllCr). Newslett* V.26, 12 (2011)

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ AgGaSe_2

Гуртовой В.Г.*, Шелег А.У.

ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» 220072, г. Минск,
ул. П. Бровки 19, Беларусь

**hurtavy@physics.by*

Тройные серебросодержащие соединения AgGaSe_2 являются оптически-нелинейными материалами с высокими показателями нелинейности с широкой областью прозрачности в видимой и средней инфракрасной области спектра. Для них характерна высокая лучевая стойкость по сравнению с широко используемыми в настоящее время материалами. Соединение AgGaSe_2 относится к прямозонным полупроводникам со структурой халькопирита и кристаллизуется в тетрагональной симметрии с пространственной группой $I42d$ и параметрами элементарной ячейки $a = 5.757 \text{ \AA}$, $c = 10.305 \text{ \AA}$ [1].

На основе соединения AgGaSe_2 и его твердых растворов создаются фотопреобразователи солнечной энергии, оптические параметрические осцилляторы, твердотельные источники спин-поляризованных электронов и другие приборы полупроводниковой оптоэлектроники [2-4]. В последние годы достигнут значительный прогресс в применении монокристаллов прямозонных соединений AgGaSe_2 для получения второй и третьей гармоник лазеров на CO_2 . На основе высококачественных монокристаллов AgGaSe_2 разрабатываются детекторы рентгеновского и гамма-излучения, работающие при комнатной температуре. Несмотря на определенные успехи, достигнутые в изучении физических свойств монокристаллов соединения AgGaSe_2 , многие физические характеристики данных кристаллов остаются пока неисследованными или требуют дальнейшего уточнения.

Целью данной работы было установление закономерностей изменения электропроводности и удельной проводимости от температуры и частоты измерительного поля.

Измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности AgGaSe_2 проводили методом плоского конденсатора с помощью цифрового измерителя E7-20 на частотах измерительного поля $10^3 - 10^6$ Гц в температурном диапазоне 100 - 300 К. Образец представлял собой монокристаллическую пластинку размерами $\sim 7 \times 5 \times 1$ мм. Поверхность пластинки совпадала с кристаллографической плоскостью (011).

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла AgGaSe_2 , полученные на различных частотах измерительного поля. Как видно из рисунка, значения ϵ с ростом температуры увеличиваются, и наблюдается значительная дисперсия диэлектрической проницаемости. С ростом частоты значения ϵ уменьшаются, что обусловлено, как известно, релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений.

На рис. 2 представлены температурные зависимости удельной электропроводности монокристалла AgGaSe_2 на различных частотах. На рис. 3 изображена кривая зависимости проводимости от температуры на частоте измерительного поля 10 кГц. Из рисунков видно, что значения σ увеличиваются с ростом температуры, что обусловлено ростом концентрации свободных носителей заряда (проявление полупроводниковых свойств). Участки с разным наклоном на кривых $\sigma = f(T)$ указывают на сложный механизм переноса заряда и наличие нескольких типов проводимости в этих кристаллах.

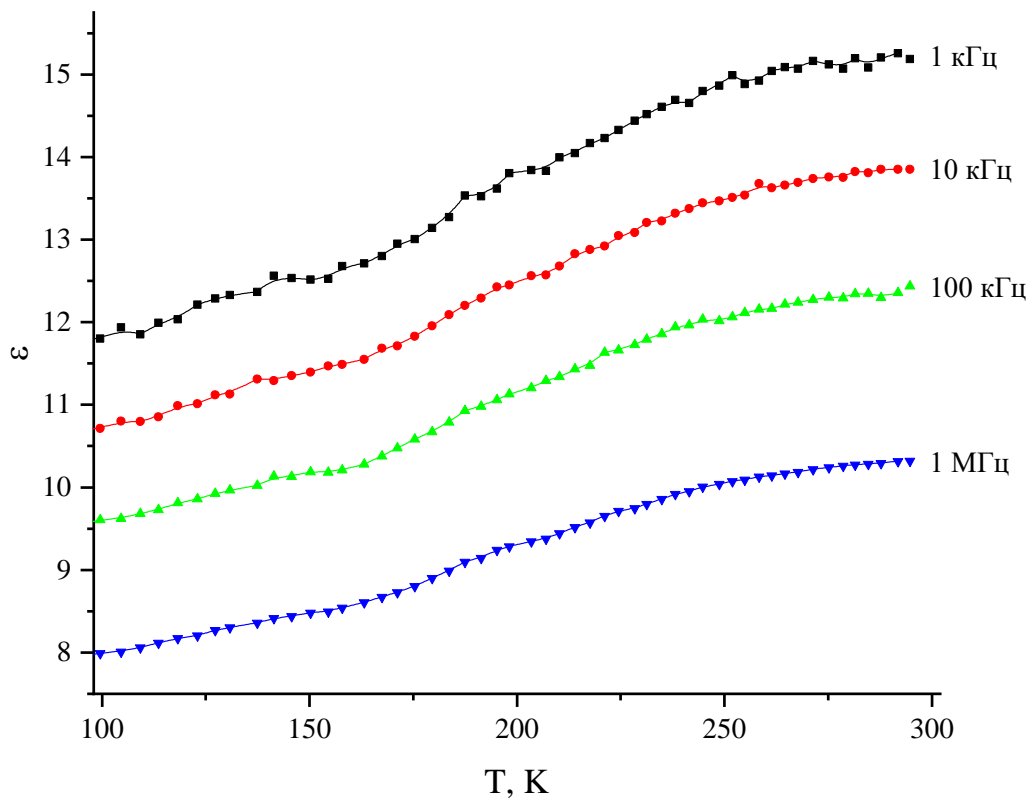


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла AgGaSe_2

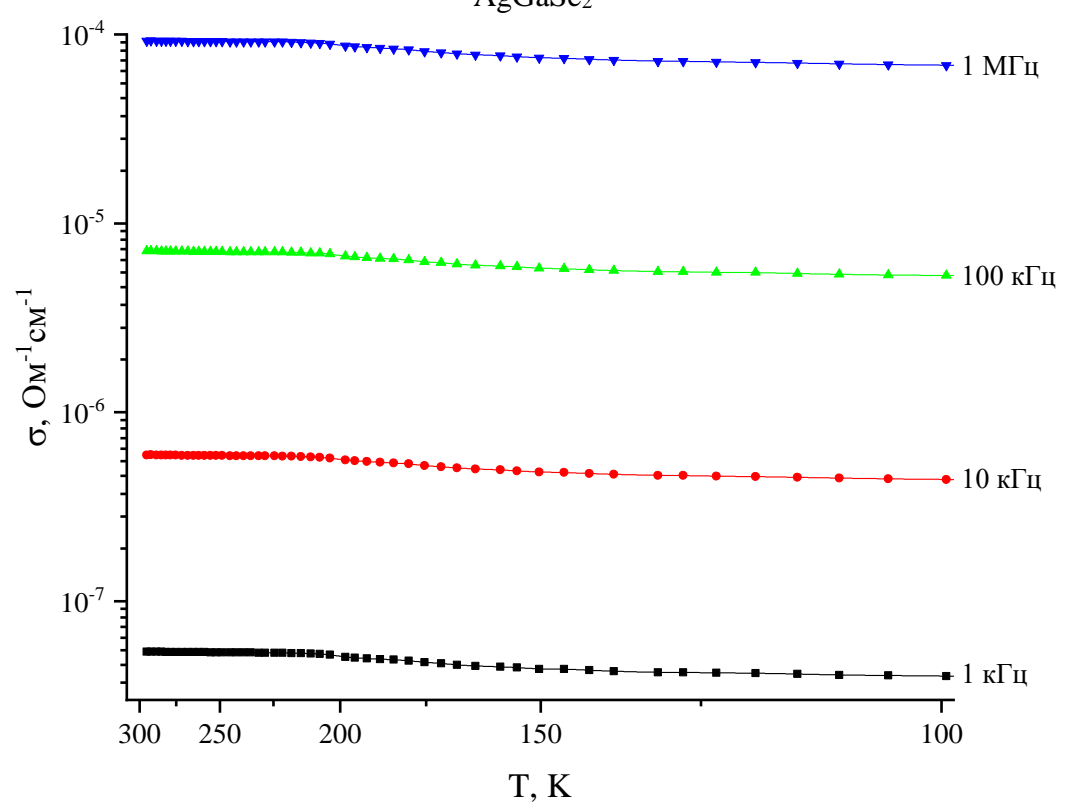


Рисунок 2. Температурные зависимости удельной электропроводности монокристалла AgGaSe_2

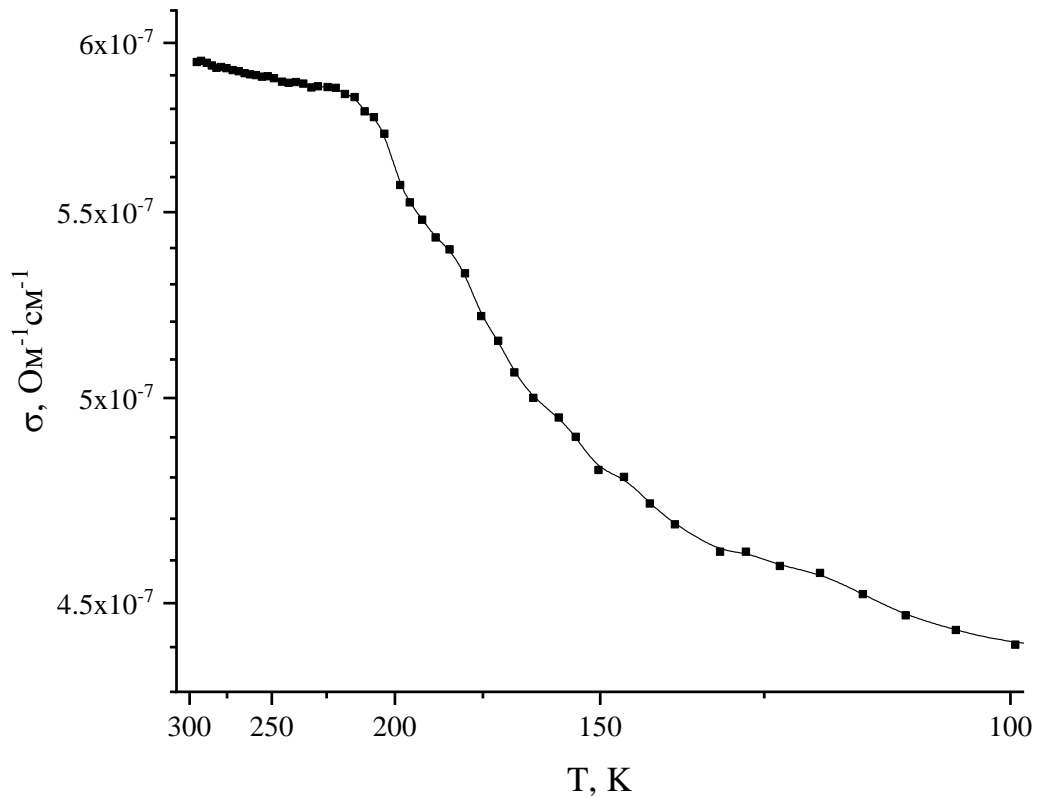


Рисунок 3. Температурная зависимость удельной электропроводности AgGaSe_2 на частоте 10 кГц

Следует отметить, что у кристалла AgGaSe_2 наблюдается значительная дисперсия электропроводности. Значения проводимости в изученном интервале частот (1 кГц – 1 МГц) изменяются более чем на три порядка. С ростом частоты измерительного поля значения σ сильно увеличиваются, что обусловлено релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений.

- [1] B. Tell, H.M. Kasper. Phys. Rev. B. V.4, №12, 4455 (1971)
- [2] Y. Cui, U.N. Roy, A. Burger, J.T. Goldstein. J. Appl. Phys. V.103, 123514-1 (2008)
- [3] H. Wang, M. Lu. Optics Communications. V.192, 357 (2001)
- [4] H. Wang, M. Lu. Appl. Phys. B. V.70, 15 (2000)

ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЩЕЛИ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ТИПА «ЗИГЗАГ» ОТ ИХ ДИАМЕТРА

Бутько В.Г., Гусев А.А.*

ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина»
г. Донецк, ул. Р.Люксембург, 72

* *gusev@dfti.donbass.com*

Повышенный научный интерес к углеродным нанотрубкам (НТ) связан с их удивительным разнообразием, с уникальными физико-химическими свойствами, с многочисленными возможностями технологических применений [1]. В зависимости от геометрии, отдельная НТ может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника. Идеальная однослойная НТ представляет собой свернутую в цилиндр поверхность, выложенную правильными шестиугольниками (графитовая плоскость), в вершинах которых находятся атомы углерода. Свойства НТ определяются хиральностью, которая зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси НТ. Обозначается хиральность НТ набором индексов (m, n) . Относительной простотой отличается НТ типа «зигзаг» с хиральными индексами $(n, 0)$, она содержит всего $4n$ атомов в элементарной ячейке. Третья часть связей С-С параллельна оси НТ. Постоянная решетки С вдоль оси трансляции НТ «зигзаг» из геометрических соображений равна 4.26 \AA .

Первые расчеты зонной структуры были выполнены полуэмпирическим методом сильной связи (tight binding - ТВ). Они показали [2], что те НТ для которых разность $(n-m)$ кратна трем обладают металлической проводимостью, а остальные две трети НТ являются полупроводниками. Причем, в случае расчета электронных свойств НТ методом ТВ, зависимость величины запрещенной щели (ЗЩ) от диаметра НТ оказывается простой [3]:

$$E_g = \frac{2\gamma_0 r_0}{D} \quad (1)$$

где γ_0 – параметр (интеграл переноса, для графена $=2.45$); r_0 – длина связи С-С, 1.42 \AA ; D – диаметр НТ. Первые неэмпирические расчеты электронных свойств в рамках функционала плотности (приближение локальной плотности) [4] также подтвердили обратно пропорциональную зависимость ЗЩ полупроводников от диаметра НТ. Экспериментальные результаты, полученные двумя группами исследователей с использованием сканирующего туннельного микроскопа в 1998г. [5,6] с некоторыми оговорками, но вполне убедительно интерпретировались в духе той же функциональной зависимости.

Но всё же при такой связи ЗЩ и диаметра НТ не учитываются эффекты кривизны поверхности НТ, и нет зависимости величины ЗЩ от хиральности трубки. Если учитывать подобные эффекты, то в случае НТ «зигзаг» в рамках метода «загиба зон» [7] получается уже осциллирующая зависимость ЗЩ от диаметра НТ [8]:

$$E_g = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \gamma_0 \left[\frac{1}{n} + (-1)^k \gamma \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{n^2} \right], \quad (2)$$

где n — хиральный индекс НТ «зигзаг», связанный с ее диаметром соотношением: $D = \sqrt{3}r_0 n / \pi$; γ_0, γ – параметры, а $k = n \bmod 3$. Например, в работе [8] параметры были выбраны следующим образом: $\gamma_0=2.53$, $\gamma=0.43$. Последующие неэмпирические расчеты электронных свойств НТ «зигзаг» [9,10] также не показывали монотонное уменьшение E_g с увеличением диаметра НТ.

Целью данной работы является систематическое исследование электронных и структурных свойств углеродных НТ «зигзаг». Главное внимание при этом уделено определению значений ширины энергетической ЗЩ E_g .

Электронное строение НТ рассчитывалось в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн (PAW) [11], программный пакет VASP. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation (GGA)) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [12]. В процессе оптимизации структуры выполнялось требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем 0.1 eV/\AA .

В таблице 1 отражены результаты наших расчетов зонной структуры НТ «зигзаг». Выделим некоторые особенности данного подхода. Во-первых, ряд исследованных структур продлен до НТ (32,0) и значения E_g для соседних больших n (>19) существенно разнятся между собой в отличие от результатов работ [13,14]. Во-вторых, для каждой НТ «зигзаг» проведена оптимизация постоянной решетки вдоль оси трансляции C . Проведенные тщательные ab-initio расчеты подтверждают осциллирующую зависимость значений E_g от диаметра НТ. Если остаток от деления n на 3 равен 2 ($n \bmod 3=2$), то запрещенная щель E_g больше, чем, если остаток от деления равен 1 в близких по диаметру НТ.

Таблица 1. Структурные параметры и запрещенные щели E_g (eV) НТ «зигзаг»

НТ	C	D	E_g	$E_{g,\text{эксперимент}}$
(10,0)	4.279	7.92	0.770	0.78 ± 0.05 [8]
(11,0)	4.272	8.71	0.923	0.9 ± 0.05 [8]
(13,0)	4.277	10.26	0.629	
(14,0)	4.272	11.05	0.715	
(16,0)	4.273	12.61	0.523	0.5 ± 0.05 [7]
(17,0)	4.273	13.40	0.582	0.65 ± 0.05 [7]
(19,0)	4.274	14.97	0.452	
(20,0)	4.273	15.75	0.492	
(22,0)	4.274	17.31	0.395	
(23,0)	4.273	18.11	0.427	
(25,0)	4.274	19.67	0.349	
(26,0)	4.274	20.46	0.377	
(28,0)	4.275	22.01	0.319	
(29,0)	4.273	22.81	0.338	
(31,0)	4.275	24.38	0.285	
(32,0)	4.273	25.17	0.305	

Нами предложена новая интерпретация экспериментальных значений E_g НТ «зигзаг» (таблица 1, последний столбец). Авторы [5,6] в духе господствовавшей теории ТВ считали, что меньшему диаметру НТ соответствует большее значение E_g . Но очень большие погрешности в определении диаметров НТ $\pm 0.5 \text{ \AA}$ [6] и $\pm 0.8 \text{ \AA}$ [5] позволяют допускать и данную нами трактовку результатов, которая следует из осциллирующей зависимости значений E_g от диаметра НТ.

Набор значений ЗЩ для последовательного ряда НТ от (10,0) до (32,0) позволил провести качественную подгонку данных под эмпирическую формулу типа (3), но несколько модифицированного вида:

$$E_g = 7.43 \cdot \left[\frac{1}{D} + (-1)^k \frac{1.38}{k \cdot D^2} \right] \quad (3)$$

На рисунке 1. представлены результаты подгонки. Видим практически идеальное совпадение графиков и расчетных данных. Главной особенностью формулы (4) является отсутствие симметрии между $k=1$ и $k=2$. Вклад короткодействующего слагаемого с $k=2$ по модулю в два раза меньше чем с $k=1$.

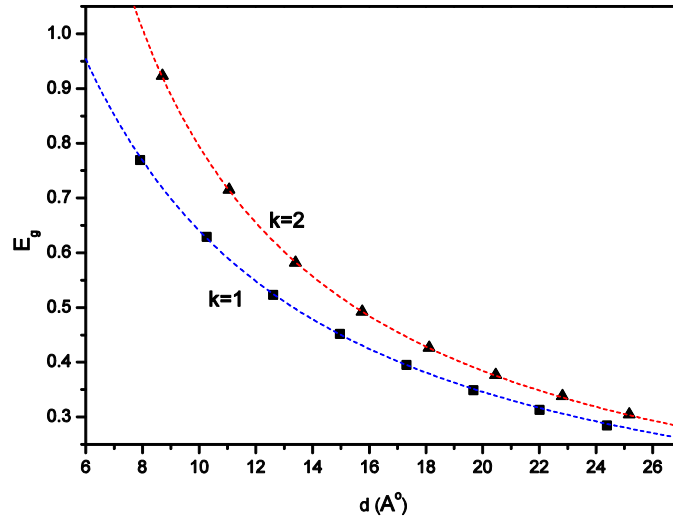


Рис.1. Зависимость величины ЗЩ E_g (eV) от диаметра НТ. Треугольники и квадраты - расчетные значения E_g НТ «зигзаг»

В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты электронных и структурных свойств углеродных НТ «зигзаг» с индексами от (7,0) до (32,0). Полученные величины запрещенных щелей E_g сравниваются с имеющимися экспериментальными данными. Предложен новый подход к интерпретации экспериментальных результатов. Полученные расчетные значения запрещенных щелей E_g хорошо описываются приведенным в статье аналитическим выражением.

Литература

- [1] А.В. Елецкий, УФН 177, 2003 (2007)
- [2] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. 60, 2204 (1992).
- [3] C. T. White, D. H. Robertson, and J. W. Mintmire, Phys. Rev. B 47, 5485 (1993).
- [4] J. W. Mintmire, C. T. White, Carbon 33, 893 (19953).
- [5] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, et al. Nature 391, 59 (1998).
- [6] T.W. Odom, J-L. Huang, P. Kim, C.H. Lieber, Nature 391, 62 (1998).
- [7] J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, Rev. Mod. Phys. 79, 677 (2007).
- [8] H. Yorikawa, and S. Muramatsu, Phys. Rev. B 52, 2723 (1995).
- [9] Gulseren, O., T. Yildirim, and S. Ciraci, Phys. Rev. B 65, 153405 (2002).
- [10] Kozinsky, B. and N. Marzari, Phys. Rev. Lett. 96, 166801 (2006).
- [11] G. Kresse, and J. Hafner, Phys. Rev. B 48, 13115 (1993).
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [13] Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli, W.A.Goddard, J. Phys. Chem. Lett. 1, 2946 (2010).
- [14] P.R. Valavala, D. Banyai, M.Seel, R.Pati, Phys. Rev. B 78, 235430 (2008).

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА МАССИВА КРЕМНИЕВЫХ НАНОКОНУСОВ

Трафименко А.Г., Данилюк А.Л.*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь

*danilyuk@nano-center.org

В настоящее время активно развивается вакуумная наноэлектроника, использующая наноструктуры с вакуумными промежутками. В структурах вакуумной наноэлектроники используются катоды с холодной эмиссией [1,2]. Преимущества таких наноструктур заключаются в том, что нет необходимости создавать вакуум путем откачки и нагревать катоды. Кроме того, высокая скорость электронов в вакуумных промежутках позволяет значительно увеличить рабочую частоту электронных устройств. Технологические возможности создания наноэлектронных вакуумных приборов определяются кремниевой технологией. На его основе можно создавать вакуумные кремниевые наноструктуры, функционально аналогичные традиционным вакуумным лампам (триодам, пентодам и т. п.). Для реализации устройств вакуумной наноэлектроники в промышленности еще предстоит решить некоторые проблемы, связанные с повышением эффективности полевой эмиссии полупроводниковых (в том числе кремниевых) катодов, воспроизводимостью создания наноструктур и устойчивостью их функционирования, определяемой главным образом деградацией острых катодов.

В настоящей работе исследованы эмиссионные свойства массива кремниевых наноконусов, содержащих наночастицы кобальта в их вершинах. Наноконусы образуются на кремниевой подложке со слоем оксида кремния путем осаждения нанометровой пленки кобальта, ее обработки для получения массива наночастиц диаметром 20-30 нм и последующего травления кремния. Наноконусы кремния отделены от проводящей подложки слоем оксинитрида кремния SiO_xN_y 8 нм толщиной, возникающего в результате обработки в азотной плазме. Целью этой работы является моделирование токопереноса в наноструктуре $n\text{-Si(Sb)/SiO}_x\text{N}_y/\text{Co}$ и оценка параметров автоэлектронной эмиссии.

Для моделирования токопереноса в наноструктуре $n\text{-Si(Sb)/SiO}_x\text{N}_y/\text{Co}$ предполагается, что перенос является монополярным, а основным механизмом переноса электронов в SiO_xN_y является захват на ловушки и последующая ионизация таких ловушечных центров в сильном электрическом поле. Этот механизм справедлив для случая переноса носителей заряда в широкозонных полупроводниках и диэлектриках в сильных электрических полях при высокой концентрации ловушечных центров [3]. Оксинитрид кремния SiO_xN_y характеризуется относительно высокой концентрацией ловушек. Для ее увеличения проводится электрическая формовка, что приводит к предпробойному состоянию, характеризующемуся увеличением концентрации ловушки почти до 10^{20} см^{-3} [4]. В этом случае уравнение токопереноса и уравнение Пуассона, учитывающее захват и ионизацию в стационарном случае, сводятся к системе уравнений вида [5]:

$$n_t(F) = N_t[1 + (q/J\sigma)P(F)]^{-1} \quad (1)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial x} = q \frac{n_t[F(x)]}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2)$$

где q - заряд электрона, J - плотность тока, P - вероятность ионизации ловушечного центра, F - напряженность электрического поля, N_t - концентрация ловушечных центров, σ - сечение захвата электрона на ловушку, ε , ε_0 - относительная диэлектрическая проницаемость SiO_xN_y и диэлектрическая проницаемость вакуума. После преобразований получим систему уравнений, характеризующую распределение напряженности электрического поля и плотность тока [5]:

$$J = \frac{(q/\sigma) \int_{F_0}^{F_d} P(F) F dF}{(q/\varepsilon\varepsilon_0) N_t U_g + (1/2)(F_d^2 - F_0^2)} \quad (3)$$

$$\frac{\int_{F_0}^{F_d} P(F) dF}{\int_{F_0}^{F_d} P(F) F dF} = \frac{(q/\varepsilon\varepsilon_0) N_t d + (F_d - F_0)}{(q/\varepsilon\varepsilon_0) N_t U_g + (1/2)(F_d^2 - F_0^2)} \quad (4)$$

Здесь F_0 , F_d - напряженность электрического поля на границе $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$ и $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Co}$, d - толщина SiO_xN_y , U_g - падение напряжения на SiO_xN_y .

Для выполнения расчетов с использованием системы уравнений (3,4) необходимо определить зависимость вероятности ионизации P от напряженности электрического поля F . Она определяется механизмом ионизации и зависит от параметров ловушечного центра. Рассмотрены три механизма ионизации ловушек в данных условиях токопереноса, а именно: механизм Пула-Френкеля, механизм туннельной ионизации заряженных центров и механизм многофононной туннельной ионизации нейтральных центров [5,6]. Уравнения для вероятностей ионизации с помощью этих механизмов приведены в [5]. Определяя функции $P(F)$ и соответствующие параметры ловушек, можно рассчитать распределение напряженности поля в SiO_xN_y и плотность тока в нем в зависимости от прилагаемого внешнего смещения.

Для проведения расчетов были заданы параметры наноструктуры: толщина SiO_xN_y составляет 8 нм, концентрация ловушек в SiO_xN_y - $N_t = (2-10) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, напряжение плоских зон составляет 0.15 В, сечение захвата электрона на ловушку составляет $5 \times 10^{-13} \text{ см}^2$. Энергия ловушек $w_t = 0.4-0.5$ эВ, частота колебаний ловушек составляет 10^{10} Гц, эффективная температура в механизме ионизации Пула-Френкеля составляет 380-420 К. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 5$. С помощью метода измерения инжекции электронов из кремния в SiO_xN_y по механизму Фаулера-Нордгейма в [7] был оценен барьер для электронов на границе $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$, который составил 2.9 эВ.

Результаты расчетов напряженности электрического поля и плотности тока показаны на рис.1,2. Как видно из полученных результатов, напряженность электрического поля в SiO_xN_y составляет 10^8-10^9 В/м. Плотность тока изменяется в диапазоне 10^2-10^5 А/м² с увеличением падения напряжения и зависит от параметров ловушек и их концентрации.

Проведенные оценки эмиссионных характеристик массива кремниевых наноконусов показали следующее. Для получения плотности тока холодной полевой эмиссии 100 А/м^2 с учетом значения поверхностного барьера $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{кобальт}$ и работы выхода кобальта (4.4 эВ) плотность тока в SiO_xN_y должна быть выше 10^4 А/м^2 . Для получения плотности тока эмиссии 100 А/м^2 при напряженности электрического поля между кобальтом и вакуумом порядка $(2-5) \cdot 10^7$ В/м требуется плотность тока $2 \times 10^7 - 1.1 \times 10^4 \text{ А/м}^2$. Как показали предварительные оценки, это может быть достигнуто наличием концентрации ловушек $(2-5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ с энергией 0.4-0.5 эВ относительно зоны проводимости SiO_xN_y .

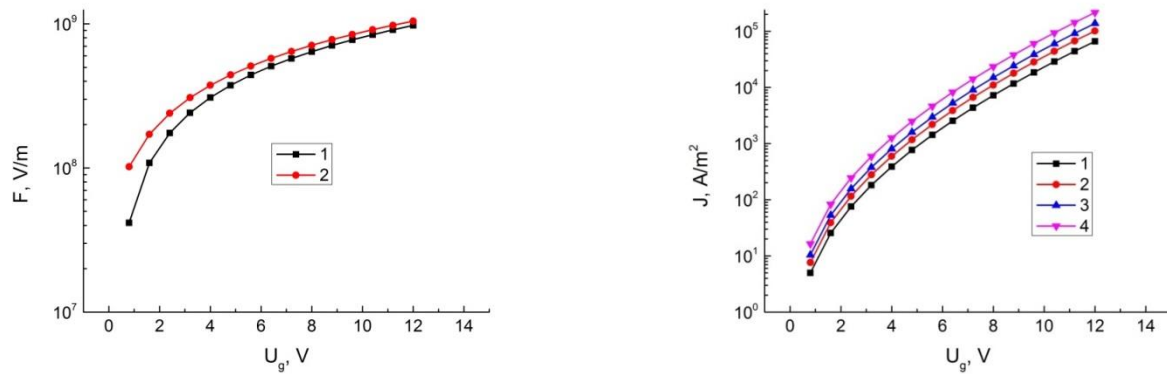


Рисунок 1. Напряженность электрического поля на границах SiO_xN_y (а): F_0 (1), F_d (2); плотность тока через оксинитрид кремния при различных концентрациях ловушечных центров с $w_t = 0.5$ эВ (б): N_t (см^{-3}) = 5×10^{19} (1), 3×10^{19} (2), 2×10^{19} (3), 1×10^{19} (4).

Для механизма туннельной ионизации с учетом многофононных переходов расчеты показали, что в распределении электрического поля возникает неустойчивость. В этом случае решение уравнений (3,4) дает три корня в области внешних смещений 0.2-0.6 В. Устойчивое состояние наблюдается при внешнем смещении более 0.6 В. На рис.3 показана зависимость напряженности электрического поля в SiO_xN_y от внешнего смещения при концентрации ловушечных центров $N_t = 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

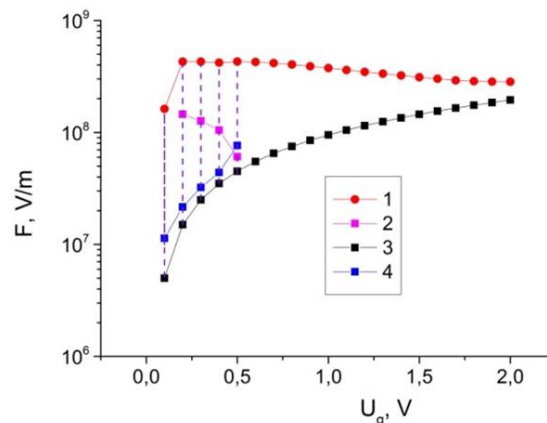


Рисунок 3. Зависимость напряженности электрического поля на границах SiO_xN_y от внешнего смещения: F_0 (3), F_d (1,2,4).

Таким образом, проведенное моделирование эмиссионных характеристик показало, что при концентрациях ловушек (2-5) 10^{19} см^{-2} и плотности тока в SiO_xN_y порядка 10^5 А/м^2 плотность тока эмиссии составляет 100 А/м^2 .

- [1] J.-W. Han, J.S. Oh, M. Meyyappan. Appl. Phys. Lett. 100, 213505 (2012).
- [2] T. Grzebyk, A. Gorecka-Drzazga. Vacuum 86, 39 (2011).
- [3] K.C. Kao, W. Hwang. Electrical Transport in Solids. Pergamon Press, Oxford (1981). 663 p.
- [4] K.L. Pey, C.H. Tung, R. Rajanetal. Int. J. Nanotechnol. 4, 347 (2007).
- [5] A.L. Danilyuk, D.B. Migas, M.A. Danilyuk et al. Physica Status Solidi A 210, 361 (2013).
- [6] S.D. Ganichev, W. Prettl, I.N. Yassievich. Phys. Solid State 39, 1703 (1997).
- [7] V.A. Gritsenko, H. Wong, R.W.M. Kwok, J.B. Xu. J. Vac. Sci. Technol. B 21, 241 (2003).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_yTa_{1-y}O_3$ ($y = 0.1 - 0.5$) СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

¹Ефремов В.В.*, ¹Палатников М.Н., ²Радюш Ю.В., ¹Щербина О.Б.

¹ФИЦ «КНЦ РАН» ИХТРЭМС, Россия, г. Апатиты, Академгородок 26а

²ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 19

**efremov@chemy.kolasc.net.ru*

Существует ряд работ, посвященных исследованиям сегнетоэлектрическим (СЭ) твердым растворам (ТР) $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ на основе ниобата натрия, имеющих структуру перовскита [1 – 4]. Картина фазового состояния указанных ТР характеризуется наличием концентрационных и температурных фазовых переходов (ФП), в том числе связанных с изменением типа дипольного упорядочения, морфотропных областей (МО) сосуществования фаз с различающимися упорядоченными искажениями перовскитной структуры [2 – 3]. Характеристики МО, структуры отдельных фаз и их свойства зависят от микрооднородности и степени структурного упорядочения ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$, о чем свидетельствует их чувствительность к условиям получения образцов. Кроме того, материалы этой группы не содержат свинец, и поэтому их промышленное производство в большей степени удовлетворяет современным экологическим требованиям.

В настоящей работе исследованы электрофизические характеристики СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_yTa_{1-y}O_3$ ($y = 0.1 - 0.5$) со структурой перовскита, полученных при высоком давлении (ВД).

Синтез керамических СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_yTa_{1-y}O_3$ ($y = 0.1 - 0.5$) осуществлялся последовательно: синтез при атмосферном давлении (по обычной керамической технологии) и термобарический синтез при высоком давлении. Синтез под ВД осуществлялся на прессовой установке ДО 138А. Синтез образцов производился под давлением $P = 6$ ГПа и температуре $T = 1800$ К. Время синтез составляло 3 минуты.

Для изучения диэлектрических свойств и проводимости исследована дисперсия комплексного импеданса керамических СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_yTa_{1-y}O_3$, полученных в условиях высокого давления (геометрия плоского конденсатора, электроды Pt), в диапазоне частот $0,1 - 10^7$ Гц в режиме ступенчатого нагрева.

В работе исследована дисперсия комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_yTa_{1-y}O_3$ ($y = 0.1 - 0.5$) в интервале температур (от комнатной до ~ 800 К), включающим область сегнетоэлектрического фазового перехода. Для каждого из исследуемых образцов были проведены несколько непрерывных циклов (до восьми) измерений: нагрев – охлаждение. По измеренным Z и φ рассчитаны комплексные значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$, температурные зависимости реальных частей которых приведены на рисунке 1.

На температурных зависимостях реальной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ (рис. 1) обнаруживаются аномалии в виде максимумов. Аномалии в высокотемпературной области связаны с тем, что образец претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход II-го рода, что соотносится с данными [5]. Так же (из рис. 1) видно, что с увеличением в СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_yTa_{1-y}O_3$ концентрации Ta температура СЭ фазового перехода снижается. При этом снижение температуры СЭ ФП значительно, для СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ составляет почти 300 градусов в сравнении с СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.1}Ta_{0.9}O_3$.

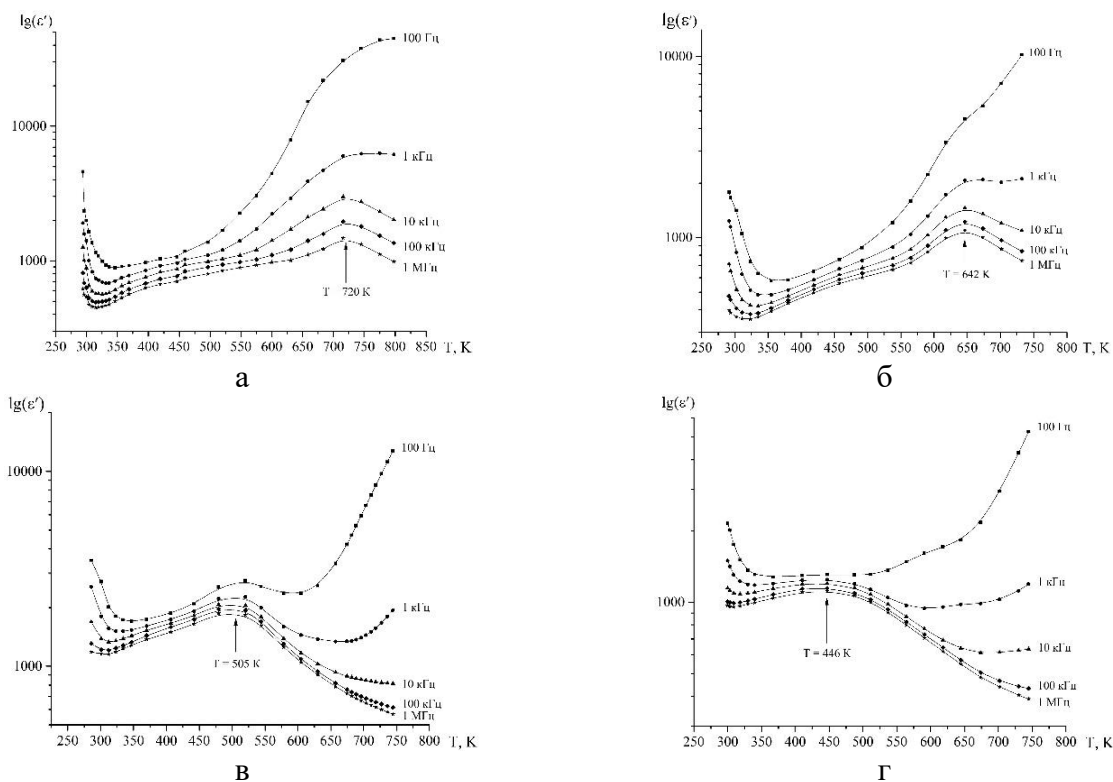


Рисунок 1. Температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Ta_yNb_{1-y}O_3$: а – 0.1, б – 0.2, в – 0.4, г – 0.5.

Диаграммы импеданса для каждого образца во всем исследованном температурном диапазоне были качественно подобны (рис. 2). В области низких частот наблюдается релаксационный процесс характеризующий электрические свойства приконтактных областей исследуемой керамики. Наличие данных низкочастотных релаксационных процессов является следствием образования двойного электрического слоя вблизи электродов, поскольку релаксация процесса ионной миграции протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах.

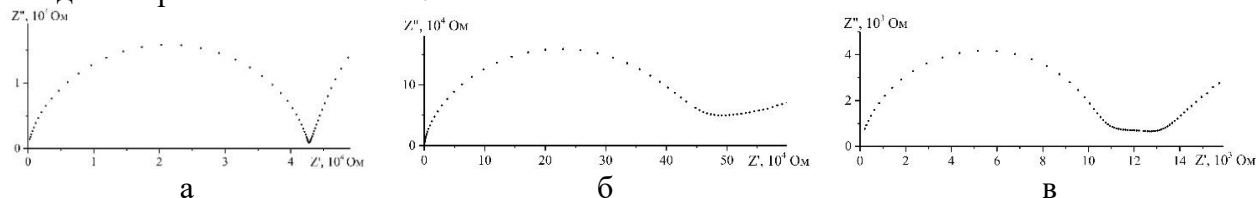


Рисунок 2. Диаграммы комплексного импеданса СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.1}Ta_{0.9}O_3$: а – 294 К, б – 600 К, в – 775 К.

Из анализа полученных диаграмм импеданса (в $\omega \rightarrow 0$ приближении) были рассчитаны значения удельной статической проводимости σ_{sv} (рис. 3), характеризующие процесс ионного транспорта в объеме образца. На температурных зависимостях статических удельных проводимостей объема образца для СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.1}Ta_{0.9}O_3$, $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.2}Ta_{0.8}O_3$ обнаруживаются изломы с изменениями величин энтальпий активации носителей заряда (рис. 3 а, б). Температуры, на которых наблюдаются изломы, совпадают с температурами, на которых наблюдаются аномалии реальной части диэлектрической проницаемости (см. рис. 1 и 3) и связаны с тем, что образцы претерпевают СЭ ФП. Для СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.4}Ta_{0.6}O_3$, $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ на рис. 3 в, г не наблюдаются изломы с изменением величин энтальпии активации носителей заряда. Это связано с тем, что для данных образцов СЭ ФП наблюдается при более низких температурах, а с помощью используемого оборудования в проводимом

исследовании не представлялось возможным установить удельную статическую электропроводность в данном температурном диапазоне.

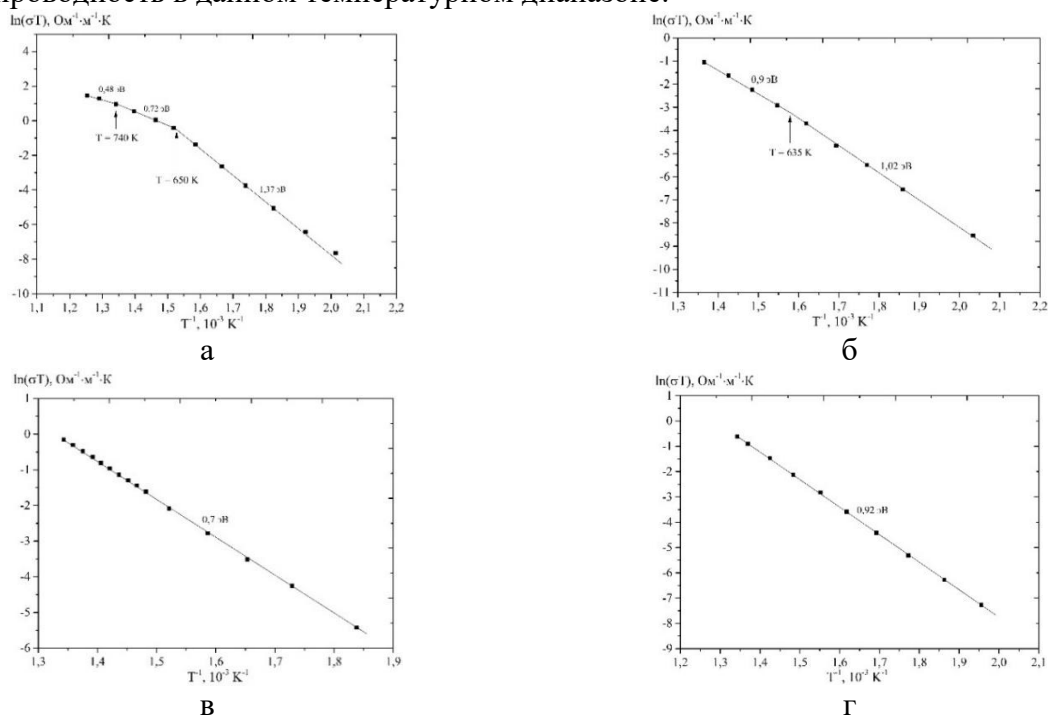


Рисунок 3. Температурные зависимости статической удельной проводимости СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Ta_{x}Nb_{1-x}O_3$: а – 0.1, б – 0.2, в – 0.4, г – 0.5.

Для всех исследованных образцов по температурным зависимостям статической удельной проводимости были установлены величины энтальпии активации носителей заряда, представленные на рис. 3. Величины энтальпии активации носителей заряда для образцов $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.1}Ta_{0.9}O_3$ и $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.2}Ta_{0.8}O_3$, находящихся в сегнетофазе, превышают 1 эВ (см. рис. 3 а, б), что типично для объемной ионной проводимости. Для двух других исследуемых образцов величины H_a для сегнетофазы установить не удалось.

После СЭ ФП исследуемых систем в парафазу величины энтальпии активации носителей заряда H_a уменьшались ($H_a < 1$ эВ). Особенно сильное уменьшение величины энтальпии активации носителей заряда было у СЭ ТР $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_{0.1}Ta_{0.9}O_3$, и составило $H_a = 0,48$ эВ. При этом данный образец, единственный из исследованных, обладает к тому же достаточно высокой электропроводностью (см. рис. 3). Сопоставляя данные по электропроводности и энтальпии активации носителей заряда можно говорить, что исследуемый СЭ ТР переходит в состояние суперионной проводимости, что соотносится с данными [5].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00099\18

- [1] В. Hardiman, R.M. Henson, С.P. Peeves, R.R. Zeyfand. Ferroelectrics. 12, 157 (1976).
- [2] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина. Изв. АН СССР сер. физ. 39, 1118 (1975).
- [3] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, Е.С. Гагарина, А.В. Бородин. Неорганические материалы. 39, 187 (2001).
- [4] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: Наука. Санкт-Петербург. (2002). 304 с.
- [5] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов, О.Г. Громов, Ю.В. Радюш. Неорганические материалы. 44. 1375 (2008).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК InN МЕТОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

¹Живулько В.Д.*, ¹Бородавченко О.М., ¹Мудрый А.В., ²Емцев В.В., ¹Леончик С.В.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь

²Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, РФ

* *vad.zhiv@gmail.com*

Нитрид индия, как прямозонный полупроводник с эффективной инфракрасной люминесценцией в спектральной области $\sim 1.8 - 1.9$ мкм, считается перспективным материалом современной оптоэлектроники [1,2]. Соединения InN и GaN являются базовой основой для получения твердых растворов InGaN, которые используются для создания высокоэффективных светодиодов и лазерных структур для видимой и ближней инфракрасной области спектра $0.35 - 2.0$ мкм [3–7]. Отсутствие надежных данных по оптическим свойствам InN сдерживает продвижение технологии создания светодиодных структур на основе InGaN для ближней инфракрасной области спектра [4,7]. Поэтому актуальным является исследование физических свойств тонких пленок нитрида индия. В настоящей работе приведены новые данные по определению оптических характеристик тонких пленок InN n-типа проводимости с различной концентрацией электронов.

Исследования проводились на гетероэпитаксиальных пленках InN, осажденных на сапфировые подложки с ориентацией (0001), с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии [8]. Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) проводились при погружении образцов в жидкий гелий ~ 4.2 К, находящийся в специальном оптическом криостате. Источником света являлась галогеновая вольфрамовая лампа накаливания мощностью 170 Вт, излучение от которой разлагалось монохроматором МДР-12, оснащенным дифракционной решеткой 600 штр/мм (обратная линейная дисперсия $48 \text{ \AA}/\text{мм}$). Сигнал ФЛ от образцов InN перефокусировался на входную щель монохроматора МДР-23У с дифракционной решеткой 300 штр/мм (обратная линейная дисперсия $52 \text{ \AA}/\text{мм}$). В качестве детектора оптических сигналов использовалось фотосопротивление на основе PbS (тип P9217, фирма «Hamamatsu», Япония), охлаждаемое в специальном криостате до температуры ~ 80 К. Регистрация спектров ФЛ и СВЛ проводилась на основе метода синхронного фазового детектирования, описанного в [9].

На рис. 1 – 3 представлены спектры ФЛ и СВЛ для тонких пленок InN с различной концентрацией электронов. Спектры всех образцов содержат полосу близкраевой ФЛ в области 0.661 эВ с полушириной $\sim 20 - 24$ мэВ, смещенную на $12 - 28$ мэВ в низкоэнергетическую область относительно края фундаментального поглощения в зависимости от концентрации электронов [9]. Полоса близкраевой ФЛ обусловлена излучательной рекомбинацией вырожденных электронов с дырками, локализованными на дефектах акцепторного типа с мелкими энергетическими уровнями $\sim 12 - 18$ мэВ вблизи потолка валентной зоны. Низкоэнергетическая полоса в области ~ 0.60 эВ обусловлена оптическими переходами вырожденных электронов из зоны проводимости на более глубокие акцепторные уровни с энергией ионизации $\sim 75 - 90$ мэВ. Как известно, энергия образования дефектов донорного типа в соединении InN значительно ниже энергии образования дефектов акцепторного типа, и это является основной причиной n-типа проводимости этого материала [9]. Предполагается, что положительно заряженные вакансии азота – V_N^+ ответственны за

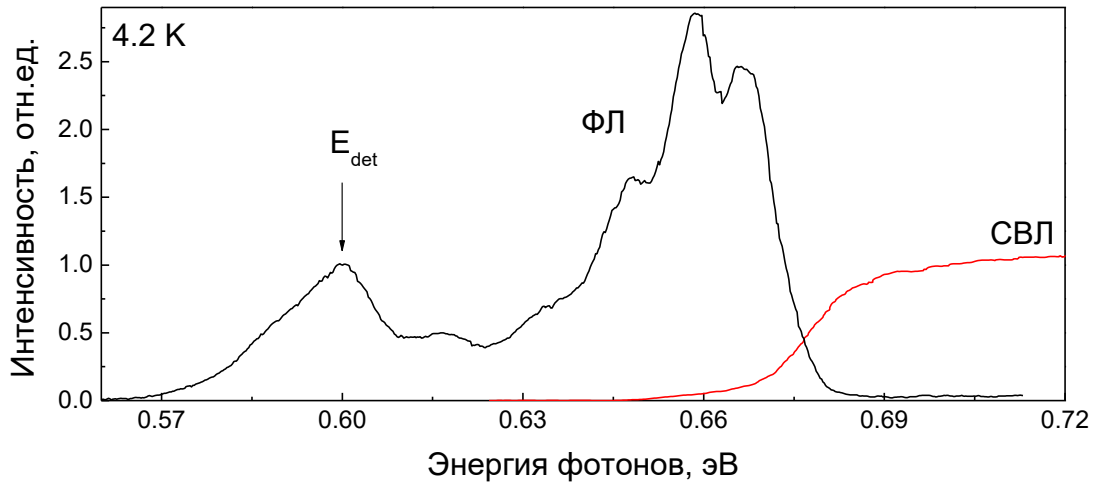


Рисунок 1. Спектры ФЛ и СВЛ тонкой пленки InN с концентрацией электронов $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, снятые при 4.2 К

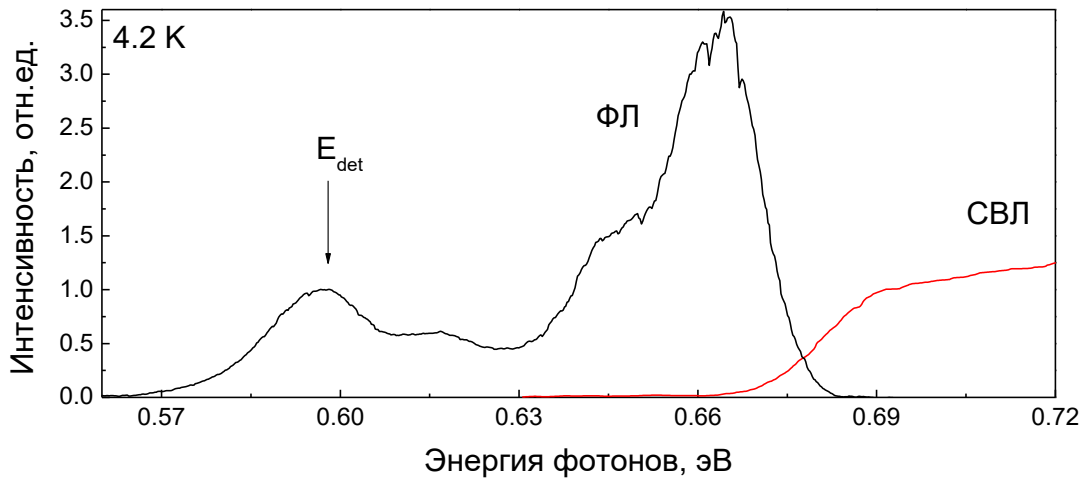


Рисунок 2. Спектры ФЛ и СВЛ тонкой пленки InN с концентрацией электронов $n_e \sim 5.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, снятые при 4.2 К

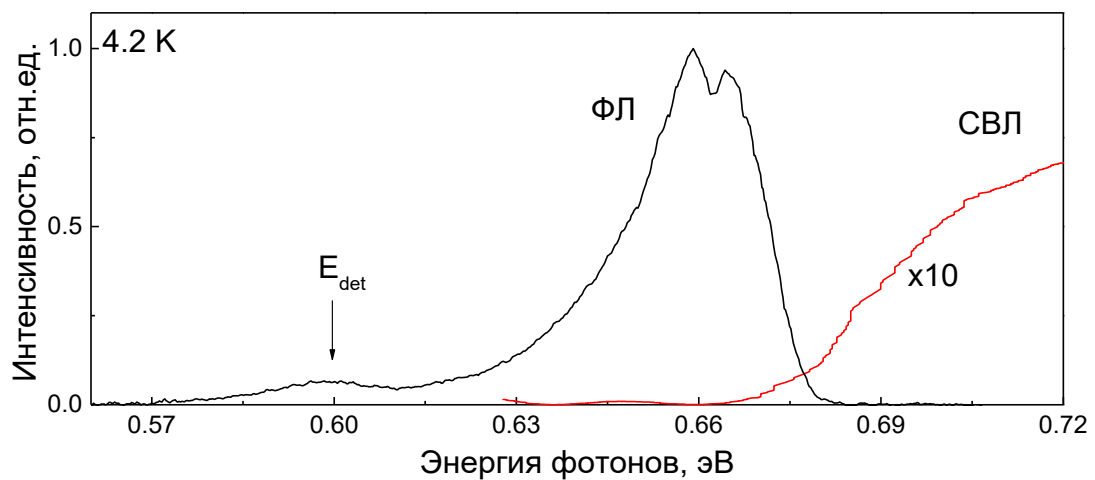


Рисунок 3. Спектры ФЛ и СВЛ тонкой пленки InN с концентрацией электронов $n_e \sim 1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, снятые при 4.2 К

высокий уровень легирования InN электронами $n_e \sim 3 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при выращивании тонких пленок на сапфировых подложках [2,14]. Дефектами акцепторного типа в соединении InN могут быть отрицательно заряженные вакансии индия V_{In}^- и их более сложные комплексы [9].

Регистрация СВЛ осуществлялась на длине волны $\sim 2 \text{ мкм}$, соответствующей максимумам примесных полос ФЛ в области $\sim 0.6 \text{ эВ}$, рис. 1 – 3. Математическая обработка СВЛ позволяет определить значение ширины запрещенной зоны E_g для тонких плёнок InN с различной концентрацией электронов, сформированных на сапфировых подложках. Определение E_g проводилось по подгоночным функциям, описываемым следующими уравнениями [10,11]:

$$\alpha \propto \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E_g - E_{g,\text{mean}}}{\sigma}\right)^2\right) \left(\frac{\sqrt{h\omega - E_g}}{h\omega}\right) dE_g \quad (1)$$

$$\alpha \propto \alpha_0 \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_g - h\omega}{\Delta E}\right)} \right) \quad (2)$$

$$\alpha \propto \exp\left(-\frac{2}{5\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_g - h\omega}{\gamma_{\text{opt}}/2}\right)^{5/4}\right), \quad (3)$$

где α – коэффициент поглощения, E_g – ширина запрещенной зоны, $E_{g,\text{mean}}$ – стандартное отклонение, σ – среднее пространственное изменение ширины запрещенной зоны, γ_{opt} – амплитуда флуктуаций потенциала, относящихся к оптическим переходам.

Приведенные формулы позволяют определять численное значение E_g для прямозонных сильнолегированных полупроводников в случае наличия локальных флуктуаций ширины запрещенной зоны, описываемых распределением Гаусса, и электростатических флуктуаций потенциала кристаллической решетки, обусловленных заряженными дефектами, неоднородным распределением примесных атомов и отклонением состава от стехиометрии. С использованием этих формул были определены основные оптические характеристики многокомпонентных полупроводников $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ и др. в области края фундаментального поглощения, в том числе, и ширина прямой запрещенной зоны [10–12]. Результаты расчета оптических характеристик тонких пленок прямозонного соединения InN с различной концентрацией электронов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 Результаты расчета оптических характеристик тонких пленок соединения InN

$n_e, \text{ см}^{-3}$	Уравнение 1		Уравнение 2		Уравнение 3	
	$E_g, \text{ эВ}$	$\sigma, \text{ мЭВ}$	$E_g, \text{ эВ}$	$\Delta E, \text{ мЭВ}$	$E_g, \text{ эВ}$	$\gamma_{\text{opt}}, \text{ мЭВ}$
$3.6 \cdot 10^{17}$	0.672	6.4	0.677	4.5	0.681	5.2
$5.4 \cdot 10^{17}$	0.675	6.7	0.681	4.7	-	-
$1.0 \cdot 10^{18}$	0.679	7.0	0.689	7.0	0.699	6.3

Из таблицы видно, что значения ширины запрещенной зоны различны и зависят от выбора подгоночных функций, т.е. методики расчета. Для независимого определения численных значений ширины запрещенной зоны InN было проведено измерение спектров оптического пропускания и отражения [13]. В результате расчета коэффициентов поглощения

получены следующие значения $E_g \sim 0.676, 0.682$ и 0.688 эВ для тонких пленок InN с концентрацией электронов $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17}, 5.4 \cdot 10^{17}$ и $1.0 \cdot 10^{18}$ см⁻³, соответственно. Наиболее точно значения E_g , определенные по поглощению, согласуются с данными, полученными при обработке СВЛ экспоненциальной подгоночной функцией в соответствии с уравнением 2, Таблица 1. Таким образом, использование методики измерения спектров фотолуминесценции и спектров возбуждения люминесценции при криогенных температурах позволяет достоверно определять технологически важный фундаментальный параметр – ширину прямой запрещенной зоны тонких пленок InN, сформированных на сапфировых подложках.

Авторы выражают благодарность за предоставление тонких пленок нитрида индия профессору W.J. Schaff (Корнеллский Университет, Итака, Нью-Йорк, США).

Работа выполнена по программе ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» – 2.56 и проекту БРФФИ Ф16М – 40.

- [1] V. Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, Phys. Stat. Sol. B. 229, R1 (2002)
- [2] J. Wu, J. Appl. Phys. 106, 011101 (2006)
- [3] M. Adashi, Jap. J. Appl. Phys. 53, 100207 (2014)
- [4] Y. Ishitani, Jap. J. Appl. Phys. 53, 100204 (2014)
- [5] Z. Mi, S. Zhao, Phys. Status Solidi B. 252, 1050 (2015)
- [6] S. Zhao, H.P.T. Nguyen, Md.G. Kibria, Z. Mi, Progress in Quantum Electronics 44, 14 (2015)
- [7] B. H. Lee, S. Zhao, N. H. Tran, Z. Mi, Appl. Phys. Lett. 105, 231124 (2014)
- [8] H. Lu, W.J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, G. Koley, L.F. Eastman, Appl. Phys. Lett. 79, 1489 (2001)
- [9] А.В. Мудрый, В.Д. Живулько, А.Л. Гурский, М.В. Якушев, Р.В. Мартин, В.Дж. Шафф, Известия НАНБ, Серия физ.-мат. Наук, №2, 90 (2015)
- [10] T. Gokmen, O. Gunawan, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, Appl. Phys. Lett. 103, 103506 (2013)
- [11] J.K. Katahara, H.W. Hillhouse, J. Appl. Phys. 116, 173504 (2014)
- [12] M.V. Yakushev, M.A. Sulimov, J. Marquez-Prieto, I. Forbes, J. Krustok, P.R. Edwards, V.D. Zhivulko, O.M. Borodavchenko, A.V. Mudryi, R.W. Martin, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 168, 69-77 (2017)
- [13] В. Д. Живулько, О. М. Бородавченко, А В. Мудрый, М. В. Якушев, Сб. трудов. VIII Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов, «Современные проблемы физики», Издательство – Институт физики НАН Беларуси, стр. 207-211 (2018)
- [14] W. Walukievich, J.W. Ager III, K.M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S.X. Li, R.E. Jones, J.D. Denlinger, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, R83 (2006)

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ БЛИЗКРАЕВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПРЯМОЗОННОМ СОЕДИНЕНИИ InN

¹Живулько В.Д.*, ¹Бородавченко О.М., ¹Мудрый А.В., ²Емцев В.В., ¹Леончик С.В.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
220072 Минск, ул. П. Бровки 19, Беларусь

²Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

**vad.zhiv@gmail.com*

Прямозонные нитридные полупроводники AlN и GaN с шириной запрещенной зоны при комнатной температуре $E_g \sim 6.2$ эВ и $E_g \sim 3.4$ эВ, соответственно, являются одними из востребованных материалов для создания высокоэффективных светоизлучающих структур и детекторов в ультрафиолетовой области спектра [1–4]. Наиболее перспективным технологическим направлением считается осаждение на различные подложки (сапфир, GaN, SiC, Si, In₂O₃, ZnO и др.) твердых растворов InGaN и InAlN на основе соединения InN с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 0.6 - 0.7$ эВ [3–7]. Использование твердых растворов InGaN и InAlN позволяет создавать полупроводниковые приборы (светодиоды, лазеры, солнечные элементы и т.д.), работающие в широком спектральном диапазоне от ультрафиолета до ближней инфракрасной области $\sim 6.2 - 0.6$ эВ (0.2 – 2.0 мкм) [7–11]. Поэтому изучение физических свойств соединений InN, созданных с использованием современных технологий, необходимо для дальнейшего развития полупроводниковой оптоэлектроники, фотовольтаики и нанопотоники [9–11]. В настоящей работе приведены новые данные о люминесцентных характеристиках тонких пленок InN, уточняющие механизмы излучательной рекомбинации в области края фундаментального поглощения.

Исследования проводились на тонких пленках InN с толщиной $\sim 0.4 - 12$ мкм, осажденных на сапфировые подложки методом молекулярно-лучевой эпитаксии в условиях плазменной ионизации азота [6]. Измерения эффекта Холла и электропроводности показали, что пленки InN с концентрацией электронов в диапазоне $\sim 3.6 \cdot 10^{17} - 7.0 \cdot 10^{18}$ см⁻³ обладают n-типом проводимости. Исследование спектров низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при температурах ~ 4.2 К и 78 К в гелиевом и азотном криостате при непосредственном погружении образцов в охлаждающую жидкость. Возбуждение неравновесных носителей заряда в InN осуществлялось аргоновым лазером, работающим на длине волны ~ 488 нм с регулируемой мощностью до 5 Вт (типа ЛГ-106М, ОАО «Плазма», Россия). Методика эксперимента описана в работе [12].

На рис. 1 и 2 представлены спектры ФЛ тонких пленок InN с различной концентрацией электронов, снятые со спектральным разрешением ~ 1 мэВ при температуре ~ 4.2 , 78 и 300 К. Плотность мощности лазерного излучения составляла ~ 1 Вт/см² при диаметре светового луча на образце ~ 1 мм². В спектрах ФЛ при 4.2 К наиболее интенсивными являются полосы близкраевой ФЛ с максимумами ~ 0.663 эВ, 0.664 эВ, 0.667 эВ и 0.698 эВ для тонких пленок InN с концентрацией электронов $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $7.0 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $1.0 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и $7.0 \cdot 10^{18}$ см⁻³, соответственно. При увеличении концентрации электронов в соединении InN полосы близкраевой ФЛ смещаются в область высоких энергий ~ 35 мэВ и их полуширина увеличивается с 19 мэВ до 56 мэВ в зависимости от концентрации электронов. Наблюдаемые изменения могут быть объяснены с учетом эффекта Бурштейна-Мосса, поскольку соединение InN с вышеуказанной концентрацией электронов относится к сильнолегированным полупроводникам n-типа проводимости. Относительно небольшая

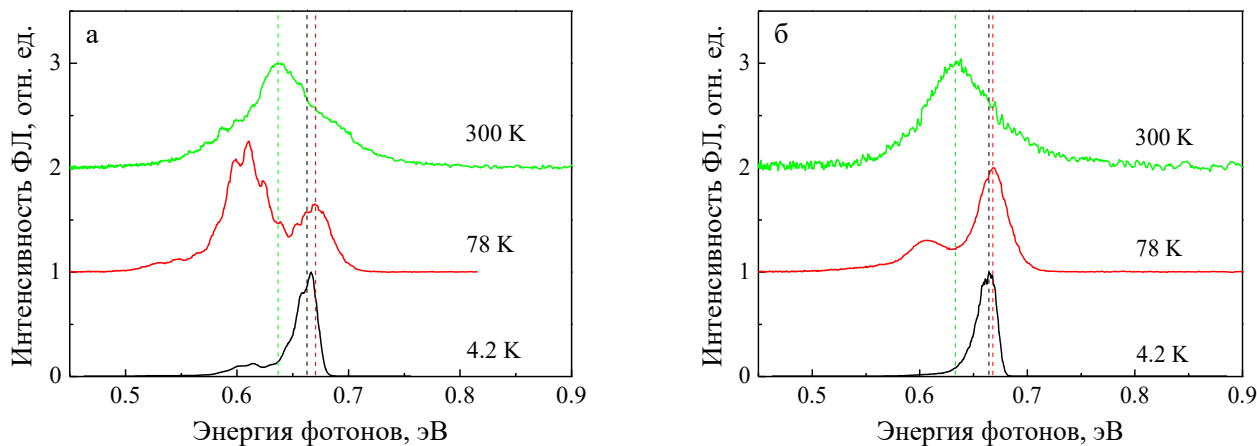


Рисунок 1. Спектры ФЛ тонких пленок InN с концентрацией электронов n_e : а – $3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, б – $7.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, снятые при температурах 4.2 К, 78К и 300К

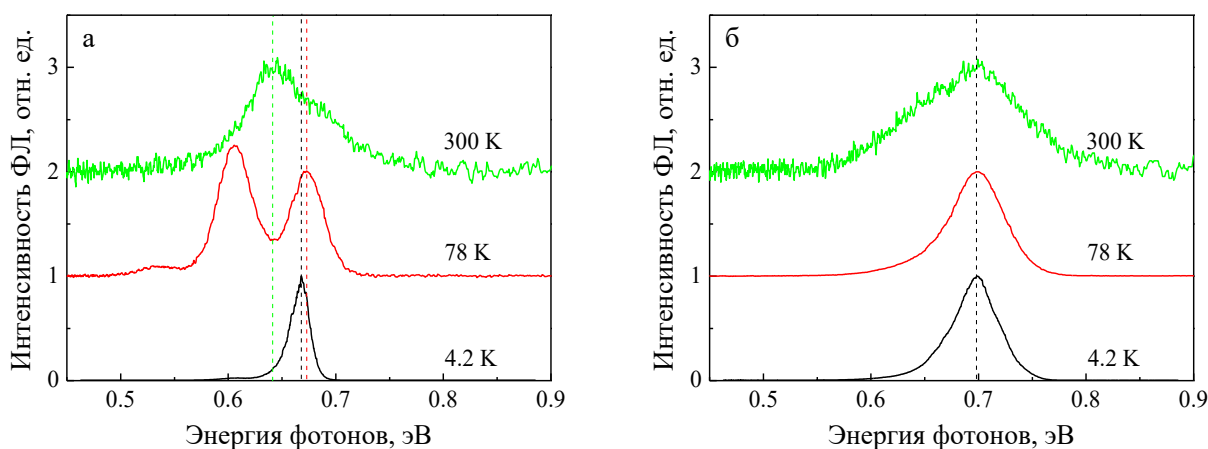


Рисунок 2. Спектры ФЛ тонких пленок InN с концентрацией электронов n_e : а – $1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, б – $7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, снятые при температурах 4.2 К, 78К и 300К

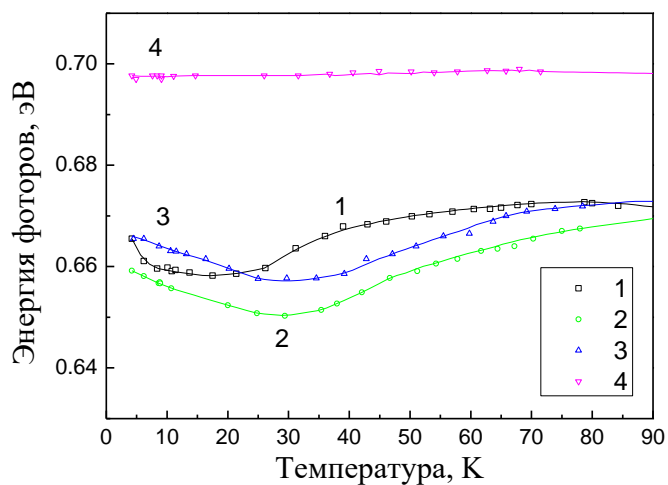


Рисунок 3. Температурная зависимость полосы ФЛ тонких пленок InN с концентрацией электронов n_e : 1 – $3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 2 – $7.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 – $1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 4 – $7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

полуширина ~ 19 мэВ полосы ФЛ с максимумом ~ 0.663 эВ и её высокая интегральная интенсивность относительно интенсивности полос близкраевой ФЛ в других образцах указывает на высокое качество кристаллической и электронной структуры тонких пленок InN с наименьшей концентрацией электронов. В спектрах ФЛ, снятых при 4.2 К, в низкоэнергетической области наблюдается менее интенсивная полоса с максимумом ~ 0.600 эВ и сопутствующей ей широкой компонентой ~ 0.527 эВ. Учитывая величину энергетического зазора между этими двумя полосами ~ 0.073 эВ и их соотношение интенсивностей ~ 20 (одинаковое для всех образцов) можно предположить, что полоса ~ 0.527 эВ является фоновым повторением основной примесной полосы ~ 0.600 эВ. Как известно, энергия продольных оптических фононов в соединении InN по данным измерения спектров комбинационного рассеяния света составляет $\sim 73 - 75$ мэВ [3]. Как видно на рис. 1 и 2, при увеличении температуры до 78 К в спектрах ФЛ происходит значительное увеличение интенсивности примесной полосы ~ 0.600 эВ по отношению к интенсивности полосы близкраевой ФЛ, что свидетельствует о сильном влиянии температуры на перераспределение каналов излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в соединении InN. Полоса с максимумом ~ 0.600 эВ может быть отнесена к излучательной рекомбинации вырожденных электронов с дырками, захваченными на относительно глубокие акцепторные уровни с энергией ионизации $\sim 50 - 80$ мэВ. Высокоэнергетические полосы близкраевой люминесценции для всех образцов обусловлены оптическими переходами вырожденных электронов из зоны проводимости на примесные уровни ростовых дефектов, т.е. рекомбинацией электронов с дырками, локализованными на мелких акцепторах с энергией ионизации $\sim 10 - 40$ мэВ. Это подтверждается данными измерения оптического поглощения соединения InN при температуре 4.2 К, дающими значения ширины запрещенной зоны $E_g \sim 0.676$ эВ, 0.683 эВ, 0.688 эВ и 0.745 эВ для тонких пленок InN с концентрацией электронов $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $5.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, соответственно [13]. Для спектров ФЛ всех образцов, снятых при комнатной температуре ~ 300 К, характерно наличие широкой полосы, обусловленной межзонными оптическими переходами. Эксперименты показали, что для тонких пленок InN с самой высокой концентрацией электронов $n_e \sim 7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ полоса близкраевой ФЛ не изменяет своего спектрального положения в зависимости от температуры в широком диапазоне $\sim 4.2 - 300$ К.

В то же время для трех пленок с меньшей концентрацией электронов полосы близкраевой ФЛ смещаются в высокоэнергетическую область при увеличении температуры с 4.2 К до 78 – 100 К и в дальнейшем они смещаются в низкоэнергетическую область спектра, рис. 1 и рис. 2а. На рис. 3 представлена температурная зависимость спектрального смещения полос близкраевой ФЛ в интервале температур 4.2 – 90 К для всех исследованных тонких пленок InN. Как видно на рис. 3, смещение близкраевой полосы ФЛ при повышении температуры от 4.2 К происходит в низкоэнергетическую область спектра, до температур $\sim 18 - 35$ К, после этого полосы смещаются в высокоэнергетическую область до температур 78 – 100 К и затем они смещаются в низкоэнергетическую область. Характер такого S-образного смещения максимумов полос ФЛ различен для тонких пленок InN и определяется концентрацией носителей заряда в образцах, рис. 3. Такие S-образные температурные характеристики полос ФЛ в области края фундаментального поглощения были обнаружены для многих сильнолегированных полупроводников [14,15]. Для объяснения аномальных температурных зависимостей необходимо применять модель локализованных состояний. Поэтому в традиционную формулу Y. P. Varshni, описывающую температурную зависимость ширины запрещенной зоны полупроводников, вводится дополнительное выражение, отражающее перераспределение носителей заряда в системе энергетических уровней, создаваемых флуктуациями потенциала в кристаллической решетке полупроводника.

Физическая причина S-образного эффекта состоит в том, что происходит перераспределение электронов в пределах энергетического спектра локализованных состояний. По сути эффект обусловлен переходами между различными локализованными состояниями и термическим высвобождением носителей для определенных температур. Таким образом, проведенные эксперименты по анализу смещения полос близкраевой ФЛ для соединения InN позволили выявить новый эффект – S-образную зависимость спектрального положения полос ФЛ для тонких пленок InN с концентрацией электронов $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} - 1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Авторы выражают благодарность за предоставленные пленки нитрида индия профессору W.J. Schaff (Корнеллский Университет, Итака, Нью-Йорк, США).

Работа выполнена по программе ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» – 2.56 и проекту БРФФИ Ф16М – 40.

- [1] K. Ding, V. Avrutin, U. Ozgur, H. Morkoc. *Crystals* 7, 300 (2017)
- [2] I.M. Watson, *Coord. Chem. Rev.* 257, 2120 (2013)
- [3] S.T. Strite, H. Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 10, 1287 (1992)
- [4] X. Wang, A. Yoshikawa. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 48-49, 42 (2004)
- [5] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul. *Phys. Stat. Sol. B.* 229, R1 (2002)
- [6] J.Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi. *Appl. Phys. Lett.* 80, 3967 (2002)
- [7] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto. *J. Appl. Phys.* 94, 2779 (2003)
- [8] J. Wu. *J. Appl. Phys.* 106, 011101 (2009)
- [9] S. Zhao, Z. Mi. *Semiconductors and Semimetals* 96, 267 (2017)
- [10] U. Chatterjee, Ji-H. Park, D.-Y. Um, C.-R. Lee. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79, 1002 (2017)
- [11] J. Kamimura¹, K. Kishino¹, A. Kikuchi. *J. Appl. Phys.* 117, 084314 (2015)
- [12] А.В. Мудрый, В.Д. Живулько, А.Л. Гурский, М.В. Якушев, Р.В. Мартин, В.Дж. Шафф. *Известия НАНБ, Серия физ.-мат. Наук, №2, 90* (2015)
- [13] В. Д. Живулько, О. М. Бородавченко, А В. Мудрый, М. В. Якушев. *Сб. трудов. VIII Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов, «Современные проблемы физики», Издательство – Институт физики НАН Беларуси, стр. 207-211* (2018)
- [14] Q. Li, S.J. Xu, M.H. Xie, S.Y. Tong. *J. Phys. Condens. Matter.* 17, 4853 (2005)
- [15] T. Lu, Z. Ma, C. Du, Y. Fang, H. Wu, Y. Jiang, L. Wang, L. Dai, H. Jia, W. Liu, H. Chen. *Scientific Reports* 4, 6131 (2014)

ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ ПОСЛЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

¹Мудрый А.В.*, ¹Бородавченко О.М., ¹Живулько В.Д., ²Асташинский В.М., ²Кудактин Р.С.,
³Леоненя М.С., ³Яблонский Г.П.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

* *mudryi@physics.by*

В настоящее время кремний в различных своих модификациях (монокристаллический, поликристаллический, аморфный) является одним из наиболее востребованных материалов современной нано- и микроэлектроники, солнечной энергетики и оптоэлектроники [1,2]. Этот непрямозонный материал необходим для производства дискретных электронных приборов, интегральных нано- и микросхем и солнечных модулей. Для расширения функциональных и технологических возможностей использования кремния применяют различные способы модификации его физических свойств, в том числе, и высокоинтенсивное ионно-плазменное компрессионное воздействие [3,4].

В настоящей работе приведены данные по исследованию морфологии поверхности, рентгеноструктурных и люминесцентных характеристик монокристаллического Si, подвергнутого компрессионному плазменному воздействию в атмосфере азота. Исследования проведены на монокристаллических пластинках кремния, обладающих р-типом проводимости и удельным сопротивлением $\sim 4.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ с размером $\sim 8 \times 10 \text{ мм}^2$ и толщиной $\sim 0.3 \text{ мм}$. Плотность энергии компрессионной плазмы составляла $\sim 5 - 9 \text{ Дж/см}^2$ при плотности плазмы $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием монохроматора МДР-23У, оснащенного дифракционной решеткой 600 штр/мм. Для возбуждения люминесценции использовался твердотельный лазер с диодной накачкой, работающий на длине волны $\sim 532 \text{ нм}$ с мощностью до 500 мВт. В качестве детектора оптических сигналов использовался InGaAs фотодиод с областью спектральной чувствительности $\sim 0.5 - 1.7 \text{ мкм}$.

На рисунке 1 представлены изображения морфологии поверхности от двух областей образца кремния после компрессионной плазменной обработки, снятые на оптическом микроскопе Olympus G-41 с разрешением 100 мкм и 10 мкм. Как видно, микрорельеф поверхности неоднородный и включает перекристаллизованные области со слоистой ступенчатой структурой, выступающие линейные и волнистые образования, перекристаллизованные фигуры и отдельные дислокации или их цепочки. Наличие дислокаций и искривленных образований отчетливо видно с использованием разрешения $\sim 10 \text{ мкм}$. На рисунке 2 приведены рентгенограммы для исходного и подвергнутого ионно-плазменному воздействию монокристаллического кремния. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматическом $\text{CuK}\alpha_1 \sim 1.5406 \text{ \AA}$ и $\text{CuK}\alpha_2 \sim 1.5444 \text{ \AA}$ излучении в области углов $2\Theta \sim 57 - 84^\circ$, соответствующих плоскости отражения (400). Эксперименты показали, что положение угла отражения для рефлекса 400 составляет $2\Theta \sim 69.212^\circ$ для обоих образцов. Различие проявляется в контурах рефлексов отражения. На нормированных рентгенограммах для рефлекса 400 от образца, подвергнутого компрессионному плазменному воздействию, характерны затянутые крылья, что указывает

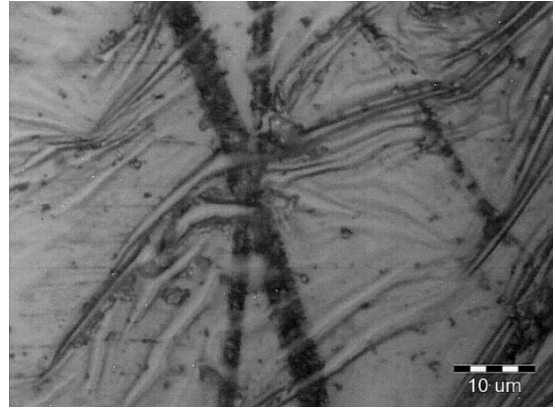


Рисунок 1. Изображения поверхности от нескольких участков кремниевой пластины после компрессионной плазменной обработки

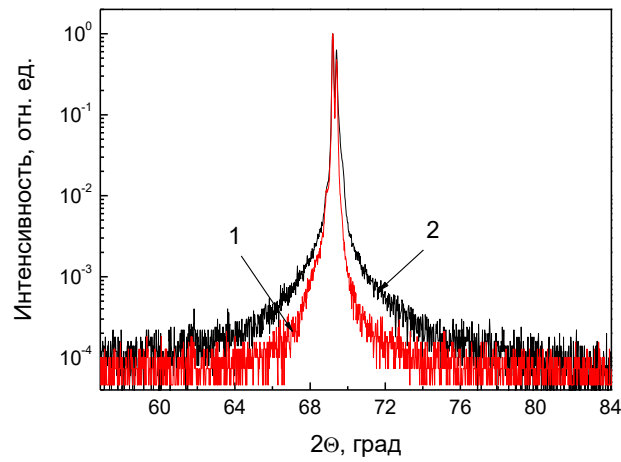


Рисунок 2. Рентгенограммы исходной кремниевой пластины (1) и после плазменного воздействия (2)

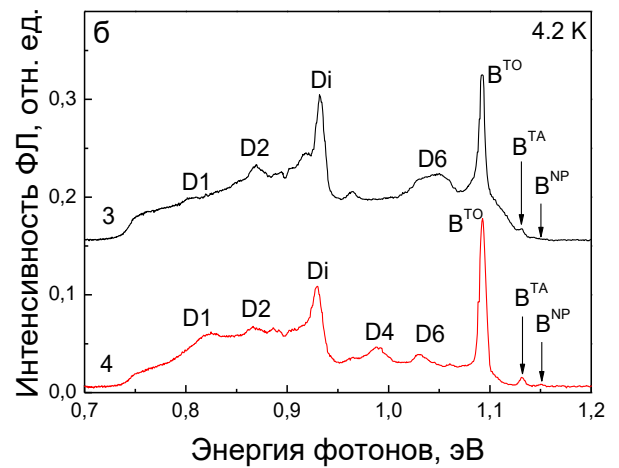
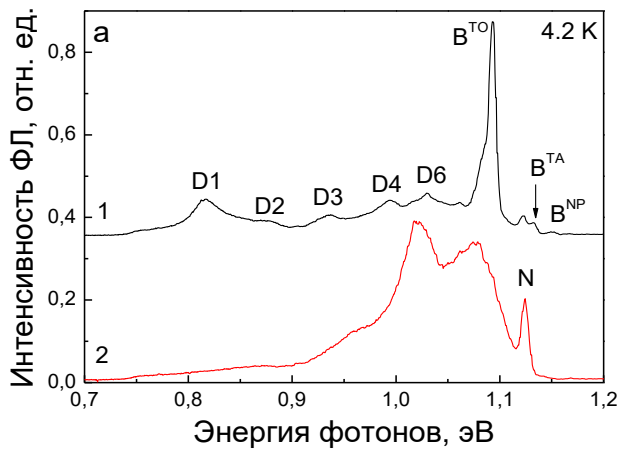


Рисунок 3. Спектры ФЛ кремния после компрессионного плазменного воздействия для образцов: 12Н (1), 10В (2), 8Н (3), 9Н (4)

на наличие структурного разупорядочения кристаллической решетки кремния по сравнению с более совершенной кристаллической структурой исходного монокристаллического кремния.

Эксперименты по измерению спектров ФЛ подтвердили образование различных дефектов структуры в монокристаллическом кремнии после компрессионного ионно-плазменного воздействия. На рисунке 3 приведены спектры ФЛ, снятые при температуре ~ 4.2 К при непосредственном погружении исследуемых образцов в жидкий гелий, находящийся в специальном криостате. Как видно на рисунке 2, в спектральной области $1.07 - 1.16$ эВ присутствуют линии, относящиеся к излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на атомах бора, как основной легирующей примеси в монокристаллическом кремнии. Линия $V^{NP} \sim 1.150$ эВ обусловлена бесфононной рекомбинацией связанных экситонов, а линии $V^{TA} \sim 1.132$ эВ и $V^{TO} \sim 1.092$ эВ обусловлены рекомбинацией связанных экситонов с одновременным испусканием поперечных акустических и оптических фононов с энергией $TA \sim 18$ мэВ и $TO \sim 58$ мэВ, соответственно. Широкие полосы в области энергий < 1.07 эВ с максимумами $D1 \sim 0.810$, $D2 \sim 0.872$, $D3 \sim 0.933$, $D4 \sim 0.995$ и $D6 \sim 1.031$ эВ могут быть отнесены к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на дислокациях различного типа [5–7]. Эксперименты показали, что относительные интенсивности, полуширины и энергетическое положение полос ФЛ может изменяться от образца к образцу, в том числе, и даже для разных областей одного образца. Это свидетельствует о неоднородном распределении плотности мощности компрессионного лазерного потока и, как следствие, о разной концентрации дислокаций, образующихся в монокристаллическом кремнии. Важным является обнаружение дислокационной полосы $D_i \sim 0.930$ эВ с относительно стабильным энергетическим положением в спектрах ФЛ образцов 8Н и 9Н. Подобная полоса была ранее обнаружена в поликристаллическом кремнии на границах раздела отдельных монокристаллических зерен, т.е. кремнии, используемом для промышленного производства солнечных элементов [7]. Эта полоса характерна для дислокационных петель Франка, имеющих определенный угловой изгиб [7]. В спектрах ФЛ образца 10В обнаружена относительно узкая интенсивная полоса с максимумом $N \sim 1.122$ эВ с характерными низкоэнергетическими широкими полосами ~ 1.076 эВ и 1.021 эВ. Эта полоса может быть связана с излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда на дефектах структуры, включающих внедренные атомы азота [8].

[1] E. Galla. *Crytal Growth and Evolution of Silicon for VLSI and ULSI*. CRS Press. Taylor and Francis Group, New York, 2014.

[2] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillite. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 26 (1), 3 (2018).

[3] N.G. Galkin, E.A. Chusovitin, K.N. Galkin, V.M. Astashinskii, E.A. Kostyukevich, A.M.Kuzmitski, A.V. Gerasimenko. *Proc. of SPIE*. 5851, 420 (2005).

[4] V.V. Uglov, N.T. Kvasov, R.S. Kudakstin, Yu.A. Petukhov, V.M. Astashinskii, A.M.Kuzmitski. *Energy Procedia* 44, 10 (2014).

[5] N.A. Drozdov, A.A. Patrin, V.D. Tkachev. *JETF Letters* 23, 597 (1976).

[6] R. Sauer, J. Weber, J.Stolz, E.R. Weber, K.H. Küsters, H. Alexander. *Appl. Phys. A* 36, 1 (1985).

[7] C. Krause, T. Arguirov, W. Seifert, D. Mankovics, H.M. Krause, M. Kittler. *Solid State Phenomena* 205–206, 83 (2014).

[8] R. Sauer, J. Weber, W. Zulehner. *Appl. Phys. Lett.* 44, 440 (1984).

РЕКОНСТРУКЦИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД $c(4\times 4) - (1\times 3)$ НА ПОВЕРХНОСТИ (100) InAlSb

¹Бакаров А.К., ²Суханов М.А., ¹Мансуров В.Г., ¹Галицын Ю.Г., ¹Журавлев К.С.*

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
пр. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия

²Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

* *zhur@isp.nsc.ru*

Применение тройного полупроводника $In_{1-x}Al_xSb$ вместо бинарного InSb – одна из тенденций развития матричных фотоприёмных устройств среднего инфракрасного диапазона на длину волны 3 – 5 микрон. Добавление 1% алюминия в антимонид индия увеличивает ширину запрещённой зоны полупроводника примерно на 18 мэВ [1], что позволяет сдвинуть максимум поглощения так, чтобы он точнее соответствовал окну прозрачности атмосферы, увеличить рабочую температуру и/или уменьшить темновой ток фотодиодов.

Для создания монокристаллических слоёв $In_{1-x}Al_xSb$ используется технология молекулярно лучевой эпитаксии (МЛЭ). В процессе МЛЭ рост эпитаксиального слоя происходит на границе раздела кристаллический полупроводник – вакуум. Таким образом, процессы, происходящие на поверхности, так и параметры структуры поверхности, играют важную роль для получения эпитаксиальных плёнок высокого качества. Для поверхности InSb с кристаллографической ориентацией (100) в условиях обогащения сурьмой характерны две структуры – $c(4\times 4)$ и (1×3) [2]. Основные параметры перехода между этими двумя структурами поверхности (100) бинарного InSb были изучены недавно в работе [3]. Было бы полезно узнать, как и насколько небольшая добавка алюминия влияет на параметры перехода $c(4\times 4) - (1\times 3)$, чему и посвящена настоящая работа.

Эксперименты проводились в МЛЭ установке Riber Compact-21T, оборудованной вентильным источником сурьмы VSb110 с зоной крекинга, что давало на выходе, при используемых в данных экспериментах параметрах источника, димеры сурьмы Sb_2 . Применение вентильного источника позволяло быстро, контролируемо и в широких пределах изменять поток димеров сурьмы, падающих на подложку. Для калибровки потока сурьмы использовался ионизационный вакуумметр с возможностью линейного перемещения лампы. На время калибровки потока сурьмы лампа вакуумметра выдвигалась перед подложкой. Поверхностные структуры наблюдались с помощью дифракции быстрых электронов на отражении (ДБЭО). Подложкой выступал квадратный кусочек InSb с ориентацией поверхности (100) со стороной 4 мм, припаянный индием на молибденовый диск. На поверхности InSb был выращен эпитаксиальный слой $In_{0,94}Al_{0,06}Sb$ толщиной 30 нм. Соотношение индия и алюминия контролировалось по осцилляциям зеркального пучка ДБЭО.

Реконструкционный переход $c(4\times 4) - (1\times 3)$ изучался в процессе варьирования потока сурьмы на поверхность образца в пределах от $1,8\cdot 10^{-9}$ Торр до $2,4\cdot 10^{-6}$ Торр при фиксированных температурах подложки в диапазоне от 325°C до 435°C. Поток увеличивался с постоянной скоростью от минимального до максимального значения (прямой ход), затем с той же скоростью уменьшался от максимального до минимального значения (обратный ход). Запись эволюции картины дифракции осуществлялась цифровой видеокамерой с последующей компьютерной обработкой интенсивности рефлексов. Максимальная интенсивность дробного рефлекса была зафиксирована при температуре подложки 325°C. Все

интенсивности при следующих температурах подложки были нормированы на это максимальное значение. Степени заполнения поверхности атомами сурьмы была сопоставлена нормированная интенсивность дробного рефлекса [3].

Поведение нормированной интенсивности дробного рефлекса в зависимости от давления сурьмы в потоке при различных температурах подложки показано на рисунке 1. Параметр $\Theta = I/I_0$, где I_0 – максимальная интенсивность, зафиксированная при $T=325^\circ\text{C}$, является нормированной интенсивностью.

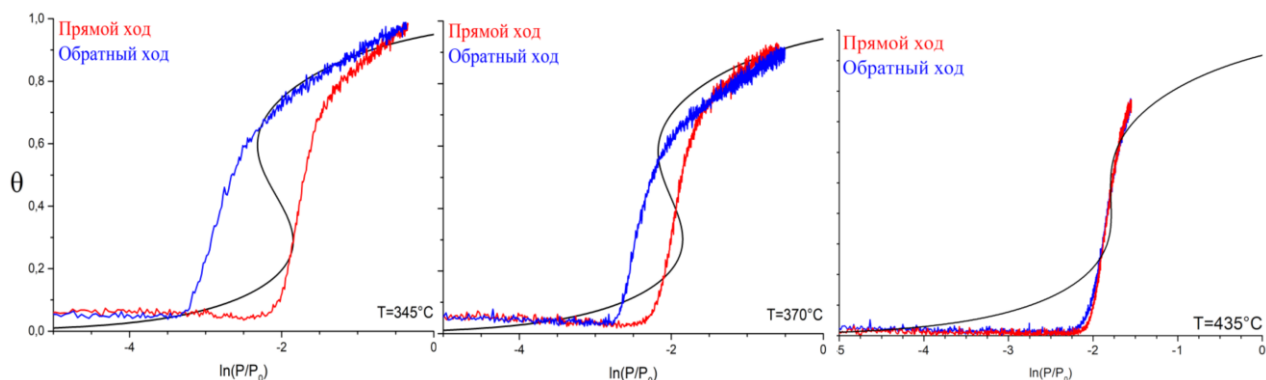


Рисунок 1. Цветные линии – поведение нормированной интенсивности дробного рефлекса в зависимости от давления сурьмы в потоке при характерных температурах подложки, черные кривые – расчет по модели решёточного газа.

При переходе от реконструкции (1×3) к реконструкции $c(4 \times 4)$ наблюдается резкий рост интенсивности дробного рефлекса до некоторой постоянной величины. При низких температурах подложки интенсивность дробного рефлекса формирует гистерезис, обратный ход не совпадает с прямым ходом. По мере увеличения температуры подложки, ширина гистерезиса уменьшается, и при 435°C гистерезис исчезает.

Для описания системы частиц, которые адсорбируются на поверхности, обычно используется модель решеточного газа [4], которая включает в себя следующее:

- Вся поверхность разделена на ячейки, каждая ячейка может быть либо пуста, либо заполнена адсорбированными атомами сурьмы.

- Параметр Θ показывает степень заполнения поверхности сформированными ячейками реконструкции $c(4 \times 4)$.

- Формирование элементарной ячейки $c(4 \times 4)$ является многоступенчатым, сложным процессом, поэтому необходимо ввести понятие промежуточного газа, как некоторой метастабильной ячейки, которая в дальнейшем переходит в ячейку $c(4 \times 4)$.

- Модель учитывает латеральное взаимодействие между частицами на поверхности: E_i – энергия взаимодействия одинаковыми ячейками решеточного газа, U – энергия взаимодействия между промежуточной ячейкой и ячейкой $c(4 \times 4)$, V – энергия, необходимая для формирования промежуточной ячейки решеточного газа.

- В модели решеточного газа взаимодействие между разноименными ячейками (ячейка $c(4 \times 4)$ и промежуточная ячейка) носит характер притяжения, а между одноименными характер отталкивания.

Для данной модели имеется уравнение состояния [4]:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \ln \frac{\Theta}{1-\Theta} + \frac{E_i \Theta}{kT} - \frac{U}{kT} \cdot \frac{1}{1 + \exp[(V - U\Theta)/kT]} \quad (1)$$

При подгонке параметров модели теоретические кривые согласуются с экспериментальными гистерезисами при следующих параметрах латерального взаимодействия: энергия отталкивания $E_i = 0.17$ эВ, энергия формирования метастабильной ячейки $V = 0.17$ эВ, энергия стабилизации $U = 0.33$ эВ. Результаты подгонки построены на рисунке 1. Критическая температура, выше которой интенсивность дробного рефлекса не формирует гистерезис $T_c=435^\circ\text{C}$. Данные параметры близки к тем, что были получены для бинарного InSb [3]. Самым характерным изменением является повышение критической температуры с 415°C до 435°C .

Список литературы:

- [1] O. Klin, P.C. Klipstein, E. Jacobsohn, E. Saguy, I. Shtrichman, A. Raizman, E. Weiss. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 24 1607 (2006).
- [2] W.K. Liu, M.B. Santos. *Surface science* 319, 172 (1994).
- [3] A. Bakarov, Yu. Galitsyn, V. Mansurov, K. Zhuravlev. *Journal of Crystal Growth* 457, 207 (2017).
- [4] Ю.Г. Галицын, Д.В. Дмитриев, В.Г. Мансуров, С.П. Мощенко, А.И. Торопов. *Письма в ЖЭТФ* 81, 766 (2005).

ЗОННАЯ СТРУКТУРА $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$

¹Алиев Ф.Ф., ¹Дамирова С.З., ¹Зейналов С.А., ²Зарбалиев М.М.*

¹Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана Az-1143, Баку-1143

²Сумгаитский Государственный Университет, Az- 5008 Сумгаит, 43, Азербайджан

farzali@physics.ab.az, zarbaliemm51@mail.ru

Соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в последнее время получили широкое применение при изготовлении различных полупроводниковых приборов. Поэтому интенсивное изучение свойств соединений привело к открытию ряда принципиально новых явлений, имеющих важное значение для техники электронных приборов и способствовало существенному развитию физики твердого тела. Интенсивное исследование указанного типа соединений вызвано их особенностями, отличающихся от предыдущих полупроводников. В этом смысле исследование твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{0.5-x}\text{Sb}$ немало привлекает интерес исследователей.

Твердый раствор $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ получается методом зонного выравнивания в различных скоростях. Измерения электропроводности (σ), коэффициент Холла (R) и термо э.д.с. (α) проводились на образцах с омическими контактами при постоянном токе и постоянных магнитных полях вплоть до 1400 А/м. Погрешность измерений не превышена $\sim 5\%$ [1].

Исследованы температурные зависимости коэффициентов- Холла, электропроводности и термо э.д.с. $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ в интервале температур 80-600 К.

Обнаружено, что $R(T)$ до $T \sim 110$ К не зависит от T , затем увеличивается с ростом температуры до $T \sim 250$ К и при $T \sim 350$ К изменяет знак на отрицательный, достигает максимума по модулю $|R|$ при $T \sim 450$ К и потом с наступлением собственной проводимости плавно уменьшается. Температурная зависимость термо э.д.с. α , которая примерно линейно растет до $T \sim 200$ К, а затем изменяет знак р на n. При $T \sim 200$ и $T \sim 350$ К проявляются максимумы на зависимости $|\alpha(T)|$. Показано, что $\sigma(T)$ до $T \sim 350$ К монотонно уменьшается и начиная $T \sim 400$ К с наступлением собственной проводимости она экспоненциально увеличивается.

Полученные данные интерпретируется в рамках трехзонной модели, т.е. на основе сложной модели валентной зоны, состоящей из двух перекрывающихся подзон с различными плотностями состояний и зоны проводимости. Определена величина энергетического зазора между подзонами ($\Delta = 0.005$ эВ) и принятый ее температурный коэффициент ($d\Delta/dT = -2.6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К), вычислена эффективные масса тяжелых и легких дырок, а также электронов.

Проведенный расчет для $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ при концентрации $n_L = 7.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, при котором значение химического потенциала до температур $T \sim 110$ К и ниже определяется зоной с меньшей плотностью состояний ($m_L^* = 0.040 m_0$), т.е. в проводимости преобладают легкие дырки из зоны с большей плотностью состояний ($m_h^* = 0.340 m_0$).

Для определения вклада тяжелых дырок в общей концентрации носителей заряда учитывалось изменение их концентрации за счет уменьшения энергетического зазора ($\Delta = 0.05$ эВ) между валентными зонами с ростом температуры со скоростью $d\Delta/dT = -2.6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Из максимума $|R(T)|$ при $T \sim 200$ К определено отношение подвижности легких дырок к подвижности тяжелых дырок ($b = U_L/U_h$). Величина b для этой концентрации изменяется с ростом температуры от 8.6 до 10. Расчет показывает, что при $n_h/n_L \approx 1.5$ значения R и α достигает максимума при $T \sim 250$ К. Из сопоставления расчетных и экспериментальных кривых показывает, что с повышением температуры с ростом n_h/n_L наблюдается рост $R(T)$ и $\alpha(T)$. При этом хорошо согласуются теоретические и расчетные данные. При $T > 250$ К R и α начинают падать, хотя, согласно расчетным данным, учитывающим только два сорта дырок. $|R|$ и $|\alpha|$ при

температуре $T \sim 450$ К еще раз проходят через максимум и начинается собственная область. Собственная область также подтверждается на $\sigma(T)$. Тогда по наклону зависимости $\lg(RT^{3/2}) \sim 10^3/T$ и $\lg(\sigma/T)$ от $1/T$ можно определить ширину запрещенной зоны E_g , было найдено для $E_g \sim 0.37 \pm 0.05$ и 0.35 ± 0.02 эВ. Эти значения E_g согласуются с данными [2]

Установлено, что собственная область в $R(T)$ начинается раньше, чем на зависимости $\sigma(T)$. Помимо того, задержка связана с тем, что роль тяжелых дырок на проводимости продолжается до $T \sim 450$ К. После этого большой вклад на проводимость дают собственные электроны.

Количественное несогласие экспериментальных и расчетных кривых может быть вызвано следующими причинами:

1. Количественное сопоставление данных показывает, что расчетные значения

подвижности легких дырок при $T < 110$ К больше экспериментальных. Вероятно, что это связано с тем, что в $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ значение радиуса экранировки больше постоянной решетки (которые не могут учитываться при расчетах). При этом рассеяние легких дырок более интенсивнее, чем рассеяние тяжелых дырок.

2. Падение $R(T)$ при $T > 250$ К связывается появлением зонных переходов. Однако при этих температурах в $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ $p_n + p_L = 3.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ концентрация электронов $n \sim 1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что при такой подвижности не объясняется наблюдаемое падение $R(T)$. Как выше сказано, что при $T < 110$ К в проводимости основную роль играют легкие дырки, а при $T > 110$ К тяжелые дырки и собственные электроны. Однако их расчетные значения не всегда могут быть верно найдены. Поэтому в расчетах точки инверсии знака слегка смещается в область высоких температур.

3. Интерпретация $R(T)$ и $\alpha(T)$ показывает, что на эти зависимости влияют не только зонные параметры, но и их температурные зависимости (особенно при $T < 250$ К играют роль зонные параметры легких дырок); а также значительную роль играет механизм рассеяния.

4. Незначительная причина несогласия расчетных и экспериментальных данных может быть связано с не точным определением превалирующим механизмом рассеяния и зонными параметрами носителей заряда.

5. Особый интерес представляет минимум на $\sigma(T)$ при $T \sim 400$ К. Расчеты показывают, что начиная с $T \sim 250$, носителей заряда интенсивно рассеиваются на тепловых колебаниях решетки, благодаря чему U_h, U_L, U_n уменьшаются с температурой, что приводит к снижению $\sigma(T)$. При $T > 400$ К за счет появления собственной проводимости начинается генерация электронов из валентной зоны в зону проводимости, что приводит к росту $\sigma(T)$. Другая особенность здесь представляет значение минимума (радиус кривизны $\sigma(T)$) на $\sigma(T)$ при $T \sim 450$ К, так как на эксперименте σ уменьшается на $\sim 15\%$. Расчет показывает, что за счет уменьшения подвижности σ уменьшается $\sim 8\%$. Это может быть обусловлено одновременно дополнительным механизмом рассеяния: межзонные рассеяния. Как было показано, выравнивает время релаксации легких и тяжелых дырок, и, следовательно, сильно уменьшает подвижность легких дырок, где при рассеянии на акустических и оптических фонах $U_L/U_h \sim (m_h^*/m_L^*)^{3/2}$ и $(m_h^*/m_L^*)^{1/2}$ соответственно [3]. В случае рассеяния на ионизированных примесях межзонное рассеяние не играет роли. По сравнению с другими полупроводниками радиус кривизны $\sigma(T)$ в области $T \sim 350 \div 450$ К обладает большим значением. Это означает, что в $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ ширина запрещенной зоны имеет достаточно большое значение по сравнению с другими узкозонными полупроводниками.

Таким образом, температурные зависимости $R(T)$, $\sigma(T)$ и $R(\alpha)$ в $In_{0.5}Ga_{0.5}Sb$ хорошо объясняется с учетом определенных значений зонных параметров двумя сортами дырок и собственными электронами. При высоких температурах появляется вклад тяжелых дырок и собственных электронов в общей проводимости, так как энергетический зазор между подзонами Δ сильно уменьшается с ростом температуры ($\Delta = (0.05 - 2.6 \cdot 10^{-4})$ эВ), тогда $U_L \gg U_h$.

Литература

- [1] С.А.Алиев, Д.Г. Араслы, З.Ф. Агаев, Ш.С. Исмаилов, Э.И.Зульфигаров. Изв. АН Азерб. СССР. Сер. физ-тех. и мат. наук. 6. ,67(1982)
- [2] D. Auvergne, J. Camassel, H.Mathieu and A.Joullie. J.of Phys. and Chemistry of solids. 85(2), 133(1974).
- [3] Ф.Ф. Алиев, Г.Г. Гусейнов , Г.П. Пашаев, Г.М. Агамирзоева, А.Б. Магераммов. Неорган. матер. 44(2),156(2008)

PROPERTIES of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ THIN FILMS PREPARED BY ANNEALING
of STACK PRECURSORS IN Se VAPOR

¹Zaretskaya E.*, ¹Gremenok V., ²Tivanov M., ³Özçelik S., ³Akçay N., ⁴Juskenas R., ⁴Giraitis R.

¹Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
220072, Minsk, P. Brovka str., 19, Belarus, phone: + 375 17 284 12 49, fax: + 375 17 284 15 58,

²Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220050 Minsk, Belarus

³Gazi University, Photonics Application & Research Center, Central Campus D-Blok 06500
Ankara-Turkey. phone:+903122028465

⁴State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Savanoriu Avenue 231,
Vilnius, Lithuania

**ezaret@ifttp.bas-net.by*

Guaternary semiconductors $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) and their solid solutions $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) with kesterite structure, have attracted a lot of attention as promising absorber materials for future photovoltaic systems. These materials have favorable photovoltaic properties like high absorption coefficient, direct bandgap ranging from 1.0 eV for $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ to 1.5 eV for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and p-type conductivity [1]. The latest conversion efficiency (PCE) of 12,6% had been achieved for the anion-substituted $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solution [2]. Deposition of CZTSSe thin film absorber layer has been developed by using various vacuum and non-vacuum techniques. However, the promotion of these devices is strongly limited due to the complicity of CZTSSe films and low reproducibility of the preparation process. Investigation of CZTSSe material physical properties and influence of technological parameters on its formation mechanisms is now an important task for developing high efficient solar cells.

This work is devoted to the analysis of CZTSSe thin films structural properties formed by selenization of RF-sputtered Sn, ZnS and Cu layers. The depositions of the precursor films were performed in a magnetron sputtering system equipped with three two-inch targets using Cu, S and ZnS targets. For all depositions, the sputtering chamber was evacuated to approximately 10^{-6} Torr before loading the substrates to the chamber and Ar gas pressure was kept at 20 mTorr. The precursor films of 800 nm thickness were prepared on SLG and Mo-coated SLG substrates in a sequences Cu/Sn/ZnS at room temperature. Series of precursors was prepared, with compositional ratio $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ varying between 4.0 and 4.5 and S content about 5.5at. % .

Selenization of the precursors was carried out in a tubular furnace in Ar (purity 99.995%) atmosphere. Together with the samples, 5.5 mg of Sn powder and 13 mg of Se powder acted as Se and Sn sources were placed in quartz container (volume of $\sim 5 \text{ cm}^3$). At first, the temperature was increased up to 250 °C at a rate of 0.4 °/s and maintained for 30 minutes. After that, the temperature was raised to 560 °C at a rate of 1 °/s and kept 15 minutes. Cooling from 560 to 400°C was carried out at a rate of 0.2 °/s with subsequent natural quench down to room temperature.

Complete characterizations have been performed using X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy (RS). The XRD patterns were measured in grazing incidence (GID) step scan mode with a step size of 0.04° (in 2θ scale) and counting time of 5–10 s.

The peaks corresponding to the reflections of (112), (220)/(204) and (132)/(116) planes of the polycrystalline-kesterite type CZTSe (JCPDS data file No.:52-0868) were clearly observed in XRD patterns (Fig1,a). In addition to the reflection of Mo at 40.27° minor peaks were registered, which coincide or lie very close to those of CZTSe and can be attributed to copper and tin selenides.

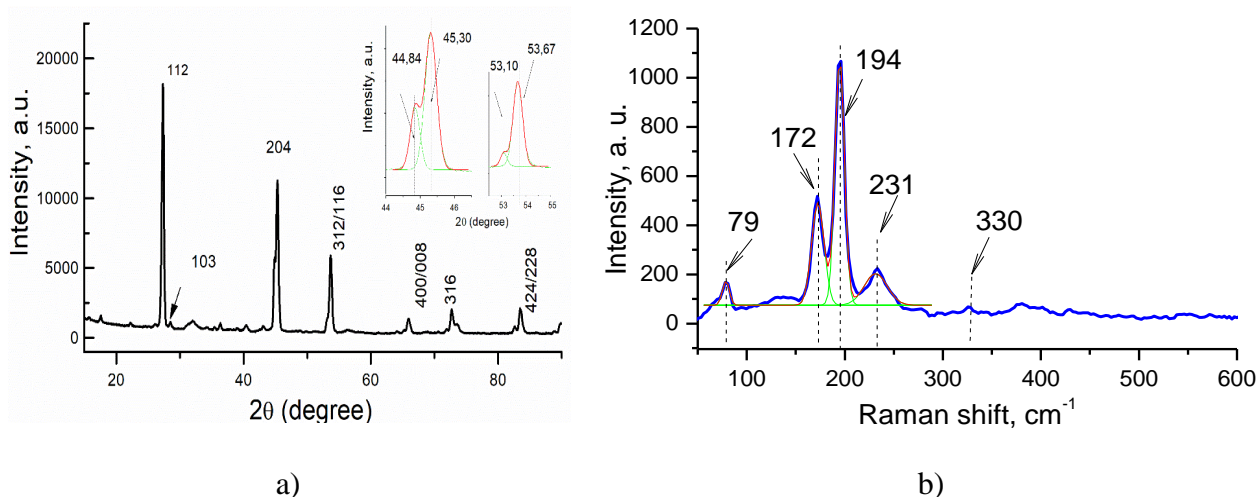


Fig. 1. XRD pattern of CZTSSe film grown on SLG/Mo substrate.

The Raman spectra were recorded with a Nanofinder High End spectrometer. For the excitation source, a solid laser emitting at a wavelength of 473 nm was used. All of the measurements were conducted at a temperature of $T = 293$ K in the backscattering geometry of recording in the spectral range from 150 to 3000 cm^{-1} . Typical RS spectrum of CZTSSe thin films is presented in Fig. 1.b.

In the spectral range of 170–250 cm^{-1} three Raman bands were detected at frequencies of about 172, 194 and 231 cm^{-1} . Three components 172, 194 and 234 cm^{-1} can be attributed to $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2$ phase. The major mode at 194 cm^{-1} can be attributed to either the A_1 mode of KS (kesterite) at 193.01 cm^{-1} or the B (TO LO) of KS at 193.22 cm^{-1} or A_1 mode of ST (stannite) 194.6 cm^{-1} . The peak at 172 cm^{-1} can be attributed to the mode A_2 of ST (175.40 cm^{-1}) composed of the vibration of Se anions [5,6]. The peak at 231 cm^{-1} corresponds to the vibrations of symmetry E (KS) (233.02) generated by the anion and cation vibrations of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2$.

The low-intensity band at 330 cm^{-1} observed in RS spectra is supposed to A_1 -symmetry of ST [5]. Therefore, it is assumed that the films contain both the KS and ST phases. A small shift of the A-peak with respect to the more typical value of 334 cm^{-1} can be induced by the presence of sulfur (S) in small concentration and disordering of crystal structure.

It should be noted that in the RS spectrum shown above there are no visible bands which might be associated with other phases. The analysis of the Raman data suggests that selenization of Cu/Sn/ZnS precursors leads to the formation of CZTSSe phase with quasi-ordered kesterite structure.

The chemical composition of the Cu/Sn/ZnS precursor and CZTSSe film are shown in Table 1. It is seen that as a result of annealing sulfur content in the grown film exceeds only 1 at.% and material composition is close to CZTSe phase.

Table 1. Chemical composition of the precursors and grown in Se/Ar atmosphere CZTSSe film.

Film	Cu, at.%	Zn, at.%	Sn, at.%	S, at.%	Se, at.	S/Se	Cu/(Zn+Sn)
Precursor Cu/Sn/ZnS	65.34	6.44	18.17	2.63	-	-	2.65
Grown CZTSSe	23.67	10.48	11.22	1.13	46.07	0.02	1.09

The cross-sectional SEM (Fig. 2) shows the micro-structure of Cu/Sn/ZnS precursor before (a) and after the selenization step (b). Grains that are larger than 1.0 μm in size can be seen in this Cu-rich material, which is well crystallized and dense.

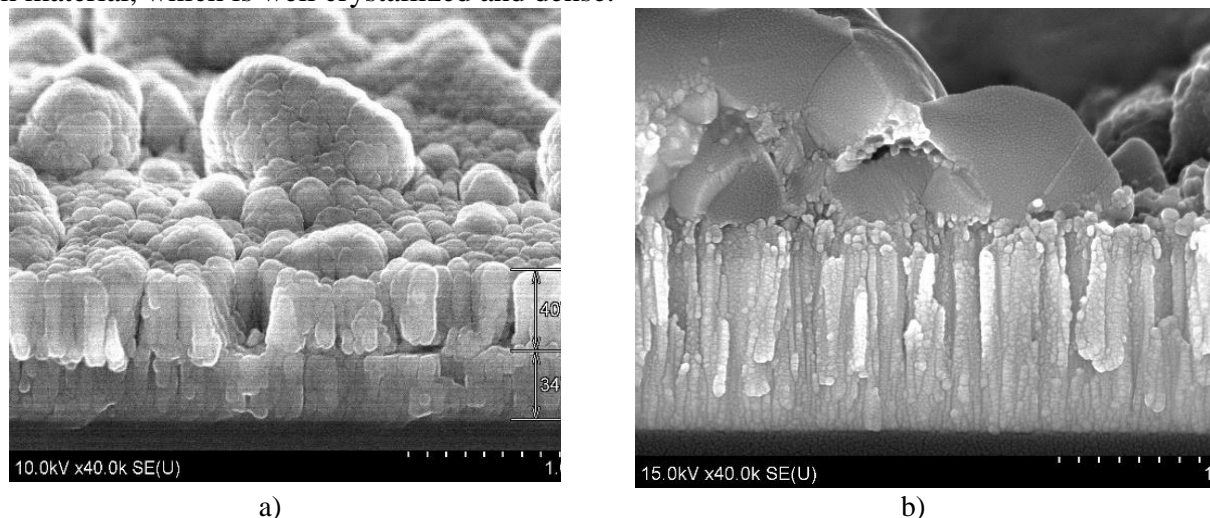


Fig. 2. SEM images (a)- of Cu/Sn/ZnS precursor deposited onto glass (SLG) substrate, (b) – of CZTSSe film grown on SLG/Mo- substrate.

This work shows that it is possible to grow the CZTSSe absorber layer with this two-step procedure.

Acknowledgements:

This study was supported by the National Academy of Sciences of Belarus through the grant F16T/A-006 and TUBITAK (Turkey) grant № 115F280. The authors are grateful to Affiliate RDC "Belmicrosystems" JSC "INTEGRAL" - "INTEGRAL" Holding Managing Company for SEM and EDS measurements.

Referencies

- [1] Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu, David B. Mitzi. *Adv. Energy Mater.* 4 (2013) 1-5, 1301465.
- [2] S. Delbos. *EPJ Photovolt.* 3 (2012) 35004–35016.
- [3] Seong Yeon Kim, Jun Ho Kim. *Thin Solid Films* 547 (2013) 178-180.
- [4] Sushmita Chaudhari, Srinivas Palli, P.K. Kannan, Suhash R. Dey *Thin Solid Films* 600 (2016) 169-174.
- [5] Khare A., Himmetoglu B., Johnson M., Norris D.J., Cococcioni M., Audil E.S // *J Appl Phys.* 111 (2012) 083707.
- [6] Caballero R., Garcia-Llamas E., Merino J.M., Leon M., Babichuk I., Dzhagan V., Strelchuk V., Valakh M *Acta materials.* 65 (2014) 412.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$

Иванов В.А.*, Гременок В.Ф., Постнова Л.И.

ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, Минск, ул. П.Бровки, 19

**vasil@physics.by*

Среди новых перспективных полупроводниковых материалов, пригодных для создания на их основе эффективных фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии следует выделить полупроводниковое соединение с структурой халькопирита CuInSe_2 , имеющее ширину запрещенной зоны $E_g = 1,04$ эВ при температуре $T = 300$ К и большой коэффициент оптического поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ [1-2]. Для оптимального фото- преобразования в наземных условиях ширина запрещенной зоны E_g поглощающего слоя солнечного элемента должна составлять 1.3-1.5 эВ [3], что значительно выше соответствующего значения для CuInSe_2 . [4]. Оптические и электрические свойства CuInSe_2 могут быть улучшены в соединениях $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$ (CIZS). Полупроводниковое соединение CIZS по своим физическим свойствам (ширина запрещенной зоны и большой коэффициент оптического поглощения) удачно подходит для изготовления на его основе эффективных солнечных элементов (СЭ) [5,6]. Регулируя концентрацию атомов цинка можно, в частности, изменять величину ширины запрещенной зоны от 1,04 эВ (CuInSe_2) до 2.67 эВ (ZnSe) для получения соединения, фоточувствительность которого при применении его в составе солнечных элементов может оптимально согласовываться со спектром солнечного излучения. Дополнительным преимуществом использования CIZS - материала является снижение стоимости производства солнечных элементов на основе поликристаллических пленок CuInSe_2 за счет частичного замещения дорогостоящего индия на цинк.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния концентрации атомов цинка и температуры на электропроводность тонких пленок CIZS. Исследовались пленки с концентрацией атомов цинка 4-7 ат. %.

Процесс получения плёнок включал в себя нанесение на подложку методом термического напыления слоёв меди, индия, селенида цинка и последующий двухступенчатый температурный отжиг в парах селена в атмосфере инертного газа (азот). В качестве подложек использовалось боросиликатное стекло. Пленки Cu-In толщиной 0,5-0,7 мкм наносились на подложку, на которую предварительно был осажден слой ZnSe. На первой стадии селенизации подложки с предварительно нанесенными слоями Cu-In-ZnSe выдерживались при температуре 240-260 0С в течение 20-30 минут а на второй стадии температура составляла 520-530 0С, а время выдержки составляло 15-20 минут. В результате селенизации получены поликристаллические пленки CIZS р-типа проводимости толщиной 1,5-2,0 мкм.

Для получения электрических контактов к пленкам при исследовании температурных зависимостей электропроводности применялся токопроводящий клей “Leit-C”, с помощью которого к исследуемой пленке приклеивались медные проводники. Проведенными предварительно исследованиями было установлено, что полученные таким способом электрические контакты являются омическими в температурном интервале 80-420К.

На рисунке 1 приведены типичные морфология поверхности и поперечный скол пленок $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$ выращенных при 540 0С.

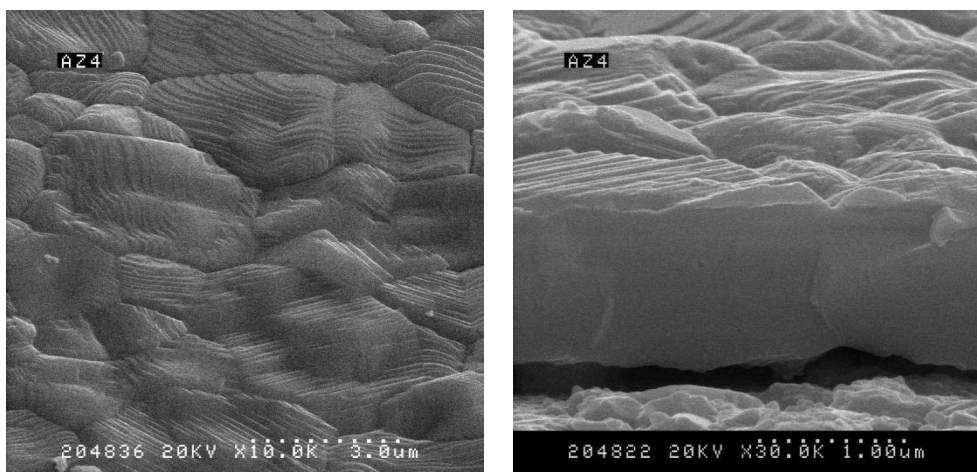


Рисунок 1. Типичная морфология поверхности и поперечный срез пленок $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$

Исследование морфологии поверхности пленок выявляет плотную поверхность, сформированную мелкими кристаллитами со средними размерами 0.2-0.4 мкм. Кристаллиты не имеют четкой огранки, однако их направление роста сильно ориентировано перпендикулярно плоскости подложки, что четко видно на поперечном сечении пленки.

Для определения энергий активации энергетических уровней созданных в запрещенной зоне собственными дефектами и идентификации типов дефектов были исследованы температурные зависимости электропроводности пленок в температурном интервале $\Delta T = 80-400\text{K}$. Температурные зависимости регистрировались при повышении температуры образцов после предварительного охлаждения их до температуры жидкого азота. На рисунке 2 приведена температурная зависимость электропроводности пленки с концентрацией атомов цинка 4,5 ат. %.

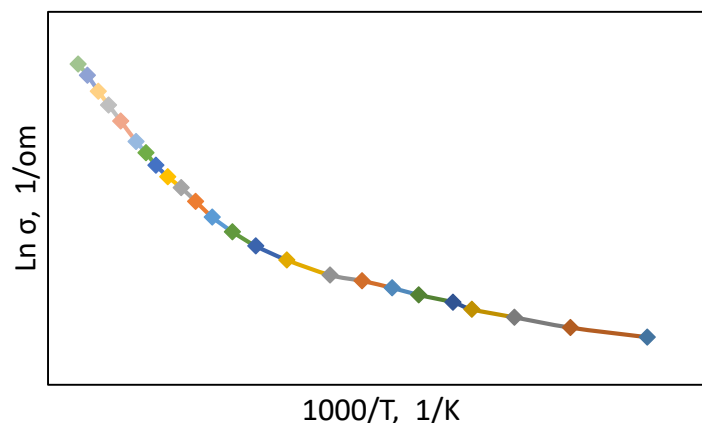


Рис.2. Температурная зависимость электропроводности для пленки с концентрацией атомов цинка $N_{\text{Zn}} = 4,5$ ат. %.

Установлено, что электропроводность пленок при изменении температуры изменяется в соответствии с известной зависимостью $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_a/kT)$ где ΔE_a – энергия активации соответствующего энергетического уровня в запрещенной зоне, определяющего изменение электропроводности в заданном температурном интервале. Значения энергий активации уровней определялись по наклону прямолинейных участков в построенных зависимостях

$\ln \sigma = f(1000/T)$. Для исследованных пленок с концентрацией атомов цинка 4,5 ат.% определено, что энергии активации составляла $\Delta E_{a1} = 74$ мэВ в температурном интервале $\Delta T = 200-400$ К и $\Delta E_{a2} = 15$ мэВ в температурном интервале $\Delta T = 100-150$ К. На рисунке 3 приведена температурная зависимость электропроводности для пленки с увеличенной концентрацией атомов цинка 6,3 ат.% и с повышенным удельным сопротивлением.

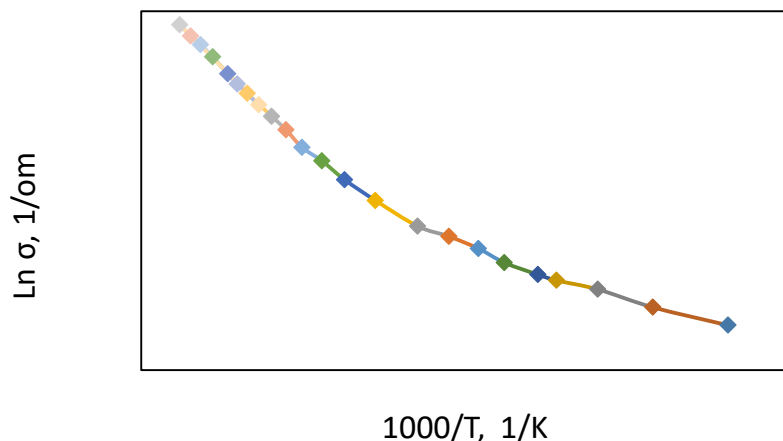


Рис.3. Температурная зависимость электропроводности для пленки с концентрацией атомов цинка $N_{Zn} = 6,3$ ат.%.

Характер зависимости сохранился, но изменились значения энергий активации, которые для данной пленки составляла $\Delta E_{a1} = 54$ мэВ в температурном интервале $\Delta T = 180-370$ К и $\Delta E_{a2} = 26$ мэВ в температурном интервале $\Delta T = 100-160$ К.

В результате исследований можно предположить, что наиболее вероятными дефектами в пленках с такими концентрациями атомов цинка являются дефекты замещения типа атом цинка на месте атома индия (Zn_{In}) и атом цинка на месте атома меди (Zn_{Cu}), энергии активации энергетических уровней которых зависят как от концентрации атомов цинка так и от соотношения между остальными атомами.

- [1] Rogacheva E.I.. Nonstoichiometry in the I-III-VI₂ compounds. Inst. Phys. Conf., Ser.152, 1((1998)
- [2] Wagner S., Bridenbaugh P.M., J. Cryst. Growth. 1977. V.39. P. 151.
- [3] Mathers C.D., Appl. Phys. J., 1977. 48. P. 3181.
- [4] Shay J.L., Kasper, H. M. Phys. Rev. Letters, 1972. V. 29. P. 1162.
- [5] Gan N., Tauc J., Lambrecht V.G., M. Robbins M., Phys. Rev. 1976. B 13. P. 3610.
- [6] Jaffe J.F. and Zunger A. Phys. Rev. 1983. B 28. P.5822

УПРУГИЕ, НЕУПРУГИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИТОВ $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$

^{1,2}Калгин А.В.*, ¹Гриднев С.А.

¹Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14,
Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Россия

* *kalgin_alexandr@mail.ru*

Изучены упругие и неупругие свойства смесевых магнитоэлектрических композитов $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ с $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ и $0,6$ при частоте ~ 30 Гц в интервале температур 290-700 К, используя метод низкочастотного крутильного маятника. Обнаружено, что вблизи температуры фазового перехода в компоненте $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$, которая ниже точки Кюри является одновременно собственным сегнетоэлектриком и несобственным сегнетоэластиком, температурные зависимости упругой податливости и внутреннего трения имеют скачкообразное поведение и максимум соответственно. Эти зависимости хорошо описываются степенными функциями, показатели степени которых уменьшаются при увеличении x в композите. Уменьшение показателей степени объясняется возрастанием числа легирующих атомов Fe, диффундирующих из магнитной компоненты в сегнетоэлектрическую компоненту в процессе высокотемпературного спекания образцов. Последнее обстоятельство позволяет использовать показатели степени в качестве индикаторов, отражающих изменение концентрации дефектов в компоненте $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ композитов. Для композитных образцов с x ниже порога перколяции $x_{II} \sim 0,4$ была обнаружена корреляция между поперечным магнитоэлектрическим коэффициентом по напряжению α_{31} и параметрами размытия сегнетоэластического фазового перехода ΔT и $\Delta T'$, определяемых из температурных измерений соответственно упругих и неупругих свойств композитов (рисунок 1).

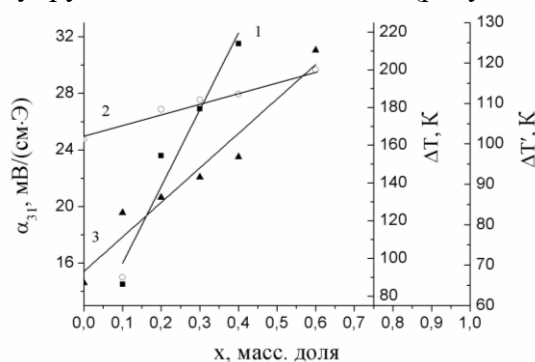


Рисунок 1. Концентрационные зависимости α_{31} (1), ΔT (2) и $\Delta T'$ (3)

Как следует из магнитоэлектрических измерений, наибольшие величины α_{31} наблюдаются для композитов с содержанием магнитной компоненты выше точки кроссовера $x = 0,2$ от обычного к релаксорному сегнетоэлектрическому фазовому переходу.

Закономерности проявления механических свойств композитов согласуются с флуктуационной моделью внутреннего трения при фазовых переходах 1-го рода, а магнитоэлектрических свойств – с моделью эффективных параметров гетерогенной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-72-20105).

ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ И МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИНКА И КРЕМНИЯ

¹Касюк Ю.В.*, ²Близнюк Л.А., ²Басов Н.А., ¹Федотова Ю.А., ¹Баев В.Г., ¹Пашкевич А.В.

¹НИИ ЯП БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220030 Минск

²НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск

* *julia-nechaj@yandex.ru*

Синтез и изучение структурных, транспортных, магниторезистивных, термоэлектрических, оптических и магнитных свойств новых композиционных материалов на основе широкозонных оксидов представляет интерес вследствие возможности создания на их основе новых типов спинтронных и оптоэлектронных устройств в случае их легирования магнитными примесями. Получаемые по керамическим и иным технологиям композиционные материалы на основе оксидов, которые содержат примеси переходных или редкоземельных элементов, вызывают также большой исследовательский интерес. Их магнитное состояние в немагнитной матрице, фазовая структура и свойства определяются не только концентрацией примесей, но и характером их распределения в немагнитной матрице, в частности, зависят от того, распределены они равномерно (дефрагментированы) по кристаллической решетке матрицы или формируют в ней включения (кластеры) нанометровых размеров. Наличие магнитных примесей и наночастиц на их основе позволяет управлять характеристиками таких композиций не только путем варьирования технологических режимов (условий синтеза, типа и концентрации примесей и дефектов и др.), но и внешним магнитным и (или) электромагнитным полем, а также спин-поляризованным током.

Получение экспериментальных образцов осуществлялось по обычной керамической технологии. В качестве исходных компонентов для приготовления шихты использовались оксиды (квалификации ОСЧ) TiO_2 , ZnO , SiO_2 , CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 . Расчет навесок производился исходя из стехиометрического состава (степени легирования) получаемого материала. В данном исследовании содержание легирующей примеси ферритов CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 составляло 10 вес.% по отношению к диэлектрической (либо полупроводниковой) компоненте (90 вес.%). Исходные порошки тщательно перетирались в течение одного часа в агатовой ступке с добавлением дистиллированной воды и высушивались при комнатной температуре. Далее проводился предварительный синтез, для которого исходные порошки компактировались в таблетки и отжигались 2 часа при $T = 900^\circ\text{C}$. После предварительного синтеза таблетки размалывались, смешивались со связкой (добавка ПВА составляла 3 вес.%) и прессовались при давлении 200 МПа. Окончательное спекание образцов проводилось на воздухе при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 2 часов для систем с матрицей ZnO , при $T = 1310^\circ\text{C}$ в течение 1-2 часов для систем с матрицей TiO_2 и при $T = 1500^\circ\text{C}$ в течение 1 часа для систем с матрицей SiO_2 .

Исследование локальной атомной структуры и магнитных свойств получаемых керамик осуществлялось методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии на изотопе ^{57}Fe в просвечивающей геометрии при комнатной температуре с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (20 мКи). Аппроксимация спектров осуществлялась с помощью программы MOSMOD в предположении распределения значений сверхтонких магнитных полей $B_{\text{эфф}}$ и квадрупольных расщеплений Δ . Значения изомерных сдвигов δ приведены относительно α -Fe при комнатной температуре.

На рисунке 1 представлены ЯГР-спектры композиционных керамик полученных в результате спекания порошков ферритов Fe_3O_4 (10 вес.%) (а) и CoFe_2O_4 (10 вес.%) (б) с

порошками TiO_2 , ZnO и SiO_2 . Полученные из аппроксимации сверхтонкие параметры обнаруженных фаз суммированы в таблице 1. Как видно из рисунка 3, при добавлении порошков ферритов Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 к порошку оксида титана на соответствующих ЯГР-спектрах наблюдаются магнитно-нерасщеплённые дублеты, вне зависимости от того, какой из ферритов входит в состав исходной шихты. Валентное состояние ионов железа, описываемых данными дублетами, соответствует Fe^{3+} (таблица 1). Указанное свидетельствует об образовании в материале железосодержащей парамагнитной фазы. Такой фазой, вероятно, является феррит титана TiFe_2O_4 [1]. Монофазность железосодержащей компоненты указанных образцов подтверждается тем обстоятельством, что даже в случае разложения ЯГР-спектра на два подспектра – два немагнитных дублета (как это представлено для образца $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$), они обладают одинаковым значением δ . Различия в квадрупольных расщеплениях Δ в таком случае могут свидетельствовать о локальных неоднородностях кристаллической решетки формируемой фазы (дефектах, искажениях на поверхности).

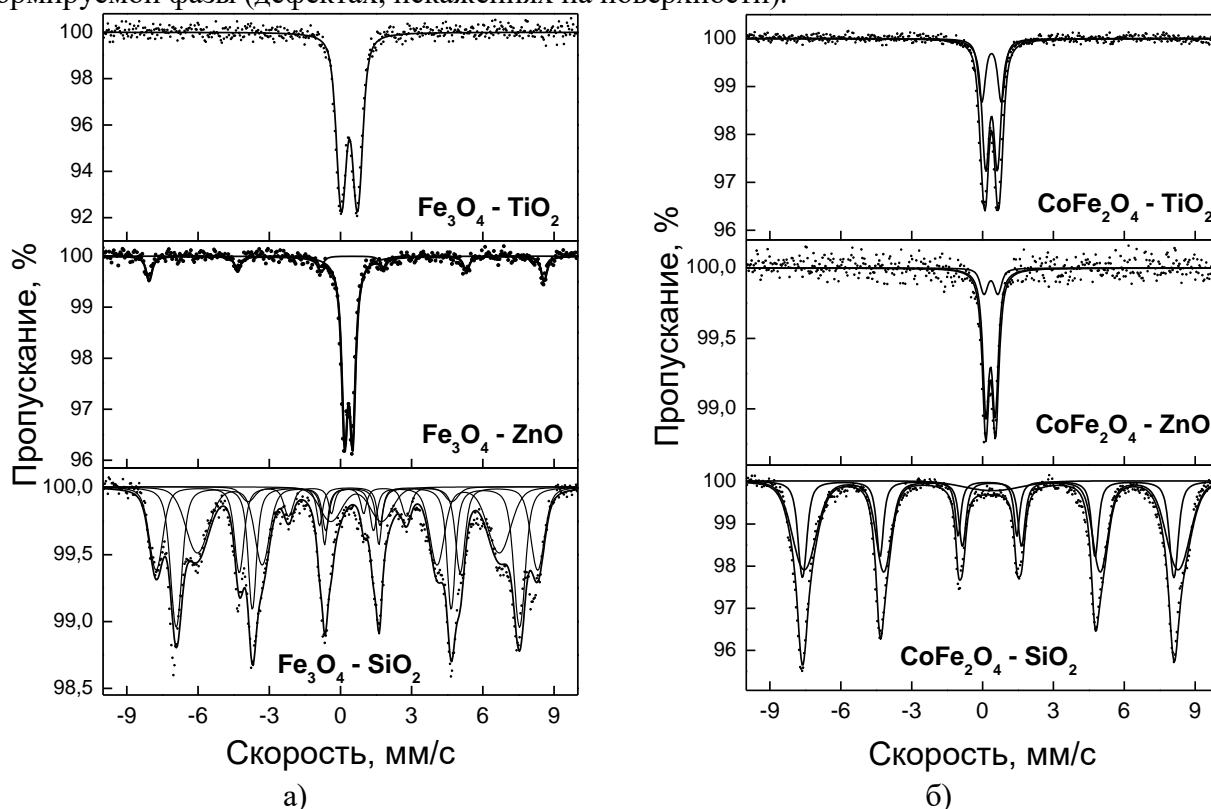


Рисунок 1 – ЯГР-спектры композиционных керамик, полученных в результате спекания порошков ферритов Fe_3O_4 (10 вес.%) (а) и CoFe_2O_4 (10 вес.%) (б) с порошками TiO_2 , ZnO и SiO_2

Компактирование порошков Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 с порошком ZnO также приводит к образованию, в основном, парамагнитной фазы феррита Zn – ZnFe_2O_4 ($\delta = 0,35$ мм/с) [2], которая демонстрирует немагнитные дублеты на соответствующих ЯГР-спектрах (рисунок 1). Тем не менее, в случае порошка Fe_3O_4 на ЯГР-спектре присутствует некоторое количество магнитно-расщепленного секстета, параметры которого соответствуют ферромагнитной при комнатной температуре фазе гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3].

Спекание порошков CoFe_2O_4 и SiO_2 не вносит значительных изменений в фазовый состав феррита Co , сохраняя соответствующую магнитную фазу, демонстрирующую два секстета на ЯГР-спектре (рисунок 1б, таблица 1).

Таблица 1 – Сверхтонкие параметры ЯГР-спектров композиционных керамик, полученных в результате спекания порошков ферритов Fe_3O_4 и $CoFe_2O_4$ с порошками TiO_2 , ZnO и SiO_2

Керамика	Подспектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	$\langle B_{\text{эфф}} \rangle$, Тл	A, %
$Fe_3O_4-TiO_2$	дублет D3+	$0,38 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$	–	100
Fe_3O_4-ZnO	дублет D3+	$0,35 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$	–	77
	секстет S3+	$0,37 \pm 0,02$	$-0,11 \pm 0,02$	$51,7 \pm 0,5$	23
$Fe_3O_4-SiO_2$	дублет D2+	$0,66 \pm 0,01$	$2,13 \pm 0,01$	–	7
	секстет S3+	$0,40 \pm 0,02$	$-0,08 \pm 0,02$	$44,9 \pm 0,5$	33
	секстет S3+	$0,36 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,02$	$39,5 \pm 0,5$	30
	секстет S3+	$0,33 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,02$	$49,9 \pm 0,5$	23
	секстет S3+	$0,35 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,03$	$26,6 \pm 0,5$	7
$CoFe_2O_4-TiO_2$	дублет D3+	$0,38 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	–	68
	дублет D3+	$0,38 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,01$	–	32
$CoFe_2O_4-ZnO$	дублет D3+	$0,34 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$	–	81
	дублет D3+	$0,35 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	–	19
$CoFe_2O_4-SiO_2$	синглет C3+	$0,42 \pm 0,01$	–	–	4
	секстет S3+	$0,22 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,02$	$48,8 \pm 0,5$	32
	секстет S3+	$0,38 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,02$	$49,2 \pm 0,5$	64

В противоположность этому, ЯГР-спектр керамики, полученной спеканием порошков Fe_3O_4 и SiO_2 , демонстрирует не менее пяти различных локальных конфигураций атомов Fe, т.е. содержит один немагнитный дублет, соответствующий фазе Fe^{2+} , и 4 магнитно-расщепленных секстета, соответствующих оксидам Fe^{3+} . Заметно различающиеся изомерные сдвиги выделенных подспектров (таблица 1) указывают на различия в локальных окружениях атомов Fe. В системе Fe-Si-O могут формироваться такие трехэлементные фазы, как фаялит $\alpha-Fe_2SiO_4$, оливин $\gamma-SiFe_2O_4$, а также перовскиты типа $FeSiO_3$ [4], получаемые вследствие приложения высокого давления. Первая из перечисленных фаз содержит ионы Fe^{2+} и может соответствовать обнаруженному дублету. Вторая, хоть и содержит ионы Fe^{3+} , однако является немагнитной и не может демонстрировать секстеты на ЯГР-спектре. Следовательно, формирование различных локальных конфигураций ионов Fe^{3+} , демонстрирующих магнитное упорядочение, вероятно, обусловлено одновременным формированием фазы $\alpha-Fe_2O_3$ и комплексных структур, получаемых в результате замещения в ней железа атомами Si.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что матрицы TiO_2 и ZnO в наибольшей степени вступают во взаимодействие с легирующими их ферритами Fe_3O_4 и $CoFe_2O_4$ при формировании композиционных керамик, что приводит к образованию устойчивых парамагнитных фаз ферритов Ti и Zn. Матрица SiO_2 в меньшей степени влияет на магнитные свойства легирующих ферритов, сохраняя их фазовый состав и магнитные свойства полностью ($CoFe_2O_4$) либо частично (Fe_3O_4).

- [1] S. Akimoto, T. Katsura, M. Yoshida, J. Geomagn. Geoelectr., 9, 165 (1957).
 [2] S.J. Stewart, S.J.A. Figueroa, M.B. Sturla, R.B. Scorzelli, F. Garcia, F.G. Requejo, Physica B 389, 155 (2007).
 [3] F. Bodker, S. Morup. Europhys. Letters. 52 (2), 217 (2000).
 [4] R.E. Cohen, I.I. Mazin, D.G. Isaak, Science 275, 654 (1997).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ TGS С ПЕРИОДИЧЕСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ РАЦЕМИЧЕСКОЙ ПРИМЕСИ D,L- α -АЛАНИНА

¹Толстихина А.Л., ¹Белугина Н.В., ¹Гайнутдинов Р.В., ¹Иванова Е.С., ¹Лашкова А.К.,
²Шут В.Н., ²Мозжаров С.Е., ³Кашевич И.Ф.*

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия,

²Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь,

³ВГУ имени П.М. Машерова, Витебск, Беларусь

* *kashevich@tut.by*

Одно из основных направлений получения и исследования новых функциональных сегнетоэлектрических материалов связано с целенаправленным созданием в них статических и динамических неоднородностей, которые формируются в результате технологических процессов и путем воздействия различных физических полей. Это определяется тем, что характер и природа неоднородностей (примесей и дефектов) в сегнетоэлектриках могут давать широкие возможности для изменения физических характеристик уже известных материалов, и способствовать получению новых материалов с уникальным набором свойств. Одной из проблем функционирования неоднородных сегнетоэлектриков является проблема старения доменной структуры, и, соответственно, снижение воспроизводимости их свойств.

Целью работы явилось исследование влияния процессов старения на доменную структуру и свойства сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (TGS) с периодическим послойным распределением рацемической примеси D,L- α -аланина (DLATGS-LATGS).

Путем периодического доращивания затравки кристалла TGS в растворах разного состава получены кристаллы послойно легированные примесью D,L- α - и L- α -аланина (DLATGS-LATGS) и однородные кристаллы DLATGS. Кристаллы были подвержены процессам старения как путем многочисленного термоциклирования с переходом через точку Кюри, так и естественному долговременному хранению при $T_{\text{комн}}$. Доменная структура кристаллов DLATGS-LATGS и DLATGS исследовалась оптическим методом нематических жидких кристаллов (НЖК) [1] и методами силовой атомной микроскопии (АСМ) [2].

Известно, что на отдельных гранях кристаллов DLATGS, при содержании рацемической примеси более 3 вес.% может самопроизвольно формироваться полосчатая доменная структура с антипараллельным направлением спонтанной поляризации в полосах. Это объясняется тем, что примеси L, α - и D, α -аланина стабилизируют спонтанную поляризацию в двух противоположных направлениях в силу избирательного вхождения этих примесей. Указанная полосчатая доменная структура монодоменных областей с противоположной ориентацией вектора спонтанной поляризации наблюдалась для выращенных кристаллов DLATGS. Граница раздела между двумя частями кристалла с различной поляризацией проходила перпендикулярно полярной оси (010). При более низких концентрациях примеси наблюдалась униполярная доменная структура, но с различным знаком коэффициента униполярности.

Избирательность вхождения примесей аланина позволяет формировать полосчатую доменную структуру при последовательном выращивании кристалла из растворов, содержащих рацемическую примесь аланина и L- α (или D- α) –аланина. Доменная структура

границы $\{110\}$ кристалла DLATGS–LATGS, полученная методом НЖК, представляла собой полосы с чередующимися монодоменными и полидоменными участками: полоса кристалла DLATGS была полидоменной в отличие от практически монодоменной полосы LATGS. На состаренных образцах DLATGS–LATGS какие-либо изменения доменной структуры методами оптической микроскопии не были обнаружены.

Более тонкая доменная структура состаренных кристаллов была выявлена с помощью атомной силовой микроскопии. Исследования доменной структуры DLATGS–LATGS методами АСМ проводились в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Для исследования использовалась электрическая модификация метода атомно-силовой микроскопии – микроскопия пьезоэлектрического отклика (МПО), в основе которой лежит регистрация локального пьезоотклика ($H\omega$) материала при приложении переменного электрического поля с помощью проводящего зонда [2].

Метод МПО позволил более детально исследовать доменную структуру и получить контрастные изображения доменов разного знака на полярной поверхности того же образца. На рисунке 1а приведено панорамное изображение, составленное из 90 сканов, на котором можно проследить изменение доменной структуры при нарастании кристалла. Видны две разнополярные полосы DLATGS и LATGS, параллельные естественной грани (фронт роста), шириной ~ 250 мкм. Полоса DLATGS представлена полидоменной структурой с клиновидными и игольчатыми доменами с шириной от 500 до 20000 нм.

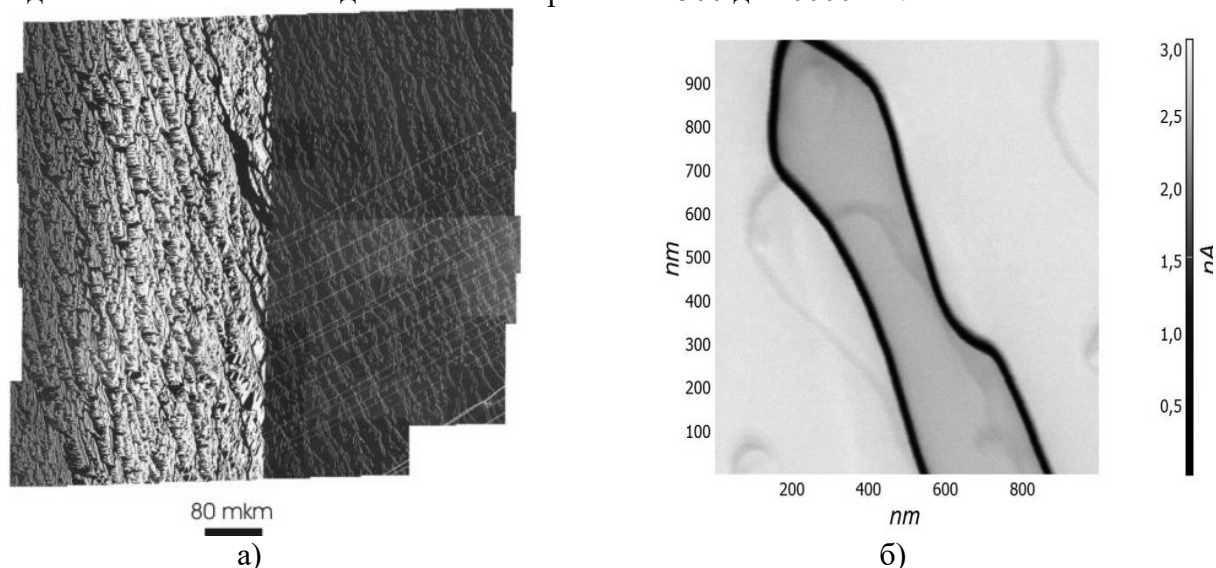


Рисунок 1. Панорамное изображение доменной структуры полосчатых кристаллов (25%)DLATGS–(25%)LATGS. Слева полоса DLATGS, справа – LATGS. Пирамида роста $\{110\}$. Ширина полос, параллельных естественной грани (фронт роста), составляет ~ 250 мкм (а); форма отдельного сегнетоэлектрического домена (амплитудный контраст). Размер области сканирования 70×70 мкм² (а-в), 900×1000 нм² (б). Микроскопия пьезоотклика.

Видно, что полоса LATGS практически монодоменная, пронизана ветвящимися доменами противоположной компоненты, которые не просматриваются на оптическом уровне. Ширина доменов около 600 нм. Положительные домены образуют ветвистые структуры с углами между осью c и направлением преимущественной ориентации стенок доменов в 20° . Характер доменов в обеих полосах (большая изрезанность стенок, широкий диапазон колебаний размеров доменов и ориентации стенок) говорит о высокой степени дефектности и сильных механических напряжениях, действующих на доменообразование.

При большом увеличении на МПО-изображении (амплитудный контраст) видно, что сложные доменные конфигурация в полосах DLATGS образуются из обычных линзовидных доменов микро- и наноразмеров (рисунок 1 б) обратной компоненты и связаны, по-видимому, с процессами старения доменной структуры.

Были исследованы диэлектрические и переполяризационные свойства кристаллов DLATGS, выращенных из растворов с различной концентрацией примеси (3, 7 и 25 вес.% в растворе). Полученные данные (рисунок 2) показали, что значения ϵ_{max} и $\text{tg}\delta$ в точке Кюри высоколегированных кристаллов DLATGS уменьшаются более чем на два порядка по сравнению с аналогичными характеристиками номинально чистых кристаллов TGS. Температура Кюри T_c смещается приблизительно на 1°C в сторону высоких температур.

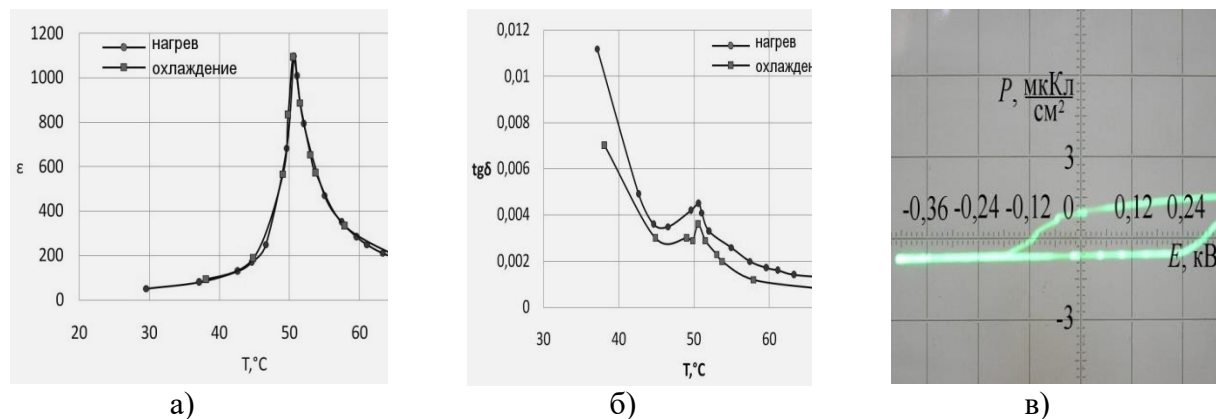


Рисунок 2. Температурная зависимость ϵ (а) и $\text{tg}\delta$ (б), диэлектрическая петля гистерезиса (в) для высоколегированного состаренного образца DLATGS.

Отличительной особенностью исследованных состаренных образцов было отсутствие температурного гистерезиса в режимах нагревания и охлаждения (рисунок 1а), характерного для нелегированных кристаллов. Это свидетельствует о жестко закрепленной (пиннинге) доменной структуре. Как показали измерения петли гистерезиса, образцы обладали высоким внутренним смещающим полем ($E_{\text{см}} \sim 300 \text{ В/мм}$) с коэффициентом униполярности доменной структуры около 100% (см. рисунок 2 в). Кроме того, значительное снижение значений реверсируемой спонтанной поляризации для высоколегированных кристаллов DLATGS свидетельствует о сегнетожестком состоянии образцов.

В целом, анализ полученных данных позволяет утверждать, что поведение реальной доменной структуры, определяло диэлектрические и переполяризационные свойства исследованных кристаллов DLATGS. Можно отметить, что временная релаксация доменной структуры и влияние внешних факторов на ее конфигурацию и подвижность доменных стенок не позволяют в полной мере практически использовать кристаллы TGS из-за нестабильности их свойств. Полученные результаты по исследованию свойств высоколегированных DLATGS показывают возможность их использования при создании активных элементов различных датчиков и сенсоров на сегнетоэлектриках.

[1] Маскаева Л.Н, Марков В.Ф., Мухамедзянов Х.Н. Материалы современной электроники. Из-во Уральского университета, Екатеринбург, (2014). 275 стр.

[2]. Донцова, Л.И., Тихомирова, Н.А., Булатова, Л.Г., Корина, Р.В. Кристаллография,- 1988.- Т. 33, Вып. 2, С. 450-45.

[3]. Gaynutdinov, R.V., Belugina, N.V., Tolstikhina, A.L., Lysova, O.A. Ferroelectrics, 2008, V. 368 (1), pp. 42-48.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.2$) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТОТАХ

Клепикова А.С.*, Неверов В.Н., Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Кузнецов Е.А., Пахомов Я.А.

ИФМ УрО РАН, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

* *klepikova@imp.uran.ru*

Выполнены исследования диэлектрической проницаемости образца $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$ при частотах до 38 ГГц, определены значения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости.

Измерения при частотах 0-3000 Гц проводились с помощью синхронного цифрового усилителя. На рисунке 1 показана зависимость действительной части диэлектрической проницаемости исследованного образца при различных температурах. Наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости с уменьшением температуры, что, в большинстве случаев, наблюдается у твердых неполярных диэлектриков, поскольку при этом происходит ослабление упругих связей между ионами диэлектрика, что облегчает их смещение, а, следовательно, ведет к увеличению ионной поляризации вещества.

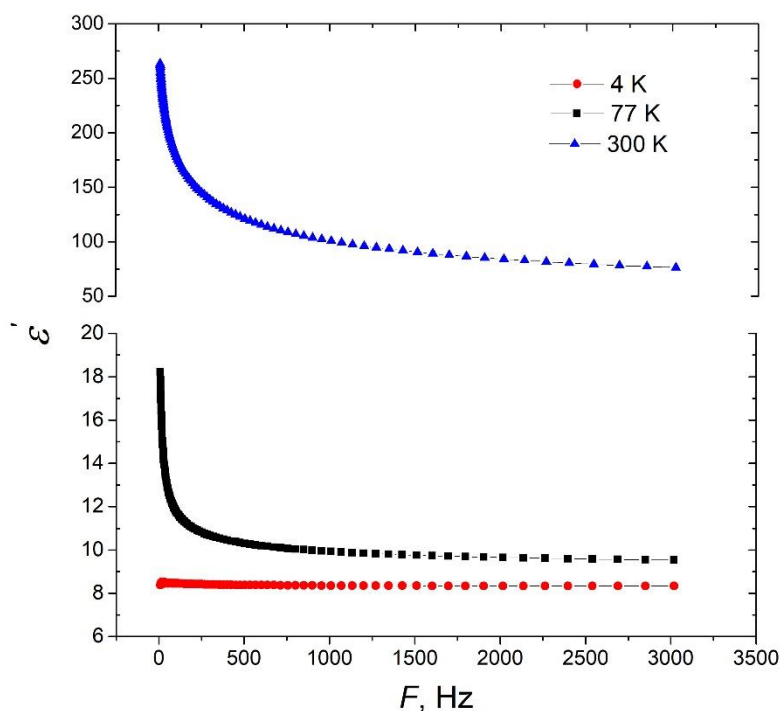


Рисунок 1. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$

По методике, описанной в [1,2] выполнены микроволновые исследования в частотном интервале от 12 до 38 ГГц при комнатной температуре. В таблице 1 приведены средние по частотному диапазону значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости исследованного образца в трех частотных диапазонах.

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$

Интервал частот	ε'	ε''
12 – 17 ГГц	2.62	0.05
17 – 26 ГГц	2.62	0.08
26 – 38 ГГц	3.9	0.09

Исследованный образец в интервале частот 12 – 17 ГГц имеет высокое значение коэффициента отражения ~ 0.8 . В интервале частот 17 – 16 ГГц наблюдается небольшое снижение коэффициента отражения с увеличением частоты, а в интервале 26 – 38 ГГц присутствует резкое уменьшение коэффициента отражения до значений 0.2 – 0.25 на частоте 38 ГГц. Оценки показывают, что это снижение обусловлено приближением к выполнению условия “неотражающей” четвертьволновой пластины, толщина которой равна четверти длины волны в волноводе. Такие свойства керамического материала могут найти практическое применение для разработки фильтров и неотражающих окон в волноводном тракте.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-32-00008 и № 17-02-00029. В рамках проекта № 18-32-00008 проведены исследования при частотах 0-3000 Гц, а в рамках проекта № 17-02-00029 в интервале частот 12 – 17 ГГц.

[1] Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Рябков Ю.И., Секушин Н.А. Радиотехника и электроника 59, № 4, 346 (2014).

[2] Rinkevich A.B., Romashev L.N., Ustinov V.V., Kuznetsov E.A. JMMM 254-255, 603 (2003).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ СЕЛЕНА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО В КРЕМНИЙ, ПРИ НАНОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ОТЖИГЕ

¹Комаров Ф.Ф.*, ²Зяц Г.М., ¹Комаров А.Ф., ³Ивлев Г.Д., ¹Нечаев Н.С., ¹Мискевич С.А.

¹НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ
²Институт математики НАН Беларуси
³Белорусский государственный университет

*komarovF@bsu.by

К пересыщенному халькогенами (Se, S, Te) кремнию в последнее время проявляется большой интерес в связи с особенностями оптоэлектронных свойств при высокой концентрации атомов халькогенов, обеспечивающих формирование промежуточной подзоны внутри запрещенной зоны матрицы, что привлекательно в плане практического применения этого материала в солнечной энергетике и детектирования ИК-излучения. Высокий коэффициент поглощения и повышенная фоточувствительность в ИК-диапазоне открывает кремниевой оптоэлектронике новые сектора рынка электронных изделий, включая телекоммуникационные и средства безопасности [1].

Целью настоящей работы было создание модели, описывающей процесс формирования слоя кремния, пересыщенного селеном, при наносекундном лазерном воздействии – отжиге ионно-имплантированных слоев ($\text{Si} \leftarrow \text{Se}^+$).

Модель базируется на численном решении диффузионных уравнений распределения примеси в процессе плавления и последующей кристаллизации кремниевой мишени. В ней учитывается фактор сегрегации примеси, приводящий к нарушению непрерывности распределения концентрации частиц на границе раздела фаз и оттеснению примеси фронтом кристаллизации к поверхности.

Математическое описание процесса диффузии примеси основано на использовании второго закона Фика. Уравнения диффузии примеси в жидкой (L) и твердой (S) фазах кремния представлены в следующем виде:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2}, \quad 0 < x < x_{front}(t), \quad (1a)$$

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2}, \quad x_{front}(t) < x < l, \quad (1б)$$

с граничными условиями:

$$D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad C_S \Big|_{x=l} = 0, \quad (2)$$

(при этом значение правой границы l необходимо выбирать достаточно большим, чтобы второе условие в (2) было справедливым)

и начальными условиями:

$$C_0 = C_{impl}(x), \quad 0 \leq x \leq l. \quad (3)$$

На подвижной границе раздела фаз $x = x_{front}(t)$ зададим условие непрерывности потока примеси и условие соответствия концентраций:

$$D_L \left. \frac{\partial C_L}{\partial x} \right|_{x=x_{front}(t)} = D_S \left. \frac{\partial C_S}{\partial x} \right|_{x=x_{front}(t)}, \quad C_S|_{x=x_{front}(t)} = k_{segr} C_L|_{x=x_{front}(t)}. \quad (4)$$

В системе уравнений (1) – (4) C_L , C_S – концентрации примеси, D_L , D_S – коэффициенты диффузии примеси в жидкой и твердой фазах кремниевой подложки соответственно, t – время, x – пространственная координата, $C_{impl}(x)$ – начальный имплантационный профиль примеси, k_{segr} – коэффициент сегрегации примеси, $x = x_{front}(t)$ – фронт кристаллизации (временная зависимость координаты границы раздела твердой и жидкой фаз кремния).

В представленной модели диффузия примеси моделируется в жидкой и в твердой фазах. На каждой стадии процесса кристаллизации отношение концентраций в твердой и жидкой фазах на границе раздела фаз определяется значением k_{segr} . Примесь, не встроившаяся в решетку, накапливается на границе раздела фаз и диффундирует в оставшийся слой расплава по закону, определяемому уравнением диффузии (1а), а диффузия примеси вглубь кристалла от границы раздела фаз происходит по закону, определяемому уравнением диффузии (1б).

Решение задачи (1)–(4) осуществляется численно конечно-разностным методом, согласно которому дифференциальные уравнения заменяются дискретными аналогами, полученными на разностной сетке [2]. Решение построенной системы линейных алгебраических уравнений находится методом прогонки [2].

Для расчетов выбраны следующие значения параметров: $l = 0.9 \cdot 10^{-4}$ см, $D_L = 2.4 \cdot 10^{-4}$ см²/с, $D_S = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $k_{segr} = 0.15$, $v_{kr} = 1.9$ м/с (v_{kr} – скорость движения фронта кристаллизации). Скорость кристаллизации легко оценить, зная толщину расплавленной области и время ее существования τ_p^{\max} . Типичные значения скорости движения фронта кристалл – расплав в Si в процессе действия импульса составляют 10 м/с (фронт движется в глубь образца) и 1 – 2 м/с при последующем затвердевании (фронт движется к поверхности) для температуры подложки 300 К. Коэффициент диффузии селена в жидкой фазе задается постоянной величиной, приведенной в [3], а коэффициент диффузии в кристаллической фазе в данной модели задается средней (подгоночной к эксперименту) величиной. Величина коэффициента сегрегации определялась при моделировании из требования наилучшего соответствия решения экспериментальному профилю. В качестве $C_{impl}(x)$ взят экспериментальный начальный имплантационный профиль для селена. Для описания фронта кристаллизации $x_{front}(t)$ используются результаты, полученные в работе [4]. Расчет концентрационного профиля продолжается до тех пор, пока граница раздела не достигнет положения 10 нм от поверхности. Предполагается, что примесь, оставшаяся в этом слое, выходит на поверхность, и на этом расчет прекращается.

На рисунке 1 представлены результаты расчетов перераспределения имплантированного селена в кремнии ($E = 125$ кэВ, $D = 1 \times 10^{16}$ см⁻²) в процессе лазерного отжига ($W = 2.5$ Дж/см², $\tau = 70$ нс). Отражена динамика распределения примеси в зависимости от движения фронта кристаллизации. К концу действия лазерного импульса плавление заканчивается и наблюдается уширение профиля распределения селена (рис. 1а). Далее, на начальной стадии отвердевания (рис. 1б) начинается оттеснение селена фронтом кристаллизации к поверхности. Процесс сегрегации развивается по мере движения межфазной границы к поверхности (рис. 1в). На конечной стадии процесса (рис. 1г) на поверхности возникает концентрационный пик

селена (в приповерхностном слое толщиной, примерно, 20 нм). Результирующее расчетное распределение селена достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными.

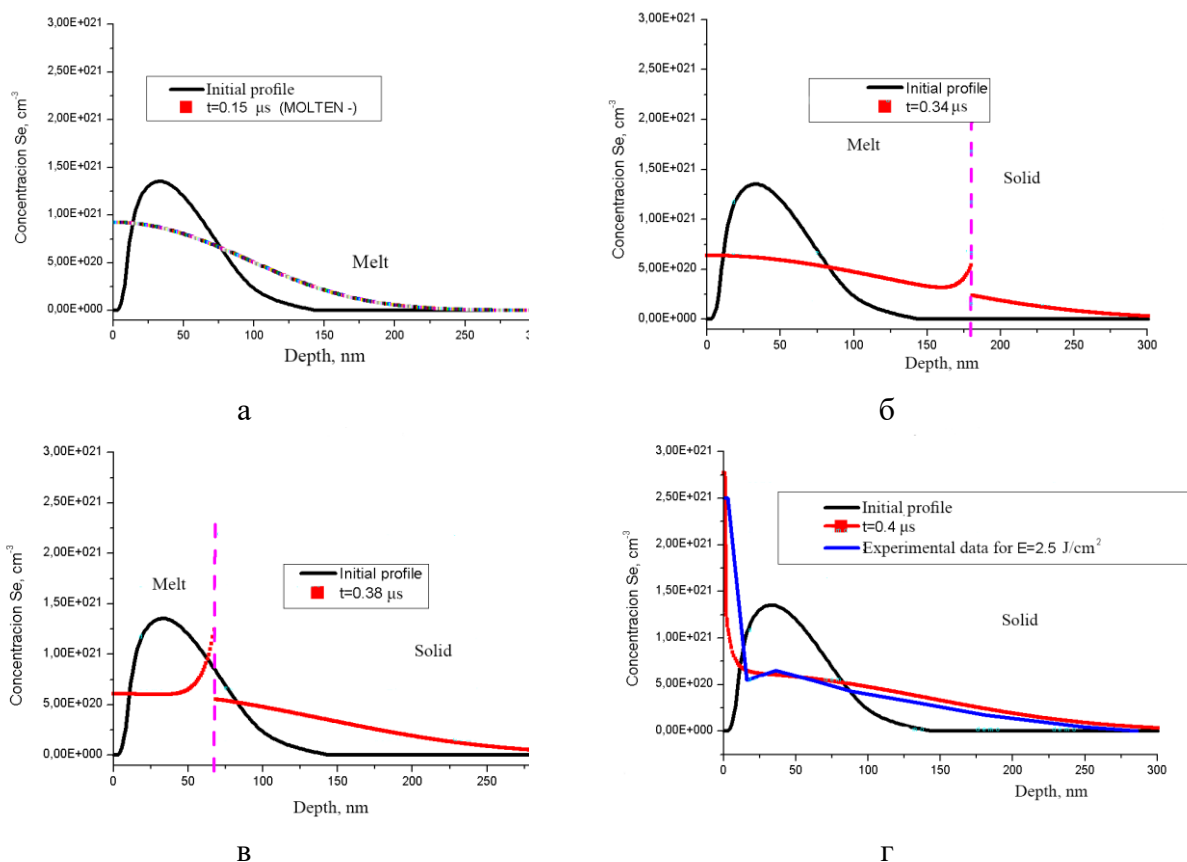


Рисунок 1. Динамика перераспределения имплантированного селена в кремнии в процессе лазерного отжига ($W= 2.5 \text{ Дж/см}^2$, $\tau=70 \text{ нс}$).

Таким образом, разработана физико-математическая модель и программное обеспечение, позволяющие провести расчет распределения ионно-имплантированной примеси в кремнии при лазерном отжиге в наносекундном диапазоне длительностей воздействующего импульса с учетом стадии плавления и кристаллизации модифицированного ионами слоя в кремнии. Хорошее соответствие расчетных с экспериментальными профилями распределения селена в кремнии после лазерного отжига позволило определить коэффициент диффузии селена в твердой фазе при затвердевании (фронт кристаллизации движется к поверхности). В дальнейшем предполагается ввести функциональную зависимость коэффициентов диффузии примеси, как в жидкой фазе, так и в твердой от температуры отжигаемой области полупроводника, которая определяется из уравнения теплопроводности [4].

Список литературы

- [1] E. Garcia-Hemme et al. Appl. Phys. Lett. 103, 032101 (2013).
- [2] А.А. Самарский. Теория разностных схем. Наука, М. (1989).
- [3] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. Наука, М. (1982). 208 с.
- [4] В.А. Пилипович, В.Л.Малевич, Г.Д.Ивлев, В.В. Жидков. ИФЖ. 48, 306 (1985).

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ

Корабельников Д.В.*, Журавлев Ю.Н.

Кемеровский государственный университет, 650000, Россия, Кемерово, ул. Красная, 6

**dkorabelnikov@yandex.ru*

В природе встречается более сотни минералов сульфатов, в том числе ангидрит (CaSO_4), целестин (SrSO_4), барит (BaSO_4) и англезит (PbSO_4). Сульфаты металлов MSO_4 (M: Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb) находят широкое и разнообразное применение в различных областях промышленности. Сульфат магния применяется как добавка для устройства дорожных и аэродромных оснований и покрытий. Кристаллы сульфата кальция, легированные марганцем или диспрозием, применяются как термолюминесцентный материал [1]. Сульфат бария используется в электрохимической промышленности при изготовлении аккумуляторов, а также в качестве рентгеноконтрастных и каталитических материалов. Целестин может быть использован в качестве добавок в пиротехнике и керамике, а также может использоваться в качестве твердых смазочных материалов. Сульфаты стронция, бария и свинца являются привлекательными нелинейными оптическими материалами [2]. Сульфат свинца имеет широкую область применений в свинцово-кислотных батареях и как компонент пигментов. Он широко используется в сцинтилляционном материале, материале электродов для батарей [3]. Сульфат цинка применяется в производстве минеральных красок, а также в аккумуляторах и химических источниках энергии. Сульфаты являются минеральными компонентами угля. Кроме того, сульфаты имеют отношение к планетарным наукам, поскольку сульфат магния был обнаружен в сульфатных отложениях на Марсе.

Отдельные исследования структуры сульфатов проводились, в то время как закономерности изменения в рядах не изучены. Экспериментальные измерения ширины запрещенной зоны были проведены для сульфатов бария, кальция и свинца [4-6], однако, нет интерпретации её катионной зависимости. Насколько известно, *ab initio* расчеты электронных свойств для сульфатов бария и цинка не докладывались. Таким образом, систематически из первых принципов свойства сульфатов изучены недостаточно, хотя первопринципные расчеты могут стать мощным дополнением к экспериментальным методам. Целью настоящей работы являлось систематическое *ab initio* исследование структуры и электронных свойств сульфатов металлов, чтобы установить тенденции их изменений. В настоящей работе расчёты полной энергии, геометрии и электронной структуры выполнены с помощью программы CRYSTAL [7].

Прежде всего была выполнена оптимизация геометрии рассматриваемых сульфатов. Значения объёмов вычисленные с учетом дисперсионных vdW взаимодействий отличаются от экспериментальных менее чем на 2.5 %. Обнаружено, что существует линейная зависимость между объемом элементарной ячейки V и катионным радиусом R_M в виде $V=a+b \cdot R_M$ [8]. Корреляция составляет 96.0 % и соответствующие параметры $a=185.28 \text{ \AA}^3$, $b=120.10 \text{ \AA}^2$. Также линейную зависимость можно установить для рассчитанных металл-кислородных расстояний в виде $R_{M-O}=a+b \cdot R_M$ ($a=1.241 \text{ \AA}$, $b=1.267$), где корреляция составляет 97.7 % [8]. Таким образом, объемы и металл-кислородные расстояния почти линейно увеличиваются с увеличением катионного радиуса.

Также были вычислены ширины запрещенных зон E_g , которые представляют собой энергетические щели между верхними занятыми (v) и нижними незанятыми (c) электронными состояниями сульфатов (Рис. 1).

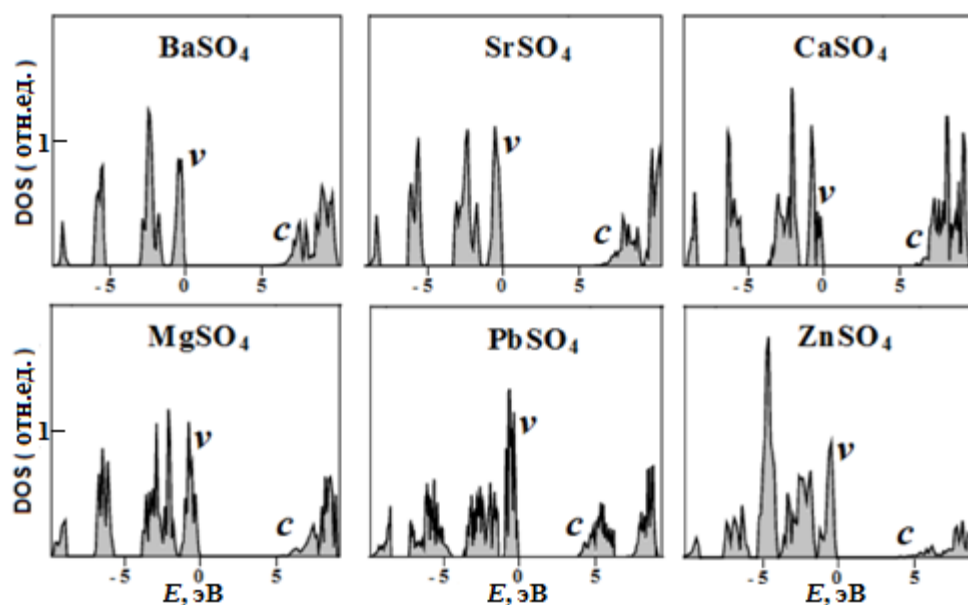


Рисунок 1. Плотности электронных состояний (DOS) сульфатов [8]

Вычисленные катионные заряды q_M почти линейно уменьшаются с увеличением электроотрицательности катиона χ_M как $2.717 - 0.922 \cdot \chi_M$ (корреляция составляет 97.3 %). В то же время, выявлено что ширины запрещенных зон E_g сульфатов также линейно (корреляция составляет 98.7 %) уменьшаются с увеличением электроотрицательности χ_M как $E_g = 9.321 - 3.358 \cdot \chi_M$ [8]. Таким образом, максимальные катионные заряды и величины запрещенных зон соответствуют сульфатам бария и стронция. Вычисленная ширина запрещенной зоны сульфата свинца 3.93 эВ сравнительно мала и хорошо согласуется с теоретической GW шириной запрещенной зоны 4.13 эВ [9] и экспериментальной 4.2 эВ [6]. Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны для барита и ангидрита составляют 7.6 и 5.0 эВ, соответственно [4, 5]. Более того, были вычислены электростатические энергии взаимодействия между катионами и сульфат анионами $E_{M-S} = q_M^2/R_{M-S}$, где R_{M-S} - средние расстояния между соседними катионами и серой. Установлено, что ширины запрещенных зон сульфатов E_g коррелируют с энергиями E_{M-S} .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках контракта № 15.3487.2017/ПЧ

- [1] S. Bahl, S.P. Lochab, P. Kumar. Rad. Phys. Chem. 119, 136 (2016)
- [2] A. Kaminskii, L. Bohaty, P. Becker, H. Rhee, H.J. Eichler, O. Lux, V. Koltashev. Appl. Phys. B 105, 363 (2011)
- [3] Z. Yan, X. Hu. Mater. Chem. Phys. 77, 402 (2003)
- [4] A. M. Amiryanyan, A. M. Gurvich, R. V. Katomina, I. Yu. Petrova, N. P. Soshchin, M. I. Tombak. J. Appl. Spectrosc. 27, 1159 (1978)
- [5] N. Nagabhushana, G. Nagaraju, B.M. Nagabhushana, C. Shivakumara, R.P. Chakradhar. Phil. Mag. Lett. 90, 289 (2010)
- [6] H. J. Beaven. J. Phys. D: Appl. Phys. 21, 181 (1988)
- [7] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison. CRYSTAL09 User's Manual. Torino (2010). 258 P.
- [8] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. J. Phys. Chem. Solid. 119, 114 (2018)
- [9] A.B. Munoz-Garcia, A. Massaro, M. Pavone. Chem. Sci. 7, 4197 (2016)

ОСОБЕННОСТИ ПАРАМАГНЕТИЗМА СПЕЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ ПОРОШКОВ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

¹Леончик С.В., ²Долматов В.Ю., ³Олешкевич А.Н.*,
³Нгуен Т.Т. Бинь, ³Лапчук Т.М., ³Лапчук Н.М.

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
220072, ул. П. Бровки, 19, г. Минск, Беларусь
²ФГУП «СКТБ «Технолог», 192076, пр. Советский, 33-а, г. Санкт-Петербург, Россия
³Белорусский государственный университет,
220030, пр. Независимости, 4, г. Минск, Беларусь

**oleshkevich@bsu.by*

Структура углеродных материалов может значительно меняться в зависимости от условий ее модификации, что дает возможность получать желаемые физические характеристики материалов. Информация о влиянии различных методов обработки углеродных материалов на их термические, электрические, механические и другие свойства важна для целенаправленного создания образцов с заданными функциональными параметрами. В частности углеродные материалы являются перспективными «строительными блоками» для создания устройств в наноэлектронике, нанофотонике и высокочувствительных сенсоров с улучшенными физическими характеристиками [1]. Наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) относятся к классу наноматериалов, модификация и применение которых вызывают интерес многих ученых и технологов. Проводятся работы по спеканию ДНА под воздействием высоких давлений и температур, приводящему к созданию нового типа композиционных материалов [2].

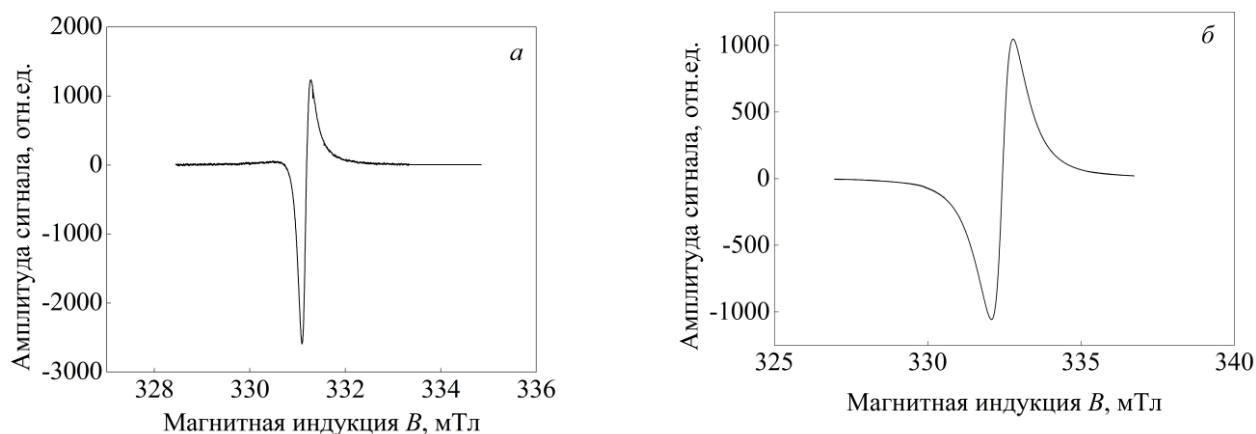
Цель работы - установление методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) особенностей структурных изменений спеченных при различных давлениях и температурах порошков ДНА. Дополнительно использовалась рентгеновская дифракция (РД).

Исследовались композиционные углеродсодержащие материалы, полученные спеканием наноалмазных порошков. Спекание образцов осуществлялось в вакууме 10^{-2} – 10^{-3} мм рт. ст при следующих режимах термобарической обработки: а) при давлении $P = 8$ ГПа и температуре 1800 °С за время 20 с; б) при $P = 5$ ГПа и $T = 1573$ °С за 60 с.

Регистрация спектров ЭПР проводилась на спектрометре «RadioPan SE/X-2543» с резонатором H_{102} в X-диапазоне. Поляризуемое магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц и амплитудой 0,01 мТл. Максимальная мощность клистрона – 200 мВт. Режимы регистрации спектров ЭПР определялись известными требованиями неискаженной регистрации первой производной сигнала резонансного поглощения по магнитной индукции [3]. Для контроля добротности резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке H_{102} -резонатора. Структура и фазовый состав образцов изучался с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре Ultima IV Rigaku с использованием излучения меди (длина волны $\lambda = 0,154178$ нм) в геометрии параллельных пучков с использованием высокоскоростного детектора (D/tech детектор).

В исследованных образцах порошков ДНА до спекания наблюдался симметричный сигнал ЭПР, ширина линии которого для различных образцов меняется в пределах 6,8 – 9,4 Гс, величина g - фактора изменяется от $2,0027 \pm 0,00005$ до 2,0042. Спектр ЭПР симметричен и изотропен, имеет лоренцеподобную форму. После спекания порошков ДНА, форма линии и

параметры спектров ЭПР, как видно из рисунка 1, отличались в зависимости от условий спекания.



а – при $P = 8$ ГПа и $T = 1800$ °С за 20 с, ширина линии 0,18 мТл, g -фактор = 1,99871;
б – при $P = 5$ ГПа и $T = 1573$ °С за 60 с, ширина линии 0,72 мТл, g -фактор = 2,00232

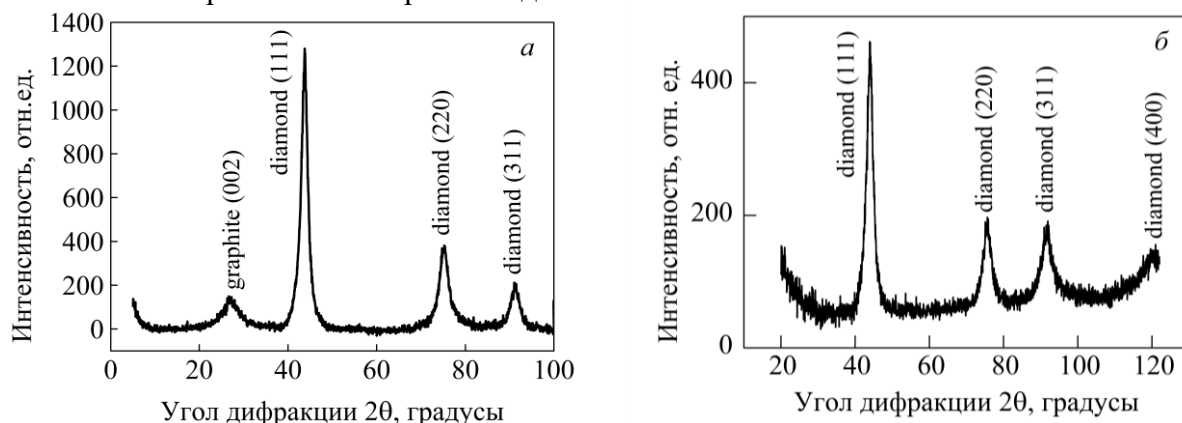
Рисунок 1. Спектры ЭПР порошков ДНА20, спеченных в вакууме 10^{-2} – 10^{-3} мм рт. ст.

Спекание при условии $P = 8$ ГПа и $T = 1800$ °С и времени спекания 20 с приводит к радикальному изменению формы линии и параметров спектра ЭПР. Наблюдается трансформация спектра в асимметричную линию Дайсона (параметр асимметрии - как отношение амплитуды низкополевого экстремума к амплитуде высокополевого экстремума составляет 2,08), а ширина линии и g -фактор значительно уменьшаются и становятся равными $(0,19-0,14) \pm 0,005$ мТл и $(1,99988$ до $2,00050) \pm 0,00005$, что свидетельствует об образовании в данных образцах проводящей в СВЧ диапазоне структуры. Именно, форма линии Дайсона характерна для спектров ЭПР пиролитического графита и тонких металлических пленок [3, 4]. В то время как в спеченных при давлении $P = 5$ ГПа и $T = 1573$ °С за 60 с порошках ДНА регистрировались почти симметричные линии ЭПР (параметр асимметрии - 1,04), ширина и g - фактор которых для различных образцов меняется в пределах $(0,84-0,68) \pm 0.005$ мТл и $(2,00248-2,00170) \pm 0,00005$, соответственно. Эти изменения параметров спектров ЭПР могут быть обусловлены присутствием несгораемой примеси в порошках ДНА. Таким образом, разные условия спекания позволяют получить разные конечные продукты таблеток, спеченных из порошков ДНА.

На рентгенограмме исходного образца отчетливо проявляются дифракционные рефлексы, соответствующие отражениям от кристаллографических плоскостей (111), (220) и (311) алмазной фазы. На основе положения и ширины дифракционных рефлексов был определен параметр решетки фазы алмаза, а также оценен средний размер кристаллитов исследуемых образцов в соответствующем кристаллографическом направлении. В качестве размера кристаллитов использовался средний размер ОКР рентгеновского излучения. Для сравнения влияния условий спекания ДНА на рисунке 2 приведены рентгенограммы, полученные для разных режимов термобарической обработки порошков.

Спекание порошков ДНА при давлении $P = 8$ ГПа и температуре $T = 1800$ °С в течение 20 с способствует образованию графитовой фазы, о чем свидетельствует появление широкого дифракционного рефлекса при угле дифракции $2\theta \approx 27$ градусов (рисунок 2а). В пиролитическом графите дифракционный рефлекс, соответствующий линии (002) находится в положении $2\theta = 26$ градусов. Следовательно, графитовая фаза спеченных таблеток при этих условиях находится в сжатом состоянии. При этом следует отметить, что ни параметр решетки

алмазной фазы ($0,3569 \pm 0,0004$ нм), ни средний размер кристаллитов ($4,5 \pm 0,1$ нм) не изменяются по сравнению с порошком до спекания.



a – при $P = 8$ ГПа и $T = 1800$ °С за 20 с, *б* – при $P = 5$ ГПа и $T = 1573$ °С за 60 с
Рисунок 2 – Рентгенограммы спекенных порошков ДНА в вакууме 10^{-2} – 10^{-3} мм рт.ст.

Спекание порошков ДНА при пониженных параметрах термобарической обработки (давление $P = 5$ ГПа и температура $T = 1573$ °С в течение 60 с) (рисунок 2б) не приводит к их существенной графитизации, но сопровождается снижением параметра решетки алмазной фазы ($0,3557 \pm 0,0004$ нм), что обусловлено возникновением сжимающих напряжений в кристаллической решетке алмаза. Уровень этих напряжений повышается, когда давление и температура спекания возрастают, приводя при этом к частичной графитизации алмаза и, как следствие, релаксации внутренних напряжений, о чем свидетельствует восстановление величины параметра решетки, зафиксированного до спекания.

В результате выполненной работы можно сделать следующие выводы. Методами ЭПР и РД установлено, что в зависимости от условий термобарической обработки порошков ДНА можно получить разные по фазовому составу и парамагнитным свойствам образцы спекенных таблеток, что важно при получении новых композиционных материалов на основе детонационных наноалмазов. Установлено, что режим спекания при более высоких температуре и давлении ($T = 1800$ °С и $P = 8$ ГПа за время 20 с) приводит к образованию проводящей в СВЧ диапазоне структуры в спекенных образцах ДНА. Это следует из трансформации симметричной линии ЭПР для исходных образцов в асимметричную, типа Дайсона, форму сигнала ЭПР после их спекания. Показано, что метод ЭПР может быть использован для диагностики структурной модификации композиционных материалов, полученных в результате спекания порошкообразных образцов ДНА.

- [1] А.С. Фиалков Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. Аспект Пресс, М. (1997). 718 с.
- [2] С.В. Дигонский Газофазные процессы синтеза и спекания тугоплавких веществ (карбид кремния, пирографит, алмаз, кубический нитрид бора). ГЕОС, М. (2013). 93 с.
- [3] Ч. Пул. Техника ЭПР-спектроскопии. Мир, М. (1970). 560 с.
- [4] И.Г. Замалева, А.Р. Кессель, Г.Б. Тетельбаум, Э.Г. Харахашьян Физика металлов и металловедение 34, 16 (1972).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ CuO – C₆₀, ПОЛУЧЕННЫХ ПО КЕРАМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Калинин Ю.Е., Каширин М.А., Макагонов В.А.*, Панков С.Ю.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
Россия, 394026, г. Воронеж, Московский пр. 14

*vlad_makagonov@mail.ru

Образцы объемных композитов CuO - C₆₀ были получены по керамической технологии методом горячего одностороннего прессования на воздухе при давлении 500 МПа и температуре 375 °С в течение 15 минут. В качестве исходного компонента для получения матрицы композитов CuO - C₆₀ использовался наноразмерный порошок оксида меди CuO со средним размером частиц 50 – 100 нм, полученный методом электрического взрыва медного проводника в атмосфере кислорода (ООО «Передовые порошковые технологии» г. Томск). Активным наполнителем служил порошок фуллеренов C₆₀.

Фазовый состав полученных композитов был изучен методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D2 Phaser. Обработка результатов осуществлялась программными средствами Bruker DIFFRAC EVA 3.0 с применением базы данных ICDD PDF 2012 и TOPAS 4.2. Анализ фазового состава полученных образцов показал, что оксидная матрица всех полученных композитов содержит: 23,8 % масс. Cu₂O, и 75,3 % масс. CuO и 0,9 % масс. Cu. Рефлексы, связанные с наличием фуллерита обнаружить не удалось.

Для установления влияния углеродного наполнителя C₆₀ на электрофизические свойства полученных композитов были измерены зависимости удельного электрического сопротивления ρ и термоэдс S от концентрации электропроводящей фазы X при комнатной температуре. Для оценки перспективности применения исследованных материалов в качестве термоэлектрических также были рассчитаны значения фактора термоэлектрической мощности P (рисунок 1б).

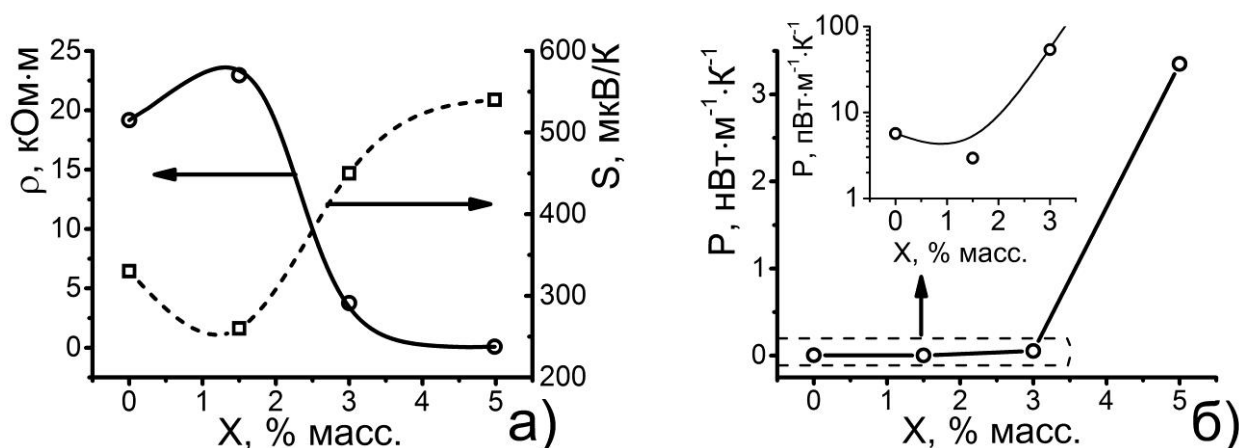


Рисунок 1. Зависимости удельного электрического сопротивления ρ и термоэдс S (а) и фактора термоэлектрической мощности P (б) от содержания углеродного наполнителя для композитов CuO - C₆₀

Зависимость удельного электросопротивления полученных композитов от содержания углеродного наполнителя имеет типичный S-образный вид, характерный для

перколяционных систем: значения электросопротивления уменьшаются с увеличением содержания углеродного наполнителя с 19 кОм·м для образцов керамики CuO без наполнителя до 87,05 Ом·м для состава, содержащего 5 масс. % C₆₀, т.е. на два порядка величины. Значение концентрации C₆₀, соответствующее порогу протекания композитов CuO - C₆₀, определенное как середина участка наиболее сильного изменения $\rho(X)$ составило 2,4 % масс. C₆₀.

В области низких концентраций C₆₀ (при X < 1,5 масс. %) имеется небольшой рост ρ для композитов CuO - C₆₀ относительно ρ для чистого CuO, что ранее не наблюдалось в композитах оксид меди – углеродный наполнитель [1], где в качестве наполнителя выступали углеродные нановолокна. Причину такой особенности электрических свойств композитов CuO - C₆₀ можно установить из анализа коэффициента термоэдс, являющегося значительно более чувствительным к изменениям в энергетическом спектре носителей заряда параметром полупроводниковых материалов.

Измерение зависимости термоэдс S от содержания углеродного наполнителя (рисунок 1а) показало, что все образцы композитов обладают дырочной проводимостью. Зависимость коэффициента Зеебека композитов CuO - C₆₀ от доли углерода не характерна для перколяционных систем, состоящих из проводящих электрический ток частиц наполнителя, распределенных в непроводящей матрице. При добавлении небольшого количества фуллеренов (до 1,5 % масс.) термоэдс уменьшается с 350 мкВ/К (CuO без наполнителя) до 250 мкВ/К. Однако, дальнейшее увеличение содержания фуллеренов с 1,5 до 5 % масс. приводит к росту значений термоэдс почти в два раза относительно CuO без наполнителя. Отметим, что зависимость термоэдс от доли фуллеренов имеет тенденцию к насыщению в области X ~ 5 % масс. Описанная зависимость не может быть объяснена в рамках теорий перколяции [2] и эффективной среды [3] и требует учета более сложного взаимодействия частиц наполнителя с материалом матрицы.

Так в работе [4] было показано, что молекулы фуллерена C₆₀ выступают в роли акцепторов в нанокompозитах Vi₂Te₃ – C₆₀. Объяснение акцепторного действия молекул фуллерена, по мнению авторов, состоит в увеличении электронного сродства молекул C₆₀ за счет их взаимодействия с кристаллитами полупроводника. Такое взаимодействие может значительно изменять распределение плотности захваченных на молекулы C₆₀ электронов по сравнению с распределением этой плотности в фуллеридах.

Известно, что термоэдс определяется производной по энергии от электронной плотности состояний $g(E)$ и времени релаксации носителей заряда τ через зависимость Мотта, записанную в виде [5]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln g(E)}{dE} + \frac{d \ln \tau(E)}{dE} + \frac{d \ln v(E)^2}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $g(E)$ – плотность состояний носителей заряда, $\tau(E)$ и $v(E)$ – время релаксации и скорость носителей заряда соответственно. Увеличение S при содержании фуллерена от 1,5 до 5 % масс. возможно, если увеличится хотя бы одно слагаемое в скобках (1), тогда следует признать, что добавление фуллеренов C₆₀ в композитах CuO – C₆₀ приводит не только к увеличению концентрации носителей заряда (в нашем случае дырок), что видно из уменьшения значений удельного электрического сопротивления при концентрациях C₆₀ более 1,5 % масс., но также к изменению распределения плотности состояний на уровне Ферми.

Для оценки возможности использования композитов CuO – C₆₀ в качестве термоэлектрических материалов были проведены оценки фактора термоэлектрической

мощности P . При малом содержании C_{60} фактор термоэлектрической мощности незначительно убывает, достигая минимума при $X = 1,5$ % масс. (вставка на рисунке 1б), однако рост S и одновременное с ним уменьшение ρ для композитов $CuO - C_{60}$ с $X = 1,5$ % масс. приводят к значительному, почти на три порядка величины, увеличению P образца, содержащего 5 % масс. C_{60} относительно CuO без добавок. Учитывая тенденцию к насыщению значений термоэдс при $X \sim 5$ % масс. C_{60} (рисунок 1б), будет логично предположить, что при дальнейшем увеличении доли фуллеренов фактор термоэлектрической мощности композитов $CuO - C_{60}$ достигнет некоторого максимального значения, после чего S , ρ и P начнут снижаться до величины, определяемой термоэлектрическими свойствами перколяционной сетки фуллеренов.

В заключение стоит отметить, что полученные значения фактора термоэлектрической мощности для всех исследованных композитов, даже максимально достигнутые для композита $CuO - C_{60}$ с 5 % масс. C_{60} являются низкими для практического применения [6], однако такой подход к модифицированию термоэлектрических свойств оксида меди углеродными наполнителями в общем и фуллеренами в частности, выглядит весьма перспективным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-48-360411)

- [1] Ю.Е. Калинин, М.А. Каширин, В.А. Макагонов, С.Ю. Панков, А.В. Ситников. ФТТ 60, 677 (2018).
- [2] Ю.Ю. Тарасевич. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. УРСС, М. (2002). 112 с.
- [3] D.J. Bergman, O. Levy. J.Appl.Phys 70, 6821 (1991).
- [4] В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, В.Д. Бланк, С.Г. Буга, М.Ю. Попов. ФТП 45, 1241 (2011).
- [5] S.V. Faleev, F. Léonard. Phy. Rev B 77, 214304 (2008).
- [6] Б.С. Поздняков, Е.А. Коптелов. Термоэлектрическая энергетика Атомиздат, М. (1974). 264 с.

МЕМБРАННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ФОТОПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАТОР

¹Митрохин В.И.*, ²Свиридов В.В., ¹Анисимов А.Д.

¹Воронежский государственный технический университет, 394026, Россия, Воронеж,
Московский пр. 14

²Воронежский государственный педагогический университет, 394043, Россия, г.
Воронеж, ул. Ленина, 86

* *mitro4@yandex.ru*

Традиционными материалами для пьезоэлектрических резонаторов являются монокристаллический кварц, ниобат лития и др. В наших исследованиях в качестве пьезоэлектрического материала резонатора использовался монокристаллический высокоомный арсенида галлия. Этот материал отличается высокой оптической чувствительностью в ИК и видимой областях спектра, а также характеризуется средним значением коэффициента электромеханической связи. Если резонатор изготовленный из такого монокристалла облучить импульсами света, то возникающая в объеме переменная фото э.д.с. способна индуцировать упругие колебания кристалла за счет обратного пьезоэффекта. При совпадении частоты оптических импульсов с частотой механического резонанса пластины, эти колебания будут усиливаться в Q раз, где Q — величина механической добротности пластины, которая для монокристаллов GaAs составляет величину порядка 10^4 . Такой резонатор может служить высокоизбирательным по частоте модуляция света фотоприемником [1, 2].

В данной работе приведены результаты исследований монокристаллического фотопьезоэлектрического резонатора мембранного типа, сформированного на подложке высокоомного GaAs.

Мембранный резонатор на объемных акустических волнах [3] был сформирован в подложке GaAs толщиной 0,5 мм и диаметром 50,8 мм с ориентацией {100}. Эскиз конструкции исследуемого резонатора в разрезе показан на рисунке 1

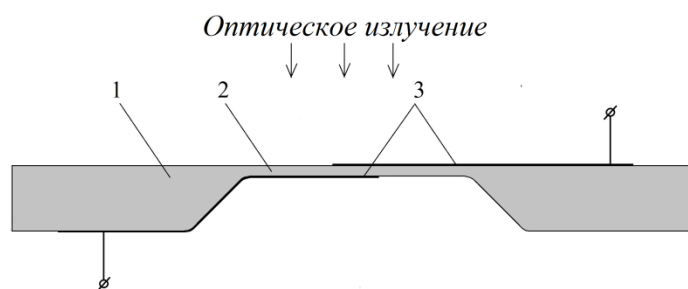


Рисунок .1 — Эскиз конструкции мембранного фотопьезоэлектрического резонатора на подложке GaAs в разрезе: 1 – подложка из высокоомного GaAs; 2 – резонаторная пластина GaAs; 3 – выходные серебряные электроды

Использовался монокристаллический полуизолирующий GaAs, выращенный методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава и не содержащий специально введенных глубоких примесей (изготовитель – ООО «ГИРМЕТ», Москва). При комнатной температуре кристаллы характеризовались удельным сопротивлением порядка 10^7 Ом·см, оптическим поглощением менее 10^{-2} см⁻¹ при длине волны 10,6 мкм и подвижностью электронов и дырок

$5000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $200 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Плотность дислокаций составляла 5000 см^{-2} . Резонаторная мембрана имела круглую форму толщиной около 120 мкм, диаметром 10 мм, и была получена методом селективного травления подложки арсенида галлия. Оптический сигнал от светодиода L53-SF6 с длиной волны 860 нм, соответствующей длинноволновому краю области собственного поглощения арсенида галлия, направлялся на верхнюю плоскость мембраны и вызывал ее резонансные колебания за счет объемной фото-ЭДС и обратного пьезоэлектрического эффекта [1,2]. При кристаллографической ориентации пластины {100} направление поля Дембера совпадает с направлением электрической оси пьезоэлектрического кристалла (перпендикулярно плоскости мембраны). Резонансная частота электромеханических колебаний определяется диаметром и толщиной мембраны, а также скоростью акустических волн в материале.

Частота основной моды колебаний находилась вблизи 46 кГц, что иллюстрирует рисунок 2.

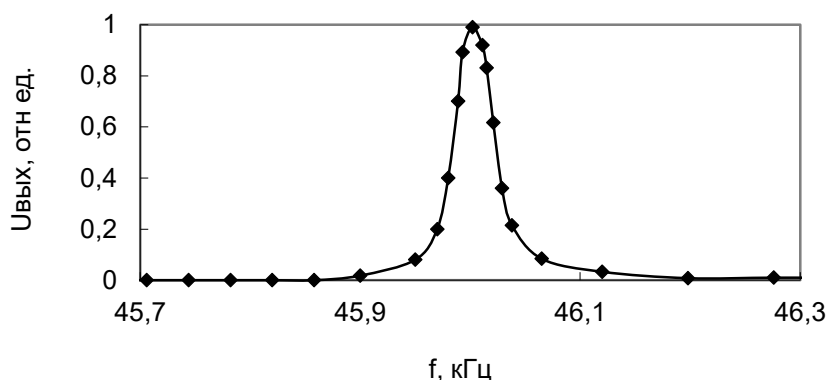


Рисунок 2 – Зависимость амплитуды напряжения на электродах мембраны арсенида галлия от частоты световых импульсов.

Таким образом, на резонансной частоте оптическая энергия от светодиода преобразуется в механические колебания мембраны, тем самым реализуется фотопьезоэлектрический способ возбуждения механических колебаний в монолитной конструкции резонаторного фотоприемника на основе арсенида галлия. Механическая добротность Q мембраны, вычисленная по ширине резонансной кривой, а также по затуханию свободных колебаний [4], составила около 1400.

Пьезоэлектрический резонатор, включенный в электрическую цепь, ведет себя как колебательный контур третьего вида вблизи резонансных частот и как конденсатор, имеющий емкость, равную статической емкости резонатора вдали от резонансных частот [5]. На рисунке 3 показана модель исследованного фотопьезоэлектрического резонатора, в которой роль источника напряжения выполняет ЭДС Дембера. Из-за большой диффузионной длины неравновесных носителей заряда ($L_D = 250 \text{ нм}$) электрическое поле Дембера E_D распределяется практически равномерно по всей толщине мембраны, поэтому фотопьезоэлектрический резонатор можно рассматривать как параллельное соединение обычного пьезоэлектрического резонатора Q и источника фото-ЭДС U_D . Но если это так, то напряжение на электродах резонатора не может превышать значение U_D , (10÷20 мВ), поскольку в противном случае сама ЭДС Дембера являлась бы нагрузкой. В тоже время амплитуда импульсов на выходных электродах (рисунок 1) в наших экспериментах составляла значения около 100 мВ.

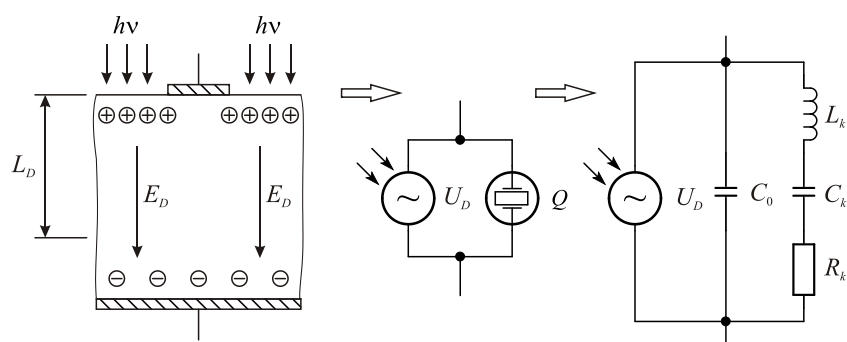


Рисунок 3 — Модель фотопьезоэлектрического резонатора с возбуждением от ЭДС Дембера

Можно было предположить, что столь высокие значения выходного напряжения наблюдаются из-за усиления переменной составляющей ЭДС Дембера за счет механического резонанса колебаний. Однако, резонансное усиление должно было быть с коэффициентом порядка механической добротности мембраны $Q = 1400$, в действительности же он составляет всего один порядок (от 10 мВ до 100 мВ). Данный результат можно объяснить двумя возможными причинами.

Фото-ЭДС возникает только на участках, не покрытых электродами, а пьезоэлектрическая ЭДС (как результат возникшей деформации) на необлученных участках вблизи электродов. Кроме того неоднородное распределение пьезоэлектрических зарядов в объеме мембраны при ее деформации (изгиб, кручение, растяжение-сжатие) сильно отличается от экспоненциального распределения поля Дембера по толщине мембраны. Все это может вызывать частичную нейтрализацию электрических полей и зарядов в объеме мембраны и приводить к снижению эффекта резонансного усиления амплитуды выходного сигнала.

Повышенные амплитуды выходного напряжения могут быть также результатом вклада вентильной фото-ЭДС вблизи электродов, значение которой намного больше чем ЭДС Дембера. Существование барьеров Шоттки на электродах мембраны резонатора было установлено измерением вольтамперных характеристик. Это свидетельствует о том, что электрически пьезоэлемент резонатора представляет собой два встречно включенных диода Шоттки.

Полученные результаты позволяют заключить, что монолитные мембраны на подложке GaAs могут служить в качестве избирательных приемников оптических сигналов. Формирование на одной подложке определенного количества мембран с близкой резонансной частотой и соединенных общими электродами и электромеханической связью позволит создавать фотоприемники с требуемой полосой пропускания.

- [1] В.И. Митрохин, С.И Рембеза, Р.Н. Антонов. ФТП 45, 1611 (2011).
- [2] В.И. Митрохин, С.И. Рембеза. Вестник Воронеж. гос. техн. универ., 7, (10), 9 (2011).
- [3] С.Г. Алексеев, Ю.В. Гуляев, И.М. Котелянский и др. УФН 175, (8), 895 (2005).
- [4]. В. И. Митрохин, С. И. Рембеза, В. В. Свиридов, Н. П. Ярославцев. ФТП 33, 138 (2002).
- [5] И Зеленка. Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах, Мир, М. (1990). 584 с.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ НА ДЕФЕКТАХ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ АРГОНА И ГЕРМАНИЯ

¹Мудрый А.В.*, ¹Бородавченко О.М., ¹Живулько В.Д.,
²Смагина Ж.В., ²Зиновьев В.А., ²Двуреченский А.В.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

* *mudryi@physics.by*

На современном этапе развития кремниевой оптоэлектроники и нанопотоники одним из перспективных направлений считается создание наноструктур Ge/Si с квантовыми точками (КТ) Ge, обладающими высокоэффективной люминесценцией в ближней инфракрасной области спектра 1.3 – 1.7 мкм и высокой обнаружительной способностью для регистрации излучения в ближней и средней инфракрасной области до ~ 5 мкм [1–4]. Предполагается, что светодиоды и фотоприемники на основе наноструктур Ge/Si с КТ Ge составят основу для оптических межсоединений элементов в стандартной кремниевой интегральной технологии [2–6]. Особое внимание при этом отводится разработке новых технологий формирования пространственно-упорядоченных гетероструктур Ge/Si с КТ Ge [2,3,5]. Недавно предложен метод получения наноструктур Ge/Si с наноструктурами Ge при эпитаксии из ионно-молекулярных пучков [2,5]. В частности, было показано, что ионное воздействие при эпитаксии КТ Ge приводит к увеличению их плотности, уменьшению средних размеров и дисперсии по размерам по сравнению с гетероэпитаксиальными наноструктурами Ge/Si с КТ Ge, созданными без ионного воздействия [7]. Установлено, что облучение низкоэнергетическими ≤ 3 кэВ ионами Ge^+ увеличивает интенсивность люминесценции от наноструктур Ge в инфракрасной области спектра ~ 1.3 – 1.6 мкм за счет участия в процессах излучательной рекомбинации точечных дефектов структуры (расщепленных-[110] междоузельных атомов Ge) [2]. Поэтому важным является определение природы дефектов в монокристаллическом кремнии, образуемых при имплантации ионов различного типа, и установлении влияния внедренных ионов на процессы дефектообразования, особенно при температурах ~ 500 – 900 °С. В настоящей работе проведен сравнительный анализ процессов дефектообразования в Si при имплантации ионов Ge^+ и Ar^+ по данным измерения низкотемпературной (~ 4.2 К) фотолюминесценции.

Измерения проводились на монокристаллическом кремнии p-типа проводимости, легированном бором, с удельным сопротивлением 100 Ом·см (КДБ-100), облученном ионами Ar^+ и Ge^+ с энергией 80 кэВ и дозой ~ 10^{15} см⁻². Термический отжиг облученных образцов проводился в высоком вакууме. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием для возбуждения диодного лазерного модуля, работающего на длине волны ~ 405 нм с мощностью до 100 мВт на дифракционном монохроматоре МДР-23У. В качестве детектора оптических сигналов использовался InGaAs p-i-n фотодиод с широкой областью спектральной чувствительности ~ 0.5 – 1.7 мкм (Hamamatsu, Япония).

На рис. 1 представлены спектры ФЛ, снятые при 4.2 К для необлученного Si, а также имплантированного ионами Ar^+ и отожженного в течение 20 минут при различных температурах в интервале 200 – 900 °С. Как видно на рис. 1, в спектрах ФЛ исходного, имплантированного и термообработанного Si в спектральной области ~ 1.15 – 1.02 эВ присутствуют узкие линии, обусловленные рекомбинацией экситонов, локализованных на

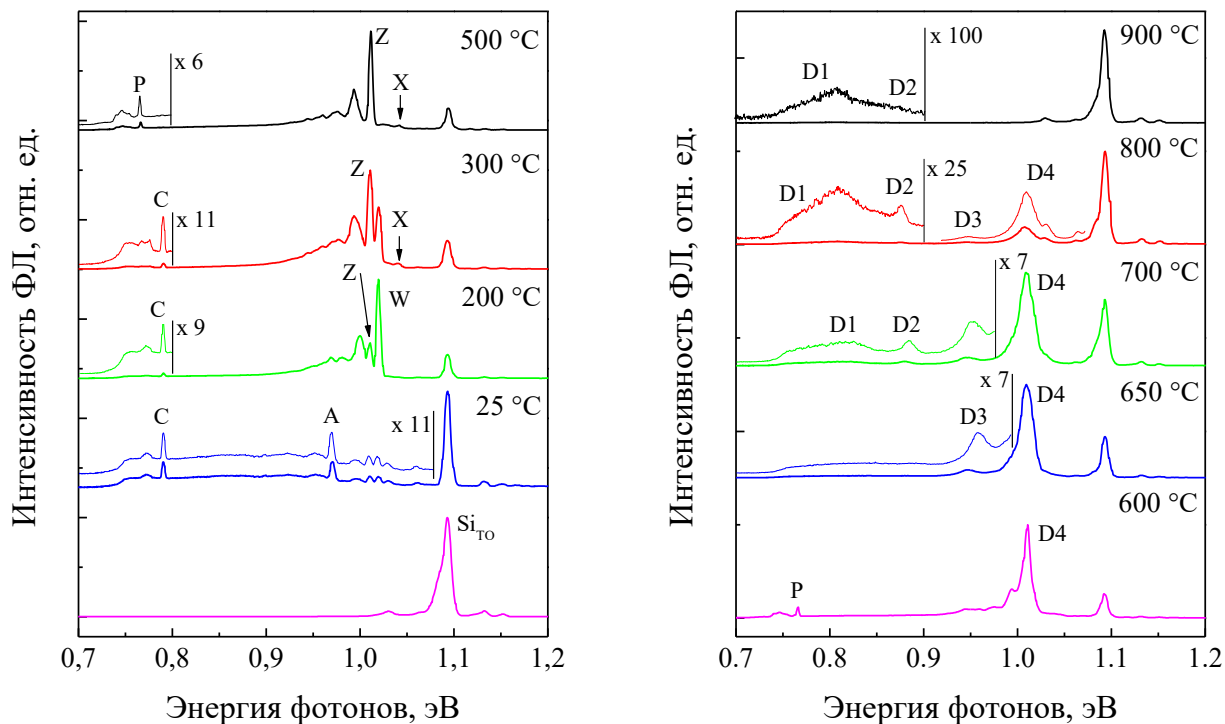


Рисунок 1. Спектры ФЛ необлученного кремния, облученного при 25 °С ионами Ag^+ с энергией 80 кэВ и дозой $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при различных температурах

атомах бора, которые являются основной легирующей примесью в Si. Наиболее высокоэнергетическая линия с максимумом ~ 1.150 эВ обусловлена бесфононной рекомбинацией экситонов, связанных на атомах бора, а низкоэнергетические линии 1.132, 1.093, 1.061 и 1.029 эВ могут быть отнесены к излучательной рекомбинации локализованных экситонов с участием в этом процессе фононов кристаллической решетки кремния [8]. Как видно на рис. 1, имплантация Si ионами Ag^+ и последующий термический отжиг в интервале температур 25 – 600 °С приводят к появлению в спектрах ФЛ электронно-колебательных полос с интенсивными бесфононными линиями А ~ 0.970 эВ, С ~ 0.789 эВ, W ~ 1.019 эВ, Z ~ 1.010 эВ, X ~ 1.040 эВ и P ~ 0.767 эВ. Узкие бесфононные линии А, С, W, Z, X и P обусловлены излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных на ионно-индуцированных дефектах (изоэлектронные центры с глубокими энергетическими уровнями в запрещенной зоне Si) [9–12]. В низкоэнергетической области от бесфононных линий А, С, W, Z, X и P наблюдаются их фононные повторения с участием фононов кристаллической решетки кремния, а также локальных и (или) квазилокальных фононов соответствующих примесных атомов, входящих в состав центров излучательной рекомбинации. Установлено, что в состав дефектов, образуемых при облучении Si различными типами частиц (гамма-кванты, электроны, нейтроны, ионы разного типа и т.д.) в основном входят атомы кислорода и (или) углерода, являющихся остаточными технологическими примесями в Si, выращенном по методу Чохральского (полосы А, С, Р) [9–12]. В состав дефектов, ответственных за появление центров излучательной рекомбинации с электронно-колебательными полосами W, Z и X, входят собственные междоузельные атомы кремния и водорода [13], аргона [9, 11–13] и вакансии кремния [11], соответственно. На высокотемпературных стадиях термического отжига $\sim 600 - 900$ °С в спектрах ФЛ наблюдаются широкие полосы ФЛ, обусловленные

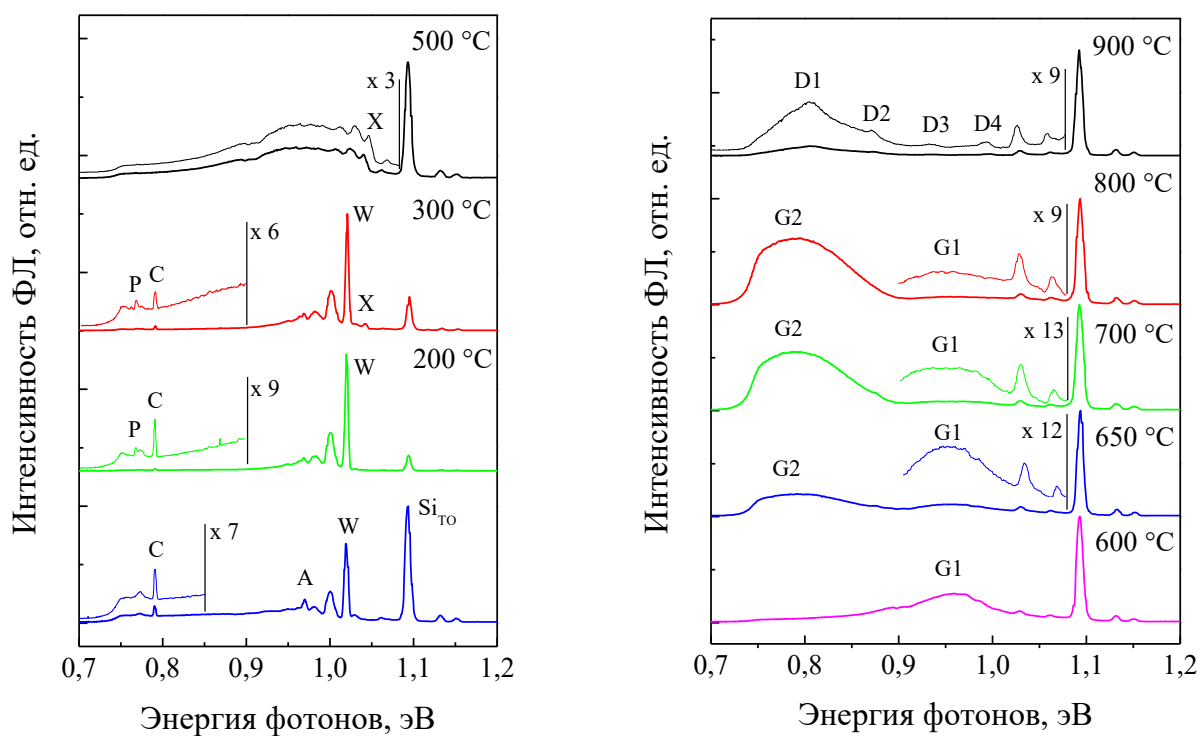


Рисунок 2. Спектры ФЛ кремния, облученного при 25 °С ионами Ge⁺ с энергией 80 кэВ и дозой ~ 10¹⁵ см⁻² и отожженного при различных температурах

излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда на дислокациях в Si: D1 – 0.808 эВ, D2 – 0.872 эВ, D3 – 0.946 эВ, D4 – 1.008 эВ [14]. Можно предположить, что при отжиге точечных дефектов тригональной симметрии, связанных с внедренными атомами аргона (линия Z), при температурах 500 – 600 °С происходит локальное скопление атомов аргона, и в имплантированных слоях кремния создаются внутренние напряжения, что и приводит к образованию дислокаций различного типа (полосы D1, D2 и D3, D4).

Как видно на рис. 2, в спектрах ФЛ кремния, имплантированного ионами Ge⁺, при температурах отжига < 600 °С наблюдаются аналогичные электронно-колебательные полосы A, C, W, X и P. Отжиг при температурах > 600 °С приводит к появлению в спектрах ФЛ двух широких полос G1 и G2 с максимумами ~ 0.97 эВ и ~ 0.79 эВ, соответственно. Появление полосы G1 можно связать с процессом образования скоплений междоузельных атомов Ge в области очагов зарождения дислокаций типа D1 и D2. В этом случае происходит искажение электронной структуры дислокаций по сравнению с дислокациями, введенными при имплантации ионов аргона, рис. 1. Можно также предположить наличие процесса замещения атомов Si атомами Ge и увеличение локальных напряжений в этих областях, а также изменения электронной структуры дислокации, приводящее к «размытию» энергетических уровней. Широкая полоса ФЛ G2 ~ 0.79 эВ может быть отнесена к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на наноклстерах Ge, образуемых в результате агрегации атомов Ge на периферии ионно-индуцированных дислокаций D1 и D2. Отжиг имплантированного кремния при температурах ~ 900 – 1000 °С приводит к формированию дислокационной структуры, характерной для пластически деформированного кремния, с полосами D1–D4 [14]. Предполагается, что при температурах > 800 °С из-за высоких коэффициентов диффузии атомов Ge происходит распад нанокластеров Ge. Можно предположить, что нанокластеры Ge будут являться центрами преимущественного

зарождения наностроекков Ge при их эпитаксиальном росте в наноструктурах Ge/Si с квантовыми точками Ge, а дефекты структуры, содержащие междуузельные атомы Ge – центрами эффективной излучательной рекомбинации в спектральной области ~ 1.5 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект Ф18Р-038), РФФИ (грант «Бел_а» № 18-52-00014) и Гос. задания – 0306-2016-0015.

- [1] R. Soref. *Nature Photonics* 4, 495 (2010).
- [2] M. Brehm, M. Grydlik. *Nanotechnology* 29, 392001 (2017).
- [3] A. Dvurechenskii, A. Zinovieva, V. Zinovyev, A. Nenashev, Zh. Smagina, S. Teys, A. Shklyayev, S. Erenburg, S. Trubina, O. Borodavchenko, V. Zhivulko, A. Mudryi. *Phys. Stat. Sol. C*. 14, 1700187 (2017).
- [4] A.I. Yakimov, V.V. Kirienko, A.A. Bloshkin, V.A. Armbrister, A.V. Dvurechenskii. *J. Appl. Phys.* 122, 133101 (2017).
- [5] Zh.V. Smagina, N.P. Stepina, V.A. Zinovyev, P.L. Novikov, P.A. Kuchinskaya, A.V. Dvurechenskii. *Appl. Phys. Lett.* 105, 153106 (2014).
- [6] Н.А. Байдаков, А.В. Новиков, М.В. Шалеев, Д.В. Юрасов, Е.Е. Морозова, Д.В. Шенгуров, З.Ф. Красильник. *Физика и техника полупроводников* 50, 1685 (2016).
- [7] Ж.В. Смагина, В.А. Зиновьев, А.В. Ненашев, А.В. Двуреченский, В.А. Армбристер, С.А. Тийс. *ЖЭТФ*. 133, 593 (2008).
- [8] P.J. Dean, I.R. Haynes, W.F. Flood. *Phys. Rev.* 161, 711 (1967).
- [9] G. Davies. *Physics Reports* 176, 83 (1989).
- [10] А.В. Мудрый, А.В. Юхневич. *Физика и техника полупроводников* 7, 170 (1973).
- [11] V.D. Tkachev, A.V. Mudryi. *Radiation effects in semiconductors 1976*, edited by N.B. Urli and J.W. Corbett, IOP Conference Proceedings No 31, 231 (Institute of Physics, London, 1977).
- [12] V.D. Tkachev, A.V. Mudryi, N.S. Minaev. *Phys. Stat. Solidi A*. 81, 313 (1984).
- [13]. A.V. Mudryi, A.I. Patuk, I.A. Shakin, F.P. Korshunov, V.A. Zuev. *Mater. Chem. Phys.* 45, 185 (1996).
- [14] Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. *Письма в ЖЭТФ* 23, 651 (1976).

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА TlInSe_2 , ЛЕГИРОВАННОГО СУРЬМОЙ

¹ Мустафаева С.Н. *, ² Асадов С.М.

¹ Институт физики НАН Азербайджана, Баку-1143, пр. Г.Джавида, 131

² Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, пр. Г.Джавида, 113

* *solmust@gmail.com*

Легиrowание монокристаллов TlInSe_2 различными металлами (Ag, Cu, Sn), а также интеркалирование Li^+ позволяет повышать их фото- и рентгеночувствительность [1, 2]. Изучение диэлектрических свойств нелегированных монокристаллов TlInSe_2 на переменном токе [3] показало, что в диапазоне частот $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц имеет место релаксационный характер дисперсии диэлектрической проницаемости. Экспериментально определено значение оптической диэлектрической проницаемости ($\epsilon'_{\text{опт}} = 17.9$) монокристалла TlInSe_2 . Рассчитаны значения статической диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\text{ст}} = 526.6$ и инкремента диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon' = 508.7$, а также частоты релаксации $f_p = 1.84 \times 10^4$ Гц и времени релаксации $\tau = 5.4 \times 10^{-5}$ с. В [4] были представлены результаты высокочастотных диэлектрических измерений твердых растворов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$. Показано, что диэлектрические свойства $\text{TlIn}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ закономерно зависят от концентрации легирующей примеси Er ($x = 0, 0.001, 0.005$ и 0.01). Таким образом обнаруживается, что указанными выше физическими свойствами монокристаллов TlInSe_2 можно управлять, контролируя режим выращивания кристаллов и количество легирующей добавки.

Цель исследования состояла в том, чтобы определить диэлектрические характеристики разбавленных твердых растворов на основе TlInSe_2 (0.5% Sb), выяснить природу диэлектрических потерь в них и установить механизм переноса заряда.

Для получения $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ ($x = 0; 0.005$ Sb) использовали метод прямого синтеза. Исходными компонентами служили особо чистые химические элементы: Tl-000, In-000, Se - ОСЧ-16-4 и Sb - 5N. Поликристаллы $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ синтезировали из взятых в стехиометрических соотношениях элементов путем непосредственного их сплавления в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах при 1050 ± 5 К в течение 5–7 ч. С целью гомогенизации образцов на основе TlInSe_2 их отжигали в вакууме при 750 К в течение 120 ч. Отожженные сплавы охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Завершенность синтеза и гомогенность полученных образцов, а также их индивидуальность контролировали методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгеновского фазового анализа (РФА). РФА сплавов проводился на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ при комнатной температуре.

Монокристаллы получали из синтезированных $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}_2$ методом Бриджмена-Стокбаргера путем направленной кристаллизации [5]. Синтезированные образцы измельчали и помещали в кварцевые ампулы длиной 8–10 см с заостренным концом и внутренним диаметром 1 см. Вакуумированные до давления 10^{-3} Па кварцевые ампулы с веществами помещали в двухтемпературную печь для выращивания монокристаллов. В верхней зоне печи поддерживалась температура 1050 ± 5 К (по данным ДТА температура плавления TlInSe_2 $T_{\text{пл}} = 1040$ К), а в нижней зоне – 953 ± 10 К. Скорость перемещения ампулы в печи равнялась 0.3–0.5 см/ч, а градиент температуры у фронта кристаллизации составлял 25 ± 5 К. Анализ результатов РФА образца $\text{TlIn}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{Se}_2$ показал, что как и TlInSe_2 он является однофазным.

Параметры решетки элементарной ячейки тетрагональной сингонии (пространственная группа $D_{4h}^{18} - I4/mcm$) $TlInSe_2$ имеют следующие значения: $a = 8.084 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 6.844 \pm 0.004 \text{ \AA}$. Эти параметры совпадают с данными [5] и близки к данным [6] ($a = 8.075$, $c = 6.847 \text{ \AA}$). Параметры решетки для образца $TlIn_{0.995}Sb_{0.005}Se_2$ в пределах погрешности мало зависят от концентрации сурьмы. На дифрактограммах помимо фазы $TlInSe_2$ не обнаружены дополнительные рентгеновские максимумы

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов $TlIn_{1-x}Sb_xSe_2$ измерены резонансным методом [7]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. Все диэлектрические измерения проведены при 300 К.

На рисунке 1 приведены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ') образцов $TlInSe_2$ и $TlIn_{0.995}Sb_{0.005}Se_2$.

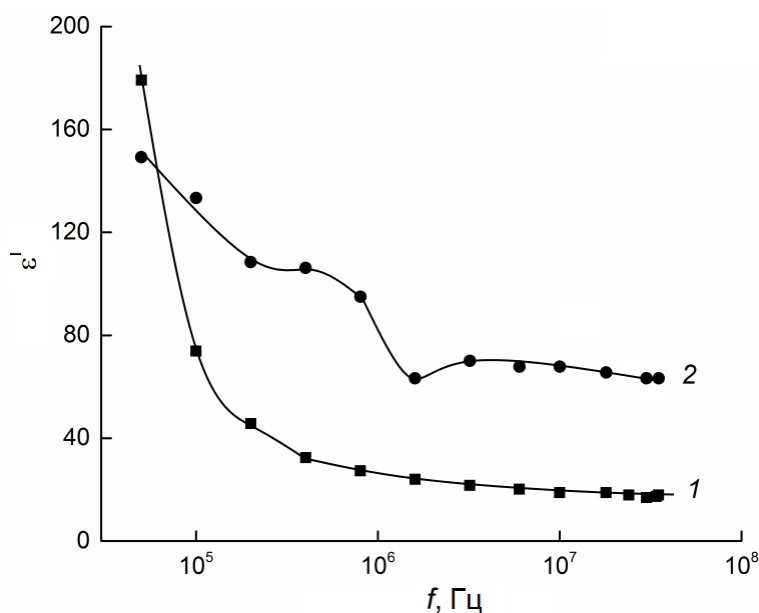


Рисунок 1. Дисперсионные кривые $\epsilon'(f)$ для монокристаллов $TlInSe_2$ (1) и $TlIn_{0.995}Sb_{0.005}Se_2$ (2) при 300 К.

Видно, что в $TlInSe_2$ (кривая 1) во всем изученном диапазоне частот имеет место существенная дисперсия ϵ' (значение ϵ' по мере увеличения частоты от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц уменьшалось на один порядок). В $TlIn_{0.995}Sb_{0.005}Se_2$ (кривая 2) с изменением частоты в этом же частотном диапазоне значение ϵ' уменьшалось в 2.4 раза, т.е. частотная дисперсия ϵ' после введения сурьмы в $TlInSe_2$ значительно уменьшалась. Наблюдаемое в экспериментах уменьшение диэлектрической проницаемости монокристалла $TlIn_{0.995}Sb_{0.005}Se_2$ с ростом частоты свидетельствует о релаксационной дисперсии. Легирование кристаллов $TlInSe_2$ сурьмой приводило к заметному увеличению ϵ' при $f > 5 \times 10^4$ Гц. Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' монокристаллов $TlInSe_2$ и $TlIn_{0.995}Sb_{0.005}Se_2$ также свидетельствовали о релаксационной дисперсии.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) в монокристаллах $TlIn_{0.995}Sb_{0.005}Se_2$ были существенно меньше, чем в $TlInSe_2$ (рисунок 2). Кроме того, если в $TlInSe_2$ зависимость $tg\delta(f)$ имела ярко выраженный максимум, свидетельствующий о релаксационных потерях, то в $TlIn_{0.995}Sb_{0.005}Se_2$ характер зависимости $tg\delta(f)$ свидетельствует о потерях сквозной проводимости.

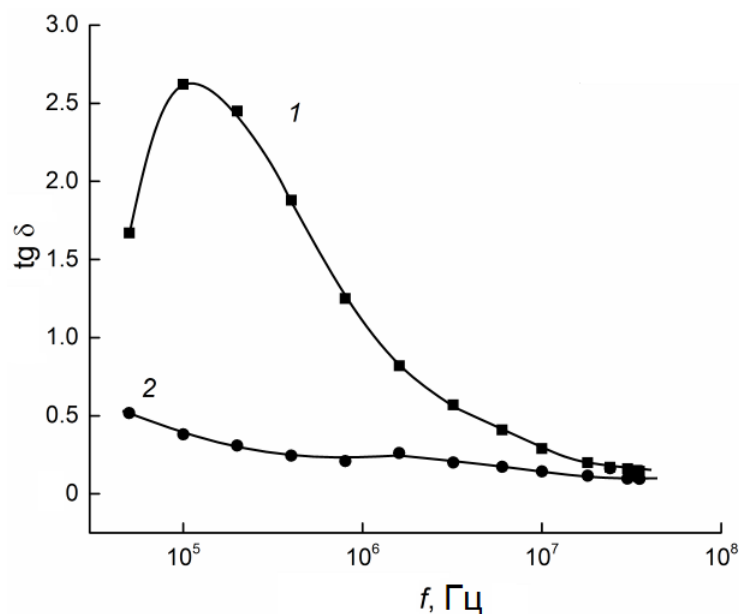


Рисунок 2. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в монокристаллах TlInSe_2 (1) и $\text{TlIn}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{Se}_2$ (2) от частоты приложенного электрического поля.

Нами изучена также частотно-зависимая ас-проводимость (σ_{ac}) монокристаллов $\text{TlIn}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{Se}_2$. После введения сурьмы ас-проводимость кристалла TlInSe_2 уменьшалась (при $f = 5 \times 10^4$ Гц – в 4 раза). При увеличении частоты разница в значениях проводимости уменьшалась и при $f = 3.2 \times 10^6$ Гц сходилась на нет, а затем проводимость $\text{TlIn}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{Se}_2$ становилась больше, чем σ_{ac} TlInSe_2 . Ас-проводимость монокристалла $\text{TlIn}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{Se}_2$ в частотной области 5×10^4 – 6×10^5 Гц изменялась по закону $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.5}$, а при $f = 6 \times 10^5$ – 3.5×10^7 Гц $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$. Полученный нами закон $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [8]. По экспериментально найденным значениям $\sigma_{\text{ac}}(f)$ образцов $\text{TlIn}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{Se}_2$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Значение N_{F} составляло 1.8×10^{18} эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$. В рамках модели Мотта [8] вычислили также среднее расстояние прыжков в $\text{TlIn}_{0.995}\text{Sb}_{0.005}\text{Se}_2$: $R = 319$ Å и среднее время прыжков: $\tau = 5.6 \times 10^{-8}$ с.

Таким образом легирование монокристаллов TlInSe_2 сурьмой приводило к модифицированию дисперсионных кривых $\text{tg}\delta(f)$, $\varepsilon'(f)$, $\varepsilon''(f)$ и $\sigma_{\text{ac}}(f)$. При этом введение сурьмы в TlInSe_2 сопровождалось увеличением диэлектрической проницаемости и существенным уменьшением проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь.

- [1] S.N. Mustafaeva, V.A. Ramazanzade, M.M. Asadov. Materials Chemistry and Physics 40, 142 (1995).
- [2] С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, А.Б. Магеррамов. Неорган. материалы 33, 1325 (1997).
- [3] С.Н. Мустафаева. Журнал Радиоэлектроники РАН 7, 8 (2013).
- [4] S.N. Mustafaeva, E.M. Kerimova, A.I. Gasanov. Acta Physica Polonica A 128, 697 (2015).
- [5] А.У. Шелег, Е.М. Зуб, А.Я. Ячковский, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова. Кристаллография 57, 332 (2012).
- [6] D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. Chem, 398, 671 (1973).
- [7] С.Н. Мустафаева. Все материалы. Энциклопедический справочник 10, 74 (2016).
- [8] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М., (1974). 472 с.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР (ZnO/C)₈₁

Бабкина И.В., Жилова О.В., Калинин Ю.Е., Каширин М.А.,
Макагонов В.А., Панков С.Ю.*, Ситников А.В.

Воронежский государственный технический университет

*srgpank@mail.ru

Оксид цинка обладает уникальным спектром физических свойств и находит широкое применение в различных направлениях электроники [1,2]. Модифицирование ZnO различными химическими элементами, в частности углеродом [3,4], является актуальным направлением и позволяет получить улучшенные эксплуатационные характеристики функциональных материалов.

Для исследования оптических и электрических свойств тонкие пленки (ZnO/C)₈₁ толщиной от 0,6 до 0,13 мкм были получены методом ионно-лучевого напыления на подложки из кремния, ситалла СТ-50 и стекла. Осаждение материала проводилось поочередным нанесением слоев ZnO и C в количестве 162 штук. Для получения образцов с различной толщиной слоев ZnO и C в ходе одного процесса напыления между мишенью и подложкодержателем устанавливался V-образный экран.

Исследование спектров оптического пропускания проводилось с помощью спектрофотометра СПЕКС ССП-715-М. Концентрацию свободных носителей определяли из измерений эффекта Холла четырехзондовым способом по методике Ван-дер-Пау на установке ESCOPIA HMS - 5500.

Зависимости удельного электросопротивления от толщины пленки (ZnO/C)₈₁ приведены на рисунке 1. Анализ результатов измерения эффекта Холла показал, что в (ZnO/C)₈₁ добавление углерода не приводит к изменению типа доминирующих носителей заряда, в отличие от данных литературных источников [3,4], утверждающих, что при легировании углеродом тип проводимости ZnO изменяется с электронного на дырочный. Так же, как и пленки чистого ZnO, полученные структуры (ZnO/C)₈₁ имеют электронный тип проводимости. Концентрация носителей заряда практически не изменяется в зависимости от толщины пленки (ZnO/C)₈₁ и составляет $\sim 4,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что на два порядка величины больше, чем измеренные в пленках чистого ZnO, для которых были получены значения $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

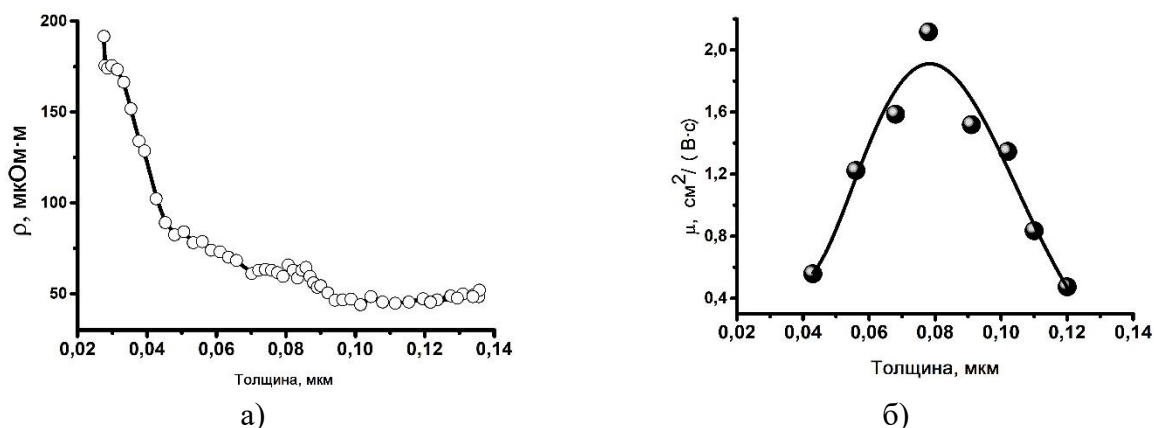


Рисунок 1. Зависимости удельного электросопротивления (а) и подвижности носителей (б) заряда от толщины пленки (ZnO/C)₈₁

Исследование зависимости холловской подвижности носителей заряда (μ) от толщины показали, что при толщине $\sim 0,08$ мкм наблюдается максимум, а значения изменяются от 0,5 до $2 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При толщинах менее 0,08 мкм снижение подвижности носителей заряда с уменьшением толщины можно связать с классическим размерным эффектом, в то время как при толщинах пленки более 0,08 мкм μ определяется процессами рассеяния на границах раздела фаз оксид цинка-углерод.

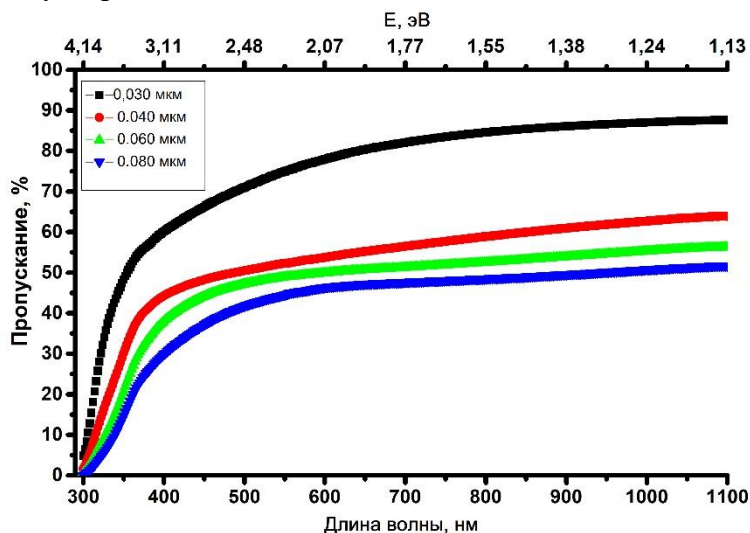


Рисунок 2. Спектры пропускания пленок $(\text{ZnO/C})_{81}$

Спектры пропускания видимого света для тонкопленочных структур $(\text{ZnO/C})_{81}$ приведены на рисунке 2. Оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная по краю фундаментального поглощения в рамках модели прямозонных переходов, для пленок $(\text{ZnO/C})_{81}$ увеличивается с ростом толщины с 3,94 до 4,05 эВ. Полученные значения больше, чем для чистого ZnO (3,3 эВ [1]), что может быть связано со сдвигом Мосса-Бурштейна, характерного для вырожденных полупроводников.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках проектной части государственного задания (проект № 3.1867.2017/4.6).

- [1] V.A. Coleman, C. Jagadish, Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications. Elsevier science, Amsterdam, 2006, 589 p.
- [2] L. Schmidt, M. Judith, L. Mac. Driscoll Materials Today 10, p. 40 (2007).
- [3] Joon Won Park, Dong Hak Kim, Suk-Ho Choi, M. Lee and D. Lim, Journal of the Korean Physical Society 57, p. 1482 (2010).
- [4] D. K. Mishraa, J. Mohapatraa, M. K. Sharmab, R. Chattarjeeb, S. K. Singhc Shikha Varmad, S. N. Beheraef, I. Sanjeev, K. Nayakg, P. Entelg, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 329, p. 146 (2013).

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК LiCoO_2 КАК ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

¹Паршина Л.С.*, ¹Новодворский О.А., ¹Храмова О.Д., ¹Лотин А.А., ¹Черобыло Е.А.,
¹Михалевский В.А., ²Щур П.А.

¹ИПЛИТ РАН - филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», 140700 Шатура, Россия

²ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, 105005 Москва, Россия

**ParshinaLiubov@mail.ru*

Электрохромные материалы меняют свои оптические свойства от приложения к ним напряжения и используются в оптических устройствах различного типа, таких как элементы отображения информации, световые жалюзи, умные окна, зеркала переменного отражения [1]. В представленных сегодня на мировом рынке разработках электрохромных устройств используются жидкие электролиты [2]. Недостатком данных электрохромных устройств является ограниченное число циклов переключения, поскольку любой полимер склонен к разложению на мономеры в зависимости от воздействия внешних факторов [3]. Существует проблема использования таких устройств зимой, вследствие того, что полимеры и жидкие кристаллы теряют свою функциональность при температуре 25 - 30 °С. Использование в роли электролита прозрачной пленки LiCoO_2 позволит полностью отказаться от использования жидкого электролита, что упростит и обезопасит структуру, а также увеличит надежность и долговечность электрохромной ячейки в целом. Твердотельный электролит позволит сократить время окрашивания ячейки, а также будет функционировать при более низких температурах.

Метод импульсного лазерного осаждения в бескапельном режиме позволяет получать гладкие однородные пленки высокого качества благодаря устранению капель, вылетающих из мишени на подложку в процессе роста пленки [4]. Импульсный характер метода импульсного лазерного осаждения дает высокую плотность частиц в факеле и высокую степень ионизации, что позволяет равномерно напылять пленки толщиной несколько нанометров. Снижение толщины слоев электрохромной ячейки позволит увеличить скорость переключения при окрашивании и обесцвечивании. Высокая энергия частиц в лазерной плазме позволяет снизить температуру кристаллизации пленок вплоть до комнатной. Осаждение пленок при комнатной температуре подложки обеспечит возможность создания электрохромной ячейки на гибких органических материалах, для которых неприменимы высокотемпературные процессы.

В настоящей работе были получены пленки LiCoO_2 на подложках *c* - сапфира методом импульсного лазерного осаждения в бескапельном режиме при температуре подложки от 25 до 600 °С. Исследованы электрические свойства и морфология поверхности полученных пленок в зависимости от температуры подложки в процессе роста. Необходимость проведения таких исследований связана с отсутствием литературных данных о влиянии морфологии интерфейса на эффективность диффузии ионов лития в электрохромных ячейках. Напыление пленок проводилось из мишеней LiCoO_2 , полученных из порошка кобальтата лития методом прессования и отжига при температуре 1200 °С. Абляция мишеней LiCoO_2 осуществлялась излучением эксимерного KrF-лазера с длиной волны 248 нм. Давление кислорода в вакуумной камере в процессе роста пленок составляло 100 мТорр. Электрические свойства пленок LiCoO_2

исследовались по четырех точечной схеме Ван - дер - Пау методом Холла в поле постоянного магнита 1 Тл на автоматизированной установке HSM 3000. Морфология поверхности и толщина пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver Next. Толщина пленок составляла 40 нм.

Результаты измерения шероховатости поверхности пленок LiCoO_2 , полученных при разных значениях температуры подложки в процессе их роста приведены в таблице 1. Установлено, что изменение температуры подложки в процессе роста пленки LiCoO_2 влияет на шероховатость её поверхности.

Таблица 1. Измеренные параметры шероховатости для пленок LiCoO_2 , осажденных при разной температуре подложки

Температура подложки, °С	Средняя шероховатость, нм
25	20,0
150	15,0
600	9,0

Из таблицы 1, видно, что пленки, выращенные на подложках *c* - сапфира методом импульсного лазерного осаждения, обладают шероховатостью от 9 до 20 нм. Увеличение температуры подложки в процессе роста снижает шероховатость поверхности пленок кобальтата лития. На рисунке 1 представлено изображение поверхности пленки LiCoO_2 , полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Видно, что поверхность пленки, полученной при комнатной температуре подложки шероховатая. Однако, шероховатость поверхности не превышает 20 нм.

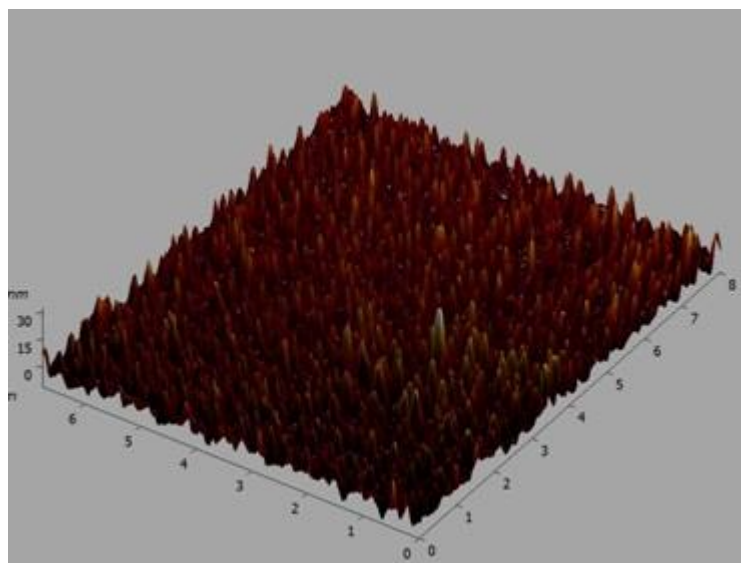


Рисунок 1. АСМ поверхности пленки LiCoO_2 , осажденной при комнатной температуре подложки

Исследование электрических свойств показало, что пленки LiCoO_2 , полученные методом импульсного лазерного осаждения при комнатной температуре подложки в процессе роста демонстрируют *p*-тип проводимости. Пленки высокоомные с удельным сопротивлением порядка 3 МОм·см. Полученные результаты обеспечивают возможность влияния на шероховатость пленок кобальтата лития на границе как с прозрачным проводящим электродом, так и с электрохромным слоем в твердотельной электрохромной ячейке.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части «получения пленок», а также при поддержке грантов РФФИ № 16-29-05385, 16-07-00842, 17-07-00615 в части «диагностики пленок».

Список литературы:

- [1] В.А. Майоров. Оптика и спектроскопия 124 (4), 559 (2018).
- [2] Polyvision Switchable Privacy Glass: [Электронный ресурс] (2016). Режим доступа: <http://polytronixglass.com/switchable-privacy-glass/>, свободный.
- [3] В.А. Коток, В.Л. Коваленко, В.А. Соловов, О.А. Юрлова. Технологический аудит и резервы производства 3 (3(35)), 17 (2017).
- [4] Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, О.А. Новодворский, А.А. Лотин, И.А. Петухов, Ф.Н. Путилин, К.Д. Щербачев. ФТП 51 (3), 426 (2017).

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПЕРОВСКИТНОЙ СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

¹Пушкарев А.В.*, ¹Радюш Ю.В., ¹Олехнович Н.М., ²Раевский И.П. ²Кубрин С.П.,
²Раевская С.И., ²Титов В.В.

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки 19
²НИИ физики и факультет физики Южного федерального университета 344090 РФ,
г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194

**pushk@physics.by*

Мультиферроики – материалы, которые обладают одновременно двумя или более типами упорядочения. При сосуществовании, например, сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения возникает возможность использовать магнитное поле для управления поляризацией и, соответственно, использовать электрическое поле для управления намагничиванием. Такие свойства делают эти материалы многофункциональными. Среди перовскитов, обладающих одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением, особое место занимает феррит висмута (BiFeO_3) (BFO), который относится к высокотемпературным мультиферроикам. В объемных образцах BFO имеет место антиферромагнитное упорядочение спинов G-типа, характеризующееся пространственной спиральной модуляцией (период модуляции около 62 нм). В силу такой особенности характера магнитного упорядочения BFO обладает слабым ферромагнетизмом и, следовательно, малой величиной магнитоэлектрического эффекта, что составляет проблему на пути практического использования данного материала. Спирально спинмодулированная структура может разрушаться при его химической модификации. В этой связи активно исследуются твердые растворы (ТР) на основе BFO, получаемые замещением атомов висмута атомами лантана или редкоземельных элементов. Получение ТР на основе BFO при замене атомов железа на другие атомы соответствующей валентности ограничена в силу малой растворимости даже в случае тех катионов, у которых в октаэдрических позициях ионный радиус близок к ионному радиусу Fe^{3+} . Применение техники синтеза при высоком давлении позволяет расширить область растворимости. Известно, что при синтезе в условиях высоких давлений и температур ряд соединений BiMO_3 (M – 3d-элементы и элементы III группы табл. Менделеева) получается со структурой перовскита [1]. С использованием высокого давления получен непрерывный ряд твердых растворов в системах BiFeO_3 - BiMnO_3 [2], BiFeO_3 - BiScO_3 [3].

Целью данной работы являлось синтез при высоком давлении ТР $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита во всей области составов ($0 < x < 1$) и исследование их структурных характеристик. Синтез ТР $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ проводился в два этапа с использованием оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 . На первом этапе синтеза из смеси порошков реагентов заданного состава после помола прессовались таблетки, которые нагревались в закрытом корундовом тигле до 970-1140К в течение 10-20 мин. и затем закалялись до комнатной температуры. Полученный продукт служил шихтой для синтеза при высоком давлении (6 ГПа) и температурах 1200-1600К. Продукт синтеза при нормальном давлении представлял собой смесь фаз. Основными фазами являются фаза типа силленита, образующаяся на основе $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, в которой растворяются ионы железа и хрома, и перовскитная фаза. По мере увеличения содержания хрома в системе доля перовскитной фазы резко уменьшается. При синтезе при высоком давлении получены ТР $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита во

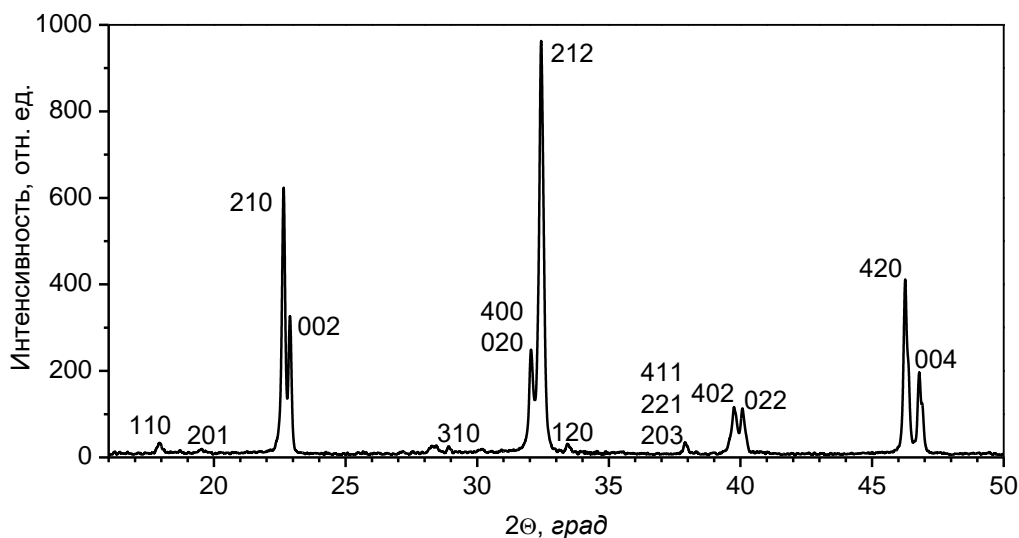


Рисунок 1. Рентгеновский дифракционный спектр керамики $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ с $x = 0.75$, синтезированной при высоком давлении (4 ГПа) и температуре 1300 К.

всей области составов.

Рентгенофазовый анализ показал, что в области составов $0 \leq x \leq x_{01}$ (x_{01} лежит в районе 0.6) ТР имеют ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R3c$), как BiFeO_3 . В области составов $x_{01} \leq x \leq x_{02}$ (x_{02} лежит в районе 0.85) симметрия кристаллической решётки ТР является ромбической (пр. гр. $Pbam$). Рентгеновский дифракционный спектр для составов с ромбической структурой характеризуется наличием сверхструктурных линий, связанных с поворотом кислородных октаэдров и упорядоченным смещением катионов Bi (рис. 1). В области составов $x_{02} \leq x \leq 1$ кристаллическая решётка ТР является моноклинной (пр. гр. $C2/c$).

На основе анализа рентгеновских дифракционных спектров с использованием метода Ритвельда определены параметры элементарной ячейки (рис. 2а) и объем приведенной ячейки (рис. 2б) для разных составов полученных фаз.

Из приведённых данных следует, что в системе ТР $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ имеют место два концентрационных фазовых перехода, сопровождаемых изменением симметрии кристаллической решётки и обусловленные изменением характера упорядоченных искажений. Переход ромбоэдрической фазы в ромбическую сопровождается скачкообразным уменьшением объема приведенной ячейки (рис. 2б). Величина скачка объема приведенной ячейки при переходе из ромбической в моноклинную фазу незначительна.

Предварительные исследования температурной зависимости относительной интенсивности ($\eta(T)$) мёссбаурэвского спектра $\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ показали, что значение $\eta(T)$ резко уменьшается при температуре около 250 К. Ранее было показано [4], что такое уменьшение $\eta(T)$ наблюдается для $\text{BiFe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ при температуре магнитного фазового перехода T_m , равной примерно 220 К, хотя Sc^{3+} не является магнитным ионом. Следует при этом отметить, что величина T_m для $\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, определенная из измерений намагниченности [5], составляет около 130К. Такое большое различие в значениях T_m , определенных различными методами, обусловлено, по-видимому, тем, что $\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ является не антиферромагнетиком, а спиновым стеклом. Подобные различия в значениях T_m , определенных из намагниченности и мёссбаурэвской спектроскопии, известны для

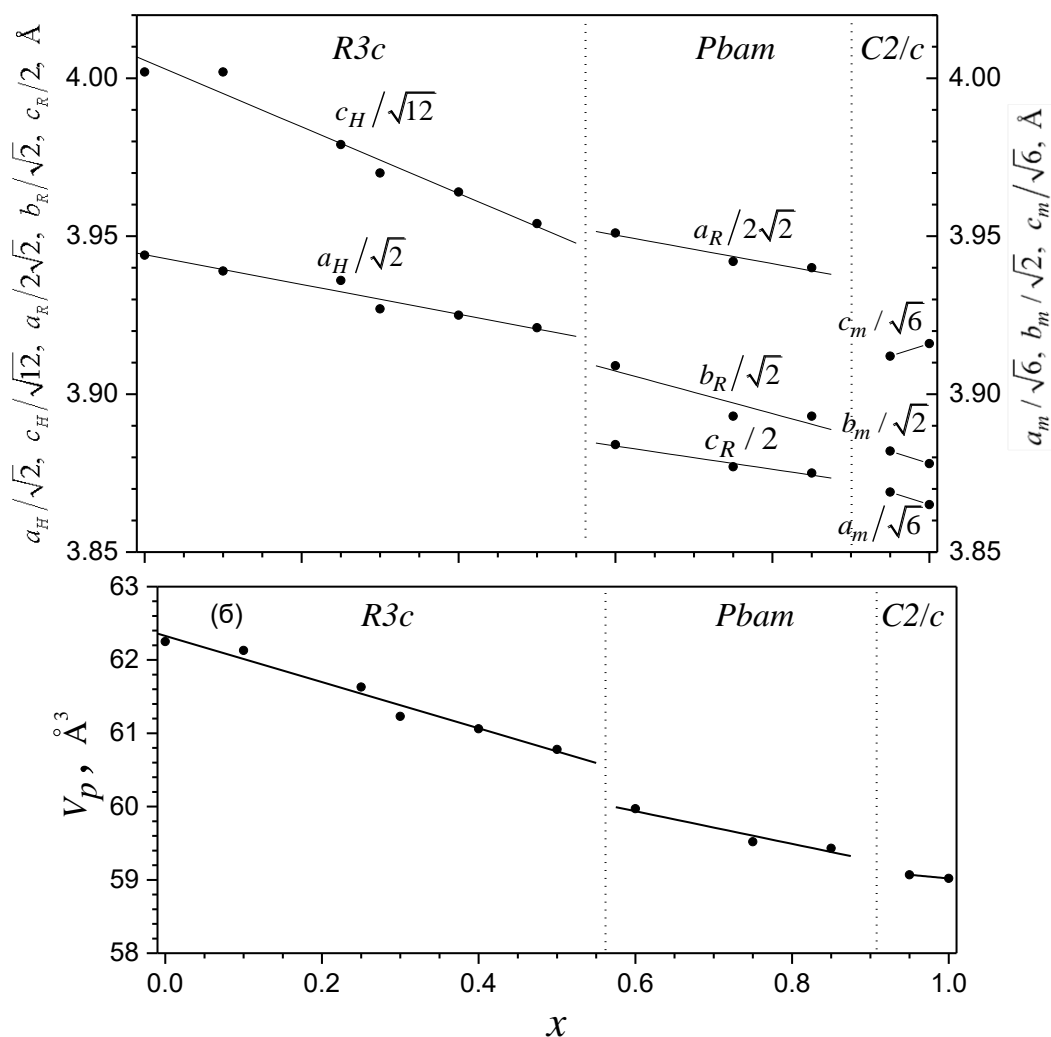


Рисунок 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки (а) и объема приведенной ячейки (б) для ТР $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ многих материалов спинового стекла (см., например, [6]).

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № Т16Р-079) и РФФИ (грант № 16-52-00072_Бел_а).

- [1] A.A. Belik. J.Solid. State Chemistry 195, 32 (2012).
- [2] M. Azuma, H. Kanda, A.A. Belik, Y. Shimakawa, M. J. Takano. Magn. Mater. 310, 1177 (2007).
- [3] A.N. Salak, D.D. Khalyavin, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, N.M. Olekhnovich, A.D. Shilin, V.V. Rubanik. J. Solid State Chem. 247, 90 (2017).
- [4] D.D. Khalyavin, A.N. Salak, N.M. Olekhnovich, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, P. Manuel, I.P. Raevski, M.I. Zheludkevich, G.S. Ferreira. Phys. Rev. B89, 174414 (2014).
- [5] M.R. Suchomel, C.I. Thomas, M. Allix, M.J. Rosseinsky, A.M. Fogg, and M.F. Thomas. Appl.Phys. Lett. 90, 112909-1-3 (2007).
- [6] I.P. Raevski, V.V. Titov, M.A. Malitskaya, E.V. Eremin, S.P. Kubrin, A.V. Blazhevich, H. Chen, C.-C. Chou, S.I. Raevskaya, I.N. Zakharchenko, D.A. Sarychev, S.I. Shevtsova, J.Mater. Sci. 49, 6459 (2014)

DIELECTRIC STUDIES OF CERAMIC FERROELECTRIC RELAXORS $\text{Pb}_2\text{B}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_6$ (B^{3+} -Sc, In, Yb; B^{5+} -Nb, Ta) OBTAINED BY MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS

¹Raevskaya S.I.*, ²Gusev A.A., ²Isupov V.P., ¹Raevski I.P.,
¹Kubrin S.P., ¹Titov V.V., ¹Malitskaya M.A., ¹Sitalo E.I.

¹Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090, Russian Federation, Rostov-on-Don, Stachki Ave., 194.

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch RAS, 630128, Russian Federation, Novosibirsk, Kutateladze Str. 18.

*sveta.raevskaya@mail.ru

Ferroelectric perovskites of the $\text{Pb}_2\text{B}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_6$ type, are widely used as components of many functional materials exhibiting giant dielectric, pyroelectric, piezoelectric, etc responses. Properties of these oxides depend on the ordering degree of B^{3+} and B^{5+} cations. While in the ordered state a sharp ferro- or antiferroelectric phase transition takes place, in the disordered state they exhibit a diffuse and frequency-dependent maximum of the dielectric permittivity typical of relaxors.

Recently we have found out that the use of mechanochemical synthesis enables one to modify substantially relaxor properties of ceramics of the disordered perovskites $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{Ta}^{5+}\text{O}_6$ and $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ [1,2]. This effect is believed to be caused by the changes of the degree of the short-range ordering. Such explanation is supported by changes in the magnetic phase transition temperature of $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_6$ powders (B^{5+} - Nb, Ta) obtained by mechanochemical synthesis [3]. In the present study we investigated the effect of the conditions of the mechanochemical synthesis on the structure and dielectric properties of several $\text{Pb}_2\text{B}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_6$ ceramics (B^{3+} - Sc, In, Yb and B^{5+} - Nb, Ta). Mechanochemical synthesis was carried out using high-energy planetary-centrifugal mill AGO-2 with steel balls and steel jars at a high rotation speed of the supporting disk (890 rpm).

It was found out that high-energy mechanical activation stimulates disordering of B^{3+} and B^{5+} cations in ceramics of the $\text{Pb}_2\text{B}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_6$ perovskites studied. In some cases it appeared to be possible to vary within a wide range compositional ordering degree of the B^{3+} and B^{5+} cations and correspondingly both the temperature and diffusion of dielectric permittivity maxima in ceramics by changing the regimes of the mechanochemical synthesis and/or using different starting materials (either oxides or preliminary synthesized $\text{B}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_4$ precursors) [4]. The parameters of the dielectric spectra of the samples also depend on the conditions of the mechanochemical synthesis

This study was partially supported by RFBR (project 17-03-01293_a) and by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project 3.1649.2017/4.6).

[1] A.A. Gusev, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, E.G. Avvakumov, V.P. Isupov, I. P. Raevski, H. Chen, C.-C. Chou, S.P. Kubrin, S.V. Titov, M.A. Malitskaya, A.V. Blazhevich, D.A. Sarychev, V.V. Stashenko, S.I. Shevtsova. *Ferroelectrics*. 475, 41 (2015).

[2] S.I. Raevskaya, A.A. Gusev, V.P. Isupov, S.P. Kubrin, I.P. Raevski, V.V. Titov, H. Chen. *Ferroelectrics*. 525, 37 (2018).

[3] A.A. Gusev, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, V.P. Isupov, E.G. Avvakumov, I. P. Raevski, H. Chen, C.-C. Chou, S.P. Kubrin, S.V. Titov, M.A. Malitskaya, D.A. Sarychev, V.V. Stashenko, S.I. Shevtsova. *Ferroelectrics*. 496, 231 (2016).

[4] I.P. Raevski, A.A. Gusev, V.P. Isupov, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, H. Chen. *Ferroelectrics*. 525, 54 (2018).

DIELECTRIC AND MOSSBAUER STUDIES OF FERROELECTRIC AND MAGNETIC PHASE TRANSITIONS IN $\text{Pb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{MO}_6$ (M-Nb, Sb) SOLID SOLUTION MULTIFERROICS OBTAINED BY HIGH-PRESSURE SYNTHESIS

¹Raevski I.P.*, ²Pushkarev A.V., ²Olekhnovich N.M., ²Radyush Yu.V., ¹Raevskaya S.I.,
¹Kubrin S.P., ¹Titov V.V., ¹Malitskaya M.A.

¹Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090,
Rostov-on-Don, Stachki Ave., 194, Russia

²Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of
Belarus, 220072, P. Brovka Str., 19, Minsk, Belarus

**igorraevsky@gmail.com*

Multiferroics are of great interest as promising multifunctional materials. An important task is the search for the routes of changing the temperatures of their ferroelectric (T_C) and magnetic (T_M) phase transitions. The scope of the present work was the study of the effect of magnetic ion Cr^{3+} substitution for Fe^{3+} in Pb_2FeMO_6 (M-Nb, Sb) perovskite multiferroics on their T_C and T_M values. Our studies have shown that solid solution compositions with the perovskite structure in these systems can be obtained only by using the high pressure (4-6 GPa) synthesis.

The values of T_C were determined using the dielectric measurements. These studies have shown that addition of Cr to both $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$ and $\text{Pb}_2\text{FeSbO}_6$ leads to a dramatic lowering and diffusion of the dielectric permittivity maximum and its shift to lower temperatures [1, 2].

For estimation of T_M the intensity η of Mössbauer spectrum was measured in the course of sequential decreasing of the temperature. The appearance of magnetic ordering below T_M causes the transformation of the paramagnet Mössbauer doublet (or singlet in the highly-ordered compositions) into Zeeman sextet, which is accompanied by a dramatic decrease of η value. A composition dependence of T_M for $\text{Pb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_6$ is very similar to that observed at diluting $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$ with non-magnetic ions [3], implying the lack of magnetic exchange between Fe^{3+} and Cr^{3+} . The reason of such behavior seems to be the difference in the electronic configurations of Fe^{3+} and Cr^{3+} . In the case of $\text{Pb}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{SbO}_6$ no substantial changes of T_M were observed [2]. Similar behavior observed in disordered $\text{Pb}_2\text{FeSbO}_6$ was ascribed to the breaking of the long-range antiferromagnetism of the I-type, typical of the highly-ordered $\text{Pb}_2\text{FeSbO}_6$ and formation of the short-range spin-glass state [4].

This study was partially supported by RFBR and BRFR.

[1] S.I. Raevskaya, S.P. Kubrin, A.V. Pushkarev, N.M. Olekhnovich, Yu.V. Radyush, V.V. Titov, M.A. Malitskaya, I.N. Zakharchenko, H. Chen, C.-C. Chou, I.P. Raevski. *Ferroelectrics*. 509, 40 (2017).

[2] S.I. Raevskaya, S.P. Kubrin, A.V. Pushkarev, N.M. Olekhnovich, Y.V. Radyush, V.V. Titov, H. Chen, C.-C. Chou, M.A. Malitskaya, I. P. Raevski, V.V. Stashenko, D.A. Sarychev. *Springer Proc. Phys.* 207, 196 (2018).

[3] I.P. Raevski, S.P. Kubrin, V.V. Laguta, M. Marysko, H. Chen, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, C.-C. Chou, A.V. Blazhevich, E.I. Sitalo, D.A. Sarychev, T.A. Minasyan, A.G. Lutokhin, Yu.N. Zakharov, L.E. Pustovaya, I.N. Zakharchenko, M.A. Malitskaya. *Ferroelectrics*. 475, 20 (2015).

[4] Yu. O. Zagorodniy, R. O. Kuzian, I. V. Kondakova, M. Marysko, V. Chlan, H. Štěpánková, N. M. Olekhnovich, A. V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, I.P. Raevski, B. Zalar, V. V. Laguta, V.A. Stephanovich. *Phys. Rev. Materials*. 2, 014401 (2018).

ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ A_2B_6 ПРИ ДВУХФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ВБЛИЗИ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

Семенова Л.Е. *

Институт общей физики им. А.М.Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

*sl@kapella.gpi.ru

Спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния (КР) света представляет интерес с точки зрения исследования возбуждений и их взаимодействий в твердых телах. Гиперкомбинационное рассеяние (ГКР) света является трехфотонным процессом, при котором происходит излучение фотона рассеянного света и рождение фонона при одновременном поглощении двух фотонов возбуждающего излучения. Вследствие увеличения числа фотонов, ГКР дополняет возможности комбинационного рассеяния. Резонансное гиперкомбинационное рассеяние не только несет информацию о частоте фононов, запрещенных в КР, но и позволяет извлекать из спектров ГКР новые данные о двухфотонно-разрешенных состояниях.

Экспериментальные исследования гиперкомбинационного рассеяния света при двухфотонном возбуждении вблизи края поглощения проводились в кристаллах CdS и ZnSe [1-3]. Наблюдаемые особенности в спектрах ГКР объяснялись в рамках экситонной модели. В работах, посвященных теоретическому исследованию резонансного ГКР в полупроводниках [4-5], в качестве промежуточных состояний рассматривались экситоны Ванье.

Представленная работа посвящена теоретическому исследованию резонансного ГКР света на продольных оптических (ЛО) фононах в полупроводниках A_2B_6 структуры вюртцита, верхняя валентная зона в которых, как известно, расщеплена на три близко-лежащие подзоны [6]. Процесс рассеяния рассматривался в рамках двухзонной модели и учитывались только дипольно-разрешенные переходы и внутризонный фрелиховский механизм экситон-фононного взаимодействия. Этому процессу соответствует последовательность промежуточных экситонных состояний s - p - s . Рассматривалась геометрия рассеяния, при которой экситоны трех серий участвуют в ГКР. Предполагалось, что в качестве промежуточных состояний могут быть как экситоны Ванье, так и несвязанные электронно-дырочные пары.

Была рассмотрена последовательность промежуточных состояний, относящихся к одной серии. Выполнены оценки частотной зависимости относительного вклада этой последовательности в резонансное ГКР с учетом дискретных экситонных состояний и свободных электронно-дырочных пар в качестве промежуточных состояний. Сравнение с результатами расчета, полученными для экситонной модели, показало, что пренебрежение кулоновским взаимодействием электрона и дырки в этом случае может оказывать заметное влияние на вклад рассматриваемой последовательности в ГКР.

Была вычислена частотная зависимость сечения резонансного ГКР света на ЛО-фононах в кристалле CdSe, при этом в качестве промежуточных состояний электронной системы рассматривались экситоны Ванье и несвязанные электронно-дырочные пары. При вычислении были использованы следующие параметры кристалла для трех экситонных серий:

$$R_A = 0.0158 \text{ эВ}, \quad R_B = R_C = 0.0161 \text{ эВ}, \quad E_{cv}^A = 1.833 \text{ эВ}, \quad E_{cv}^B = 1.8571 \text{ эВ}, \quad E_{cv}^C = 2.272 \text{ эВ}, \\ f_{1sA}^\perp = 0.75 \times 10^{-3}, \quad f_{1sB}^\perp = 0.54 \times 10^{-3}, \quad f_{1sC}^\perp = 2.8 \times 10^{-3} \quad [6], \quad \text{где } f_{1s}^\perp \text{ – сила осциллятора для } 1s$$

экситонного состояния, R – энергия связи экситона, E_{cv} – ширина запрещенной зоны. При расчетах учитывались следующие полуширины экситонных линий: $\Gamma_A = 4$ мэВ, $\Gamma_B = 6$ мэВ и $\Gamma_C = 80$ мэВ [6].

Вычисления были выполнены в предположении, что для состояний непрерывного спектра при энергии относительного электронно-дырочного движения ΔE_k больше некоторой величины E_0 ($\Delta E_k > E_0$) кулоновским взаимодействием электрона и дырки можно пренебречь и рассматривать несвязанные электронно-дырочные пары. Результаты представлены на рис. 1. Кривая (1) получена для экситонной модели, а кривые (2), (3) и (4) соответствуют $E_0=0.5R$, $0.25R$ и 0 . Как видно из рисунка, переход к волновым функциям несвязанных электронно-дырочных пар может оказать заметное влияние на частотную зависимость сечения рассеяния.

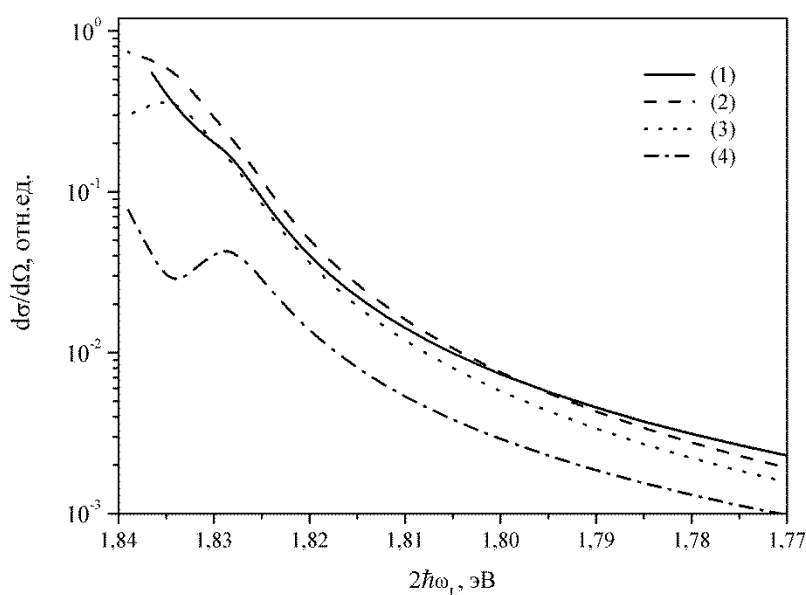


Рисунок 1. Сечение ГКР света на LO-фононах в CdSe в зависимости от удвоенной энергии фотонов возбуждающего излучения

Работа подготовлена при поддержке программы президиума РАН №7 “Актуальные проблемы фотоники, зондирование неоднородных сред и материалов”.

- [1] K. Inoue, K. Yoshida, F. Minami, Y. Kato. Phys. Rev. B 45, 8807 (1992).
- [2] K. Inoue, F. Minami, Y. Kato, K. Yoshida, K. Era. J. Cryst. Growth. 117, 738 (1992).
- [3] V.A. Maslov, K.K. Ondriash, Yu.N. Polivanov, K.A. Prokhorov, L.E. Semenova, Yu.L. Chuzavkov. Laser Physics 6, 132 (1996).
- [4] A. Garcia-Cristobal, A. Cantarero, C. Trallero-Giner, M. Cardona. Phys. Rev. B 58, 10443 (1998).
- [5] L.E. Semenova, K.A. Prokhorov. ЖЭТФ 123, 1048 (2003).
- [6] В.В. Соболев. Зоны и экситоны соединений группы $A^{II}B^{VI}$. Штиинца, Кишинев (1980). 256 с.

ТУННЕЛИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ p-Si /n-TiO₂

Сидорова Т.Н.*, Данилюк А.Л.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Республика Беларусь, г. Минск, ул. Бровки, 6

* *sharsu_antea@bk.ru*

Среди полупроводников диоксид титана (TiO₂), как материал для гетерогенного фотокатализа, получил наибольшее распространение [1,2]. Он обладает значительной фотокаталитической активностью в УФ диапазоне, характеризуется высокой устойчивостью к процессам коррозии и отсутствием токсичности, что позволяет применять его в самоочищающихся покрытиях, а также при бытовой и промышленной очистке воды и воздуха [3]. Под действием света в этом материале эффективно генерируются неравновесные электронно-дырочные пары [4], которые участвуют в каталитических процессах нейтрализации органических соединений на его поверхности [3].

Ширина запрещенной зоны оксида титана составляет 3,0–3,2 эВ (в зависимости от кристаллической фазы), поэтому, он проявляет значительную фотокаталитическую активность в ультрафиолетовой области спектра. В спектре солнечного света доля излучения с соответствующими длинами волн не превышает 7%. Определяющую роль в поверхностном фотокатализе играют процессы переноса носителей заряда на поверхностные состояния и реакции с их участием. Однако механизмы переноса генерируемых неравновесных носителей заряда и их роль в фотохимических процессах на поверхности TiO₂ детально не анализировались. При нанометровых размерах слоев, целесообразно ожидать доминирующую роль туннелирования неравновесных носителей заряда на поверхностный состояния. В связи с этим целью данной работы явилось моделирование туннельного переноса электронов, возбуждаемых солнечным светом, в гетероструктуре n-TiO₂/p-Si, через барьеры, образованные потенциальным рельефом поверхностных состояний (ПС), возникающих в результате адсорбции на поверхности TiO₂ примесей и химических соединений.

В общем случае потенциальный барьер для электронов на поверхности оксида титана имеет достаточно сложную форму. Для расчета коэффициента туннельного прохождения разработана модель на основе метода фазовых функций (МФФ) [5], позволяющая рассчитывать туннельную прозрачность для потенциалов достаточно сложного вида. Модель учитывает форму барьера, потенциал сил изображения, позволяет включать потенциальный рельеф границы раздела.

Согласно МФФ туннельная прозрачность (коэффициент туннельной прозрачности) барьера высотой $U(x)$ определяется выражением

$$D(E) = \exp\left(\frac{1}{k} \int_0^d U(x)[b(x) \cos(2kx) - a(x) \sin(2kx)] dx\right) \quad (1)$$

где $k(E) = (8\pi^2 m^* E / h^2)^{1/2}$ – волновой вектор туннелирующих электронов без учёта спиновых компонент; m^* и E – эффективная масса и энергия туннелирующего электрона; h – постоянная Планка; d – ширина туннельного барьера; $B(x)$ – комплексная функция отражения в точке x потенциального барьера $U(x)$. Компоненты функции отражения:

$$\frac{da(x)}{dx} = \frac{U(x)}{2k} [-\sin(2kx) - 2b + (a^2 - b^2) \sin(2kx) - 2ab \cos(2kx)] \quad (2)$$

$$\frac{db(x)}{dx} = \frac{U(x)}{2k} [\cos(2kx) + 2a + (a^2 - b^2) \cos(2kx) - 2ab \sin(2kx)] \quad (3)$$

Потенциал $U(x)$ включает в себя поверхностный барьер, потенциал сил изображения, потенциал рассеяния и высокий узкий пик, характеризующий наличие локальных барьеров.

Результаты расчета коэффициента туннельного прохождения на ПС, образованные адсорбированными слоями на поверхности оксида титана в составе гетероструктуры Si/TiO₂, облучаемой светом в нейтральной газовой среде, представлены на рис. 1-4.

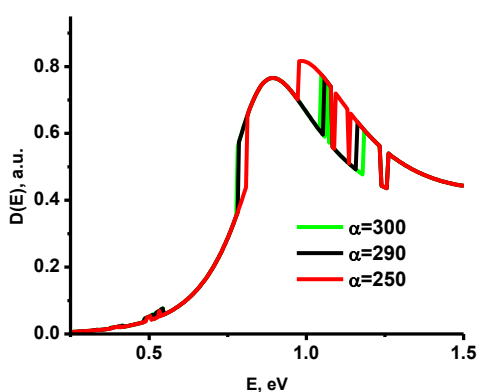


Рисунок 1 Изменение коэффициента прохождения в зависимости от характерной ширины барьера σ

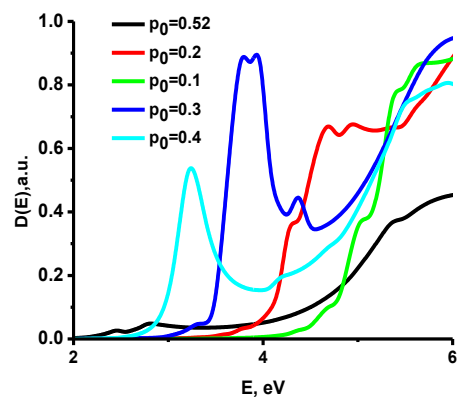


Рисунок 2 Коэффициент прохождения в зависимости от параметра рассеяния ρ_0

При наличии узкого высокого барьера в середине потенциальной ямы, характеризующего локальный барьер, коэффициент изменяется не монотонно (Рис.1-2). При определенной высоте узкого барьера на зависимости коэффициента прохождения появляются неустойчивости (возмущения).

При значении величины $\sigma=250$, характеризующей ширину барьера, возмущения возникают при энергии электронов относительно дна зоны проводимости $E=1.0$ эВ и коэффициент $D(E)$ достигает максимального значения $=0,85$ (рис.1), тогда как при значении $\sigma=300$ неустойчивости наблюдаются при $E=1,1$ эВ и максимальное значение $D(E)=0,7$.

Влияние параметра потенциала рассеяния ρ_0 на коэффициент туннельного прохождения иллюстрируют рис. 2-4. Наибольшее возмущение в виде двух последовательных дополнительных пиков на зависимости $D(E)$ наблюдается при значениях $\rho_0=0,3-0,4$ (рис.3). Максимальное значение коэффициента прохождения ($D=0,8$) достигается при $\rho_0=0,3$, когда с ростом значения ρ_0 возмущение возникает при меньших величинах E . Однако при дальнейшем увеличении $\rho_0=0,4-0,52$ пик снижается и зависимость снова становится почти монотонной $\rho_0=0,52$, рис.4.

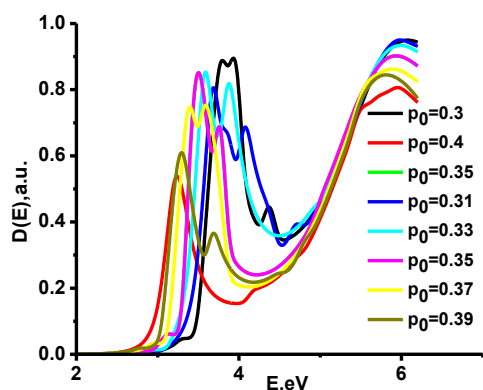


Рисунок 3- Коэффициент прохождения в зависимости от величины параметра потенциала рассеяния ($p_0=0,4 - 0,5$)

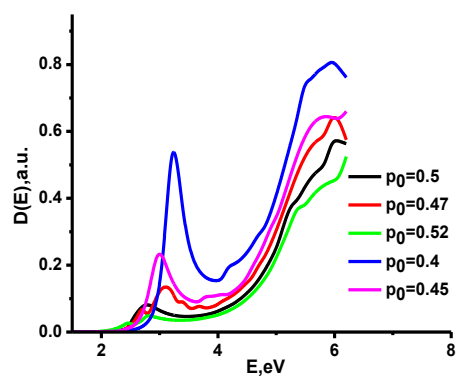


Рисунок 4- Коэффициент прохождения в зависимости от величины параметра потенциала рассеяния ($p_0=0,4 - 0,5$)

Таким образом с помощью разработанной модели на основе метода фазовых функций были проведены расчеты коэффициента туннельного прохождения электронов на поверхностные состояния, образованные органическими комплексами на поверхности оксида титана. Показано, что изменение формы потенциального барьера на поверхности гетероперехода кремний/оксиды титана, содержащей органические комплексы, приводит к немонотонной зависимости коэффициента прохождения электронов на поверхностные состояния от их энергии. Коэффициент прохождения характеризуется спадом в области относительно высоких энергий, выше уровня Ферми.

При смещении узкого пика в потенциальном барьере в сторону больших энергий в коэффициенте прохождения возникает два пика, в которых появляются дополнительные флуктуации.

Особенности коэффициента прохождения объясняются интерференцией проходящей и отраженной волн, волны надбарьерного прохождения и отраженной волны в условиях сложного потенциального барьера.

[1] M. Barrera, J. Pla, C. Bocchi, A. Migliori. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92, 1115 (2008).

[2] Н.М. Денисов, А.В. Баглов, В.Е. Борисенко, Е.В. Дроздова. Неорганические материалы **52**, 498 (2016).

[3] Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбГУ (1999). 303 с.

[4] A. L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates. Chemical Reviews 95, 735 (1995).

[5] В.В. Бабинов. Метод фазовых функций в квантовой механике. Наука, М. (1976). 288 с.

THE INFRA RED SPECTRA OF BISMUTH FERRITE AT SUBSTITUTION OF BISMUTH BY RARE EARTH ELEMENT

¹Sobol V.*, ^{1,2}Korzun B., ¹Fedorcov Ch., ³Mazurenko O., ⁴Bizhigitov T., ⁴Tomaev S.,
⁴Nushnimbaeva B., ⁴Egemberdieva S., ⁴Nauryzbaev A.

¹Belarusian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya Street, Minsk 220030, Belarus

²The City University of New York, Borough of Manhattan Community College, 199 Chambers Street, New York, NY 10007, U.S.A.

³Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, 66 Nezavisimosti Ave., Minsk 220072, Belarus

⁴Taraz State Pedagogical University, 62 Tole bi St., Taraz 080001, Kazakhstan

* *vrsobol@mail.ru*

The solid solutions of bismuth ferrite $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ being rhombohedrally distorted perovskite structure have been synthesized by means of solid-state reaction method and also have been tested by X-ray diffraction analysis and infrared reflective spectrometry. The reflectance spectroscopy has shown a band appearance at 18 micrometer and the displacement of this band into the red part of spectrum under the increase of the substitutive element quantity up to 0.20. This behavior is nontrivial and is discussed in terms of the decrease of the reduced mass for the chain of valence bonds under an additional energy dissipation and the renormalization of elastic coupling constants.

The bismuth ferrite BiFeO_3 is known to be a promising material being a magnetoelectric one because both the ferroelectric and antiferromagnetic orders coexist in it at room temperature. The observation of an antiferromagnetic domain switching in its films by an external electric field indicates that there is a principal possibility of applying this material in novel electronic devices. It is rather actual to transform the anti ferromagnetic spin configuration of BiFeO_3 in to ferromagnetic one by any destroy action on to a spiral modulated spin structure including chemical doping. Particularly it is proposed to use some rare earth elements for the substitution of Bi because their radii are less of the own ion radius. The goal of this paper is to determine the influence of the Bi substitution by Gd and Nd on optic spectra and crystal lattice dynamics. The substituted solid solutions of the types $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ with the atomic part of the substitutive element x up to 0.20 were synthesized by means of the solid-state reaction method using powders of oxides Bi_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , and Fe_2O_3 of pure grade quality. The X-ray diffraction method was applied for structure study, the infrared reflection spectra of the samples in tablet powder mixtures were recorded with VERTEX 80v FT-IR spectrometer.

The results on X-ray data (Fig. 1) indicate reflexes of impurity phases. At a Gd the impurity phase lines are stronger up to 10%. It is noted [1], following to the phase equilibrium diagram for the bismuth oxide-iron oxide system there are three compounds in this system. A high volatility of bismuth oxide leads to thermodynamic instability of desired compound. At an interaction of identical amounts of bismuth oxide and iron oxide resulting to the formation of a stoichiometric composition 1: 1: 3 the dominant transport of Bi atoms in the reaction zone takes place and destabilizes the crystal lattice of already formed product leading to the formation of a Bi enriched phase. The ceramic technology realizes a pseudomonophasic composition with an accuracy of up to 5% for an impurity phase of 25: 1: 39 and a synthesis of single-phase bismuth ferrite by this method is rather difficult if at all is possible [1].

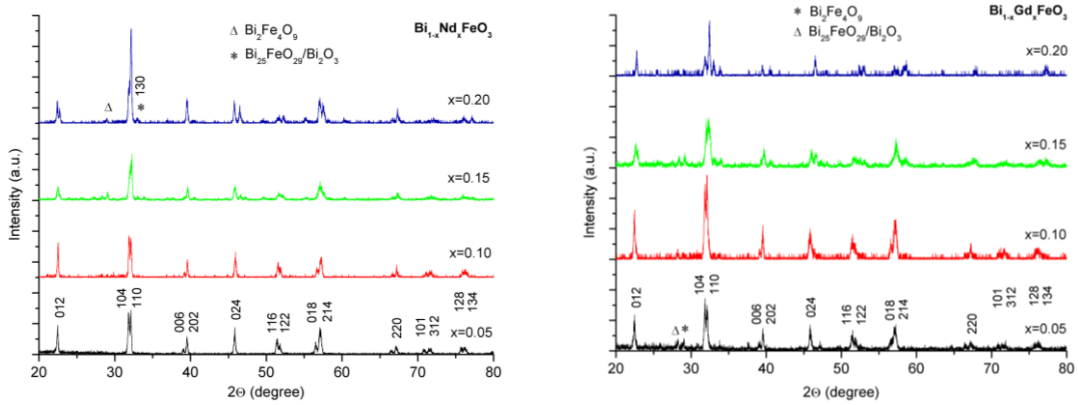


Figure 1. X-ray diffraction spectra for Bi–Nd–Fe–O and Bi–Gd–Fe–O system.

In the present case, the initial stoichiometric ratio of the reagents led to the realization of impurity phases in an amount of 5-10 wt. %, the introduction of doping elements in the form of the corresponding rare earth oxides somewhat suppresses the formation of impurity phases. It can be due to a relative decrease of the amount of volatile component. It can be seen the presence of 25: 1: 39 and 2: 4: 9 impurity phases via the lines at angles less than 30° . As mentioned earlier, it is especially pronounced for the composition with Gd. The overall position of the spectral lines in the region $40^\circ - 50^\circ$ correlates better with the data [2, 3], whereas in [4] the general spectrum is shifted to the right. Comparison with other results shows, however, that these inhomogeneous compositions have a dominant phase characterized by rhombohedral structure at introducing up to 15-20 at. %.

Reflection spectra (Fig. 2) show the activation of the strength of optical oscillator at $18 \mu\text{k}$ at an initial insignificant increase of doping elements. The band's maximum moves to the red side firstly. According to others [6], this line in a pure bismuth ferrite is also observed, but it is sufficiently appreciable in magnitude (about 20%) at liquid hydrogen. As the temperature increases the band decreases and also weakly shifts to the red region. In present case, a somewhat opposite picture is observed: the reflection is initially small in comparison with [5] but as the ions (Gd or Nd) are introduced this line increases and reaches of about 40 % upon doping of 20 at.%. As if both the decrease in the intensity of vibrations with decreasing temperature and the introduction into Bi lattice of foreign elements leads to a similar effect. Reflection intensification with decreasing temperature is also in [6], where for 295 K and 50 K the coefficient is of 37% and 50% respectively

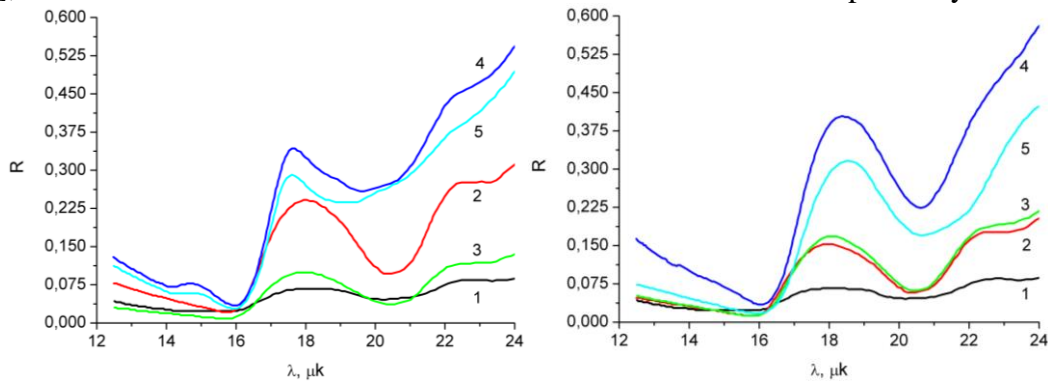


Figure 2. Reflection spectra of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ (to left, 1 – BiFeO_3 ; 2 – $\text{Nd}_{0,05}\text{Bi}_{0,95}\text{FeO}_3$; 3 – $\text{Nd}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{FeO}_3$; 4 – $\text{Nd}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_3$; 5 – $\text{Nd}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$) and $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (to right, 1 – BiFeO_3 ; 2 – $\text{Gd}_{0,05}\text{Bi}_{0,95}\text{FeO}_3$; 3 – $\text{Gd}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{FeO}_3$; 4 – $\text{Gd}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{FeO}_3$; 5 – $\text{Gd}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{FeO}_3$) at room temperature.

In the unit cell of BiFeO_3 the eight Bi atoms form a rhombohedron elongated along the spatial diagonal, having one Bi atom in the center. The initial Fe-O_6 octahedra at cubic positioning after their part opposite rotation remain within the formed cell only as fragments of Fe-O_3 . The total number of

vibration modes, their type, is known to depend on the number of ions in the unit cell and their local symmetry. These can be represented by means of irreducible representations of local symmetry for groups of equivalent atoms in the terminology of formalism of so-called factor-group. For a rhombohedrally distorted perovskite the local symmetry of Bi and Fe corresponds to C_3 , and six oxygen ions correspond to C_1 symmetry. Accordingly, the characters of these complexes in the traditional terminology are known as

	E	C_3	C_3^2
A	6	0	0

	E
A	18

The factor-group as the space group reduced to the translation group defines the symmetry of directions and it is isomorphic to the point group C_{3v} that has the following tabular characters

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Accordingly, the motion of the atoms can be written in the form of vibrations of the group C_{3v} . Namely there are four ordinary A_1 , A_2 and four two-dimensional E normal vibrations belonging to Bi, Fe and respectively ten the similar vibrations for oxygen ions : $a^{\text{Bi, Fe}} = A_1 + A_2 + 2E$; $a^{\text{O}} = 3A_1 + 3A_2 + 6E$. This representation reveals the nature of the relative dynamics of ions in the chains of their chemical bonds. For Bi ion having the coordination number in the cubic approximation of 12, the discussed absorption is caused by a two-dimensional E vibration associated with the motion of ions in the valence chains containing ions $-\text{Bi}-\text{O}-\text{Gd}(\text{Nd})-\text{O}-\text{Bi}-\dots$ in the crystallographic plane oriented on normal to axis of highest symmetry. The increase in absorption and the displacement of at initial levels of doping can not be interpreted by decreasing of the reduced mass of the chain of valence bonds. The initial decrease in the resonance frequency can be caused by the soften of elastic constants and also by an additional dissipation of energy. The subsequent behavior of the band with the shift of the resonance frequency in the opposite direction at the levels of doping corresponding to the nucleation of a new orthorhombic phase probably corresponds to the renormalization of the elastic coupling constants.

It should be noted that the presence of impurity phases certainly neutralizes the observed effects and partially changes the quantitative indicators, but the impurity phases can not be the cause of the observed phenomena since such an assumption would contradict to the logic of events, meaning that a small part of the general system dominates the formation of properties. When fulfilling the global requirement of additivity of a physical response, this approximation is most rational for adoption, except for exotic cases when a giant resonance or other processes for example a superconductivity can dominate over everything else on small parts of the system. Since such phenomena are not seen in the context under consideration, the already had fixed facts can be accepted as not contradicting the general state of the issue in the cognition and management of materials combining several types of order that is made these materials more perspective for the fundamental and applied field of knowledge.

- [1] V. Denisova, N. Belousova, V. Jereb, V. Skorirov. J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2, 5, 146 (2012).
- [2] K. McDonnell, N. Wadnerkar, N. English, M. Rahman, Chem. Phys. Let., 572, 78 (2013).
- [3] J.-B. Li, G.H. Rao, Y. Xiao, J.K. Liang, J. Luo, G.Y. Liu, Acta Materialia 58, 3701 (2010).
- [4] A. Kumar, D. Varshney, Ceramics International 38, 3935 (2012).
- [5] S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Petzelt, J. Prokleška, R. Haumont, J. Kreisel, Phys. Rev. B 75, 024403 (2007).
- [6] G. Komandin, V. Torgashev, A. Volkov, O. Porodinkov, Fiz. Tv. Tela, 52 (4), 684 (2010).

ДИПОЛЬНОЕ СТЕКЛО В ПИРОСТАННАТЕ ВИСМУТА ЗАМЕЩЕННОГО ХРОМОМ

^{1,2,*}Удод Л.В.*, ²Ситников М.Н., ²Крети́нин В.В., ¹Молокеев М.С.

¹Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036 Россия

²Сибирский государственный университет науки и технологий им. Ак. М.Ф. Решетнева, Красноярск, 660037, Россия

**luba@iph.krasn.ru*

Многокомпонентные станаты висмута, относящиеся к структурным типам пирохлора и слоистого перовскита привлекают внимание в качестве новых материалов для электронных приборов и устройств хранения информации нового поколения.

Соединения пирохлоров с магнитными ионами, например $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, станаты $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Ho}, \text{Dy}$) относятся к высоко фрустрированным системам, имеющим ближний магнитный порядок и состояние спиновый лед. Химическую формулу пирохлоров записывают как $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$. Соединения пирохлоров, содержащие немагнитные ионы с неподеленной электронной парой, можно рассматривать как диэлектрический лед, диэлектрическое поведение которых объясняется локальными перескоками атомов в A и O' позициях между несколькими потенциальными минимумами. Это фактически означает, что домены находятся в состоянии постоянного изменения. Возможность иона O' занять оба положения приведет к упорядочению доменов на небольших расстояниях, например, в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

К семейству пирохлоров относится пиростаннат висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Тетраэдры $\text{Bi}_4\text{O}'$ в α -фазе $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_6\text{O}'$ имеют тенденцию к расположению ионов висмута в виде беспорядочного кольца вокруг идеального положения с некоторым предпочтением упорядочения между соседними атомами висмута [1]. Ионы висмута смещены из центра кольца перпендикулярно вдоль связи $\text{Bi}-\text{O}'$ и так же смещены в плоскости кольца, имеют шесть вырожденных состояний. Эти смещения приводят к полярным состояниям. В титанатах висмута дипольные моменты образуют стекло. Структура α -фазы $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ интерпретируется как моноклинная. Искажение структуры индуцирует асимметрию электронной плотности на ионе висмута и приводит к дипольному моменту [2]. Эффект неподеленной пары вызывает большую подвижность атомов висмута и кислорода в подрешетке $\text{Bi}_4\text{O}'$, и сильные смещения их из центров позиций, характерных для идеальной структуры пирохлора.

Замещение ионов олова в $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ионами Cr^{3+} должно снять шестикратное вырождение дипольного момента в результате смещения висмута к катиону хрома, что может привести к росту поляризации. Гетеровалентное замещение может индуцировать электронную поляризацию. Согласно структурным и теоретическим исследованиям, в кубической структуре пирохлора возможно образование дипольного стекла в результате замерзания дипольных моментов неподеленной пары электронов висмут-кислород. Изменение локальной симметрии структуры в результате катионного замещения приведет к усилению эффекта.

Цель работы установить коррелированные состояния дипольных моментов типа дипольного стекла в пиростаннате висмута, допированного ионами хрома $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ $x=0.05$ и 0.1 .

Синтез $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7, x=0.05$ и 0.1 осуществлялся методом твердофазной реакции. На синтезированных образцах выполнен рентгеноструктурный анализ на дифрактометре фирмы Bruker D8 ADVANCE X-ray при комнатной температуре. Все пики на рентгенограмме, за

исключением двух слабых примесных пиков неизвестной фазы, соответствуют моноклинной ячейке Pc в α -фазе $Bi_2Sn_2O_7$ [3].

Емкость и тангенс угла потерь измерены на анализаторе компонентов AM-3028 в интервале частот 0.1-1000 кГц и температур 100–750 К. Заряд и электрическое сопротивление регистрировались на Keithley 6517b electrometer в температурном интервале 300-750 К. Полевые зависимости электрической поляризации исследованы квазистатическим методом на частотах 10, 3 и 1 мГц в интервале температур 80 - 550 К.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $Bi_2(Sn_{1-x}Cr_x)_2O_7$, $x=0.05$ и 0.1 для ряда частот приведена на рисунке 1. В α -фазе для состава с $x=0.05$ диэлектрическая проницаемость слабо зависит от частоты и температуры. С ростом концентрации ионов хрома в интервале температур (370 - 560) К наблюдаются дополнительные аномалии в виде широких максимумов диэлектрических потерь, температура которых растет логарифмически от частоты. Зависимость частоты от температуры максимумов описывается экспоненциальной зависимостью $\omega = \omega_0 \exp(-\Delta E/kT)$ с энергией активации $\Delta E = 0.4$ eV, где k – постоянная Больцмана. Из соотношения $\omega\tau = 1$ время релаксации дипольных моментов подчиняется закону Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$, который описывает релаксацию в неупорядоченных системах. При замещении олова хромом ионы висмута смещаются из центра кольца с образованием электрических дипольных моментов. В состоянии стекла диполи случайно распределены в жесткой изотропной матрице и система не обладает поляризацией. Это состояние не является и параэлектрическим: каждый диполь помнит свою первоначальную ориентацию. При приближении к температуре $\beta \rightarrow \gamma$ фазового перехода диэлектрическая проницаемость резко возрастает.

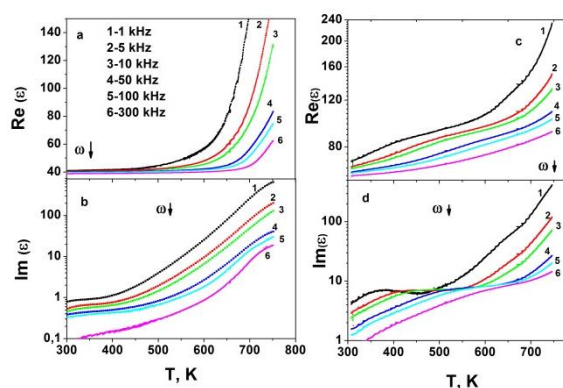


Рисунок 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости: а) реальная часть, б) мнимая часть $Bi_2(Sn_{0.95}Cr_{0.05})_2O_7$, с) реальная часть, д) мнимая часть $Bi_2(Sn_{0.9}Cr_{0.1})_2O_7$.

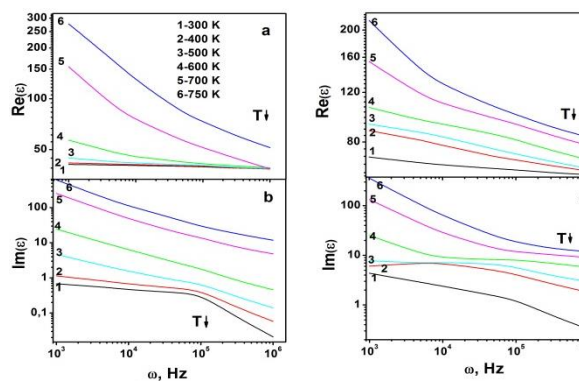


Рисунок 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости: а) реальная часть, б) мнимая часть $Bi_2(Sn_{0.95}Cr_{0.05})_2O_7$, с) реальная часть, д) мнимая часть $Bi_2(Sn_{0.9}Cr_{0.1})_2O_7$.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости $Bi_2(Sn_{1-x}Cr_x)_2O_7$, $x=0.05$ и 0.1 представлена на рисунке 2. Комплексную диэлектрическую проницаемость для состава с $x=0.05$ можно аппроксимировать степенной функцией $\epsilon = A/\omega^n$ до 10^5 Hz, а при более высоких частотах проницаемость спадает более резко. Дисперсия реальной части диэлектрической проницаемости в моноклинной фазе не превышает 10%, а диэлектрические потери убывают в несколько раз. При переходе в тригональную фазу дисперсия возрастает, и показатель степени растет от $n=0.05$ до $n=0.4$. Для состава с $x=0.1$ частотные зависимости $\epsilon(\omega)$ можно описать, используя Дебаевское выражение для $\epsilon(\omega, T)$. В пиростанатах висмута спектр времен релаксации вызван ионно-релакционной и электронно-релаксационной поляризацией.

Изменение механизма релаксации проявляется в окрестности 100 кГц. Выше 600 К мнимая часть диэлектрической проницаемости хорошо описывается зависимостью $\ln(\text{Im}(\varepsilon))=A+\Delta E/T$ с энергией активации, которая практически не зависит от частоты и концентрации и равна $\Delta E=0.82(2)$ eV. Диэлектрические потери и рост диэлектрической проницаемости вызваны ионной подсистемой в результате высокой подвижности ионов висмута в структуре пиростаната в области β - γ перехода.

Для двух составов поляризация линейно растет с полем и наблюдается небольшой гистерезис в моноклинной фазе. Ширина гистерезиса увеличивается с увеличением амплитуды квазистатического поля. Диэлектрическая восприимчивость $\chi=P/\varepsilon_0 E$, определенная в электрическом поле 800 V/cm, возрастает при нагревании в моноклинной фазе и обнаруживает максимум в области температуры перехода в состояние дипольного стекла. С ростом количества циклов измерений ширина гистерезиса в β - фазе линейно уменьшается и гистерезис смещается по оси поляризации с небольшим увеличением объемного заряда в нулевом поле. В β - фазе преобладает электронно-релаксационная поляризация. Зависимость поляризации от времени имеет вид:

$$P(t) = P_0 \int_0^\infty ds s^{10/9} \exp(-s^{2/3} \exp[-tw_0 \exp(-C/s)]) \quad (1)$$

В состоянии дипольного стекла при включении электрического поля поляризация растет как $P(t)=(t/\tau)^\delta \exp(-t/\tau)$ с $\delta=1/3$. При выключении постоянного электрического поля релаксация $P(t)$ описывается функцией $P(t)=P_0 (1-(t/\tau)^\delta)$, где время релаксации τ зависит от предыстории и с ростом номера цикла τ уменьшается. Кроссовер релаксации от степенной функции к логарифмической происходит в интервале $t=(20-40)$ с.

В β - фазе знак термоэдс меняется с положительного на отрицательный при $T=555$ К для $x=0.05$. С ростом концентрации смена знака термоэдс сдвигается в область дипольного стекла, где электросопротивление обнаруживает максимум. В моноклинной фазе существует дырочный тип носителей тока по примесным состояниям ионов хрома. В тригональной фазе преобладает электронный тип носителей тока по кислородным вакансиям.

Из частотной и температурной зависимости диэлектрической проницаемости в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$ обнаружено состояние дипольного стекла, которое подтверждается сменой знака термоэдс. В окрестности температуры замерзания дипольных моментов в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$ найден максимум электросопротивления. Локализация дырок в α - фазе в окрестности ионов хрома индуцирует смещение ионов висмута с образованием дипольных моментов. Выше температуры структурного α - β перехода существуют домены обеих фаз. Диффузия дырок и кислородных вакансий, закрепление их на доменных межкристаллических границах приводит к образованию заряда (к смещению по оси поляризации). Частичное экранирование заряженной границы электронами и их диффузия во внешнем электрическом поле вызывает гистерезис поляризации.

[1] A. Salamat, A.L. Hector, P.F. McMillan, and C. Ritter. *Inorg.Chem.* 50, 11905 (2011).

[2] A.L. Hector, S.B. Wiggin. *J. Solid State Chem.* 177, 139 (2004).

[3] I. R. Evans, J.A.K. Howard, J.S.O. Evans. *J. Mat.Chem.* 13(9), 2098 (2003).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРОБОЙ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Скоробогатов Р.П., Ханефт А.В.*

Кемеровский государственный университет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная,
6

* *avkhanef@mail.ru*

Перхлорат аммония (ПХА) является ионным диэлектриком ($\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$) с шириной запрещённой зоны порядка 5 эВ. ПХА относится к числу соединений, обладающих большим избытком кислорода. Это служит причиной его широкого применения в качестве окислительного компонента смесевых твердых ракетных топлив [1]. Электрический пробой монокристаллов ПХА изучен в [2, 3].

В работе проведено численное моделирование электрического пробоя монокристаллов ПХА. Решалась система обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dU_G}{dt} = -\frac{U_G - U_1}{\tau_G}, \quad (1)$$

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{U_G - U_1}{\tau} - \frac{U}{rC}, \quad (2)$$

$$\frac{dn}{dt} = G_0 + \alpha v_d n - k_r n^2 - \frac{v_d n}{L}, \quad (3)$$

$$c\rho \frac{dT}{dt} = q + \sigma E^2, \quad (4)$$

Напряжение на образце вычислялось по формуле:

$$U = \frac{U_1}{1 + R_0/r}. \quad (5)$$

Здесь приняты следующие обозначения: U_G – напряжение на конденсаторе C_G генератора импульсного напряжения; $\tau_G = RC_G$ – характерное время разряда конденсатора C_G ; U_1 – напряжение на конденсаторе RC -цепочки, формирователя переднего фронта импульса напряжения длительностью $\tau = RC$; U – напряжение на образце; n – концентрация электронов; α – коэффициент ударной ионизации электронов; k_r – константа рекомбинации электронов с дырками; μ и v_d – подвижность и дрейфовая скорость электронов; σ – удельная проводимость образца; S – площадь электрода; L – толщина кристалла ПХА; $r = L/(\sigma S)$ – сопротивление образца; T – температура образца; ρ и c – плотность и удельная теплоёмкость ПХА; q – удельная скорость тепловыделения при разложении ПХА.

Уравнения (1) и (2) описывают процессы в электрическом разрядном контуре. Кинетическое уравнение (3) для электронов включает в себя процессы ударного размножения

электронов, рекомбинацию с дырками и выноса из диэлектрика [4]. В (3) включен генерационный член G_0 , который учитывает образование электронов в объеме диэлектрика вследствие фоновой генерации или экзоэлектронной эмиссии из электродов [5].

Численные расчеты проведены при $U_G(0) = 10$ кВ, $U_1(0) = U(0) = 0$, $C_G = 25$ нФ, $R = 330$ Ом и ограничивающем ток, сопротивлении $R_0 = 150$ Ом. Емкость C варьировалась. Коэффициент ударной ионизации электронов вычислялся по выражению [2]:

$$\alpha = 10^4 \exp\left[-\left(8,4 \cdot 10^6 / E\right)^{0,4}\right], \text{ см}^{-1}.$$

За напряжение пробоя при численном решении системы уравнений (1) – (5) принималось напряжение U^* в точке изменения знака производной dU/dt (рис. 1) [4].

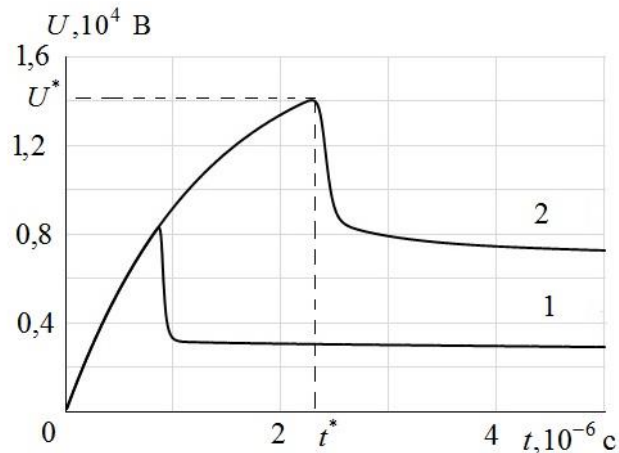


Рисунок 1. Зависимость напряжения на образце от времени при $\tau = 1,5$ мкс и $L = 0,03$ (1), 0,01 см (2) (расчет).

На рис. 2 приведены результаты расчетов зависимости электрической прочности монокристаллов ПХА ($E^* = U^* / L$) от межэлектродного расстояния при $\tau = 1,5$ мкс. Эффект электрического упрочнения обусловлен тем, что скорость выноса электронов из образца становится меньше времени жизни электронов в объеме диэлектрика. Как видно из рис. 2, результаты расчетов (кривая 2) количественно близки к результатам эксперимента (кривая (1)) [2].

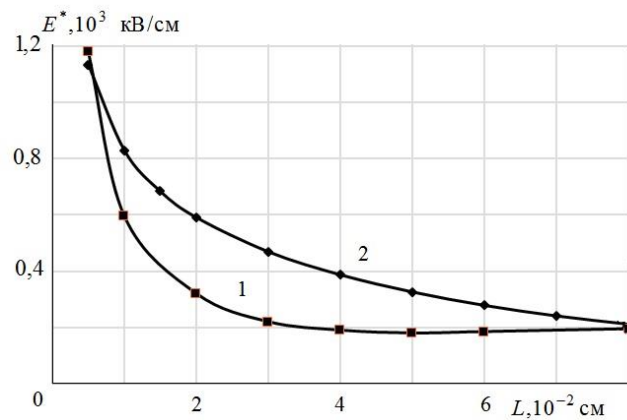


Рисунок 2. Зависимость электрической прочности ПХА от межэлектронного расстояния: 1 – эксперимент [2], 2 – расчет ($\tau = 1,5$ мкс).

На рис.3 приведены результаты расчетов зависимости электрической прочности ПХА от длительности переднего фронта импульса высокого напряжения τ . Кривые 1, 3 – эксперимент, кривые 2, 4 – расчет. Расчеты выполнены для $L = 0,03$ см (кривая 2), и $L = 0,01$ см (кривая 4). Увеличение электрической прочности E^* монокристаллов ПХА с уменьшением τ обусловлено запаздыванием электрического разряда. Согласно рис. 3, расчетные кривые E^* удовлетворительно численно согласуются с экспериментальными значениями E^* [3], однако качественно отличаются. Расчетные кривые зависимости электрической прочности монокристаллов ПХА от длительности переднего фронта импульса напряжения не выходят на плато при $\tau > 2$ мкс.

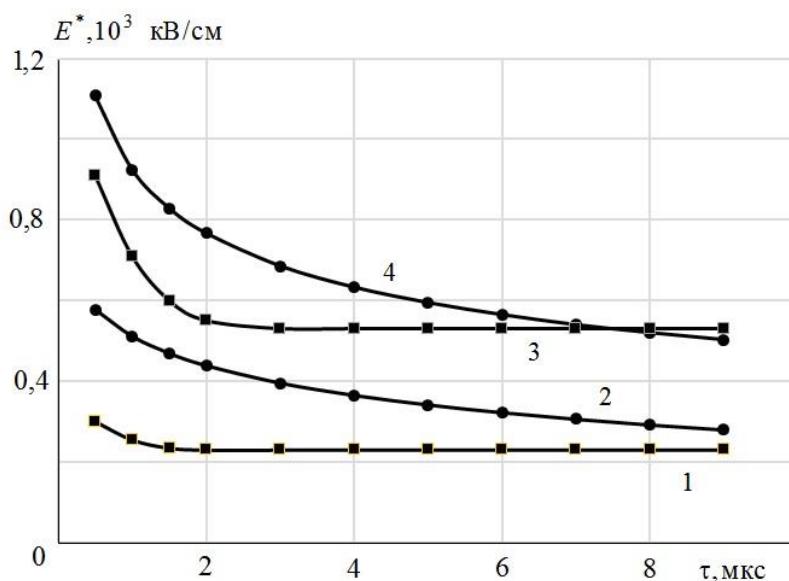


Рисунок 3. Зависимость электрической прочности ПХА от длительности переднего фронта импульса высокого напряжения τ : кривые 1, 3 – эксперимент [3]; кривые 2, 4 – расчет ($L = 0,03$ см (кривые 1, 2), $L = 0,01$ см (кривые 3, 4)).

Не полное соответствие результатов расчетов с экспериментом по электрической прочности монокристаллов ПХА от межэлектродного расстояния и длительности переднего фронта импульса напряжения обусловлено рассмотрением упрощенной модели электрического пробоя ПХА. Для более полного описания электрического пробоя ПХА необходимо решать систему уравнений непрерывности для электронов и дырок и уравнение Пуассона для объемного заряда с соответствующими граничными и начальными условиями.

Список литературы

- [1] Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко, В. Я. Зырянов, В. П. Бобрышев. Моделирование процессов горения твердых топлив. Наука, Новосибирск. (1985). 183 с.
- [2] И. Г. Ханефт, А. В. Ханефт. ЖТФ 65, 6, 200 (1995). Т. 65, В.6. – С. 200-203.
- [3] И. Г. Ханефт, А. В. Ханефт. ЖТФ 70, 4, 42 (2000).
- [4] В. Франц. Пробой диэлектриков. ИЛ, М. (1961). 208 с.
- [5] Ю. П. Райзер. Физика газового разряда. Наука, М. (1987). 536 с.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК VO₂

Храмова О.Д., Паршина Л.С.* , Новодворский О.А., Лотин А.А.

ИПЛИТ РАН - филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», 140700 Шатура, Россия

**ParshinaLiubov@mail.ru*

Основным свойством, обеспечивающим применение пленок диоксида ванадия, является наличие у них температурно – индуцируемой кристаллографической трансформации, сопровождающейся изменением электрических и оптических свойств [1]. Кроме фазового перехода в пленках оксидов ванадия имеется еще один механизм переключения – перераспределение ионизированной примеси (положительно заряженных подвижных зарядов – кислородных вакансий (O²⁻)) [2]. Этот механизм переключения может протекать в пленках оксидов ванадия и при комнатной температуре – электрическое переключение и называется мемристивным эффектом. Мемристивный эффект представляет собой значительное изменение величины проводимости под действием приложенного электрического поля, то есть переход из низкоомного состояния в высокоомное состояние. Такое переключение наблюдается в пленочных структурах металл – оксид – металл, которые называются мемристорами. Перспективой применения таких структур является возможность создания высокоэффективной энергонезависимой памяти, в которой роль элементарной ячейки выполняет мемристор. Мемристоры перспективны в создании компьютерных систем с аналоговой архитектурой искусственных нейронных сетей, позволяющих оптимизировать принцип обработки команд по сравнению с цифровым принципом [3, 4].

В представленной работе методом импульсного лазерного осаждения в бескапельном режиме на подложках с - сапфира с применением масочных технологий получены мемристорные структуры Au/VO₂/VO_{2-x}/Au с различным содержанием кислородных вакансий по толщине оксидной пленки. Содержание кислородных вакансий варьировалось в процессе роста структур путем изменения давления буферного кислорода в вакуумной камере, что обеспечивало необходимую проводимость в обедненном инжекционном слое. Давление кислорода в вакуумной камере в процессе роста пленок менялось от 0,1 мТорр до 40 мТорр. Осаждение всех слоев мемристорной структуры осуществлялось при комнатной температуре в бескапельном режиме методом импульсного лазерного осаждения, что позволяло получать гладкие однородные пленки высокого качества благодаря устранению капель, вылетающих из мишени на подложку в процессе роста пленки [5]. Импульсный характер метода импульсного лазерного осаждения дает высокую плотность частиц в факеле и высокую степень ионизации, что позволяет равномерно напылять пленки толщиной несколько нанометров. Толщины оксидных слоев мемристорных структур варьировались от 5 до 100 нм. Схематическое изображение мемристорных структур Au/VO₂/VO_{2-x}/Au представлено на рисунке 1.

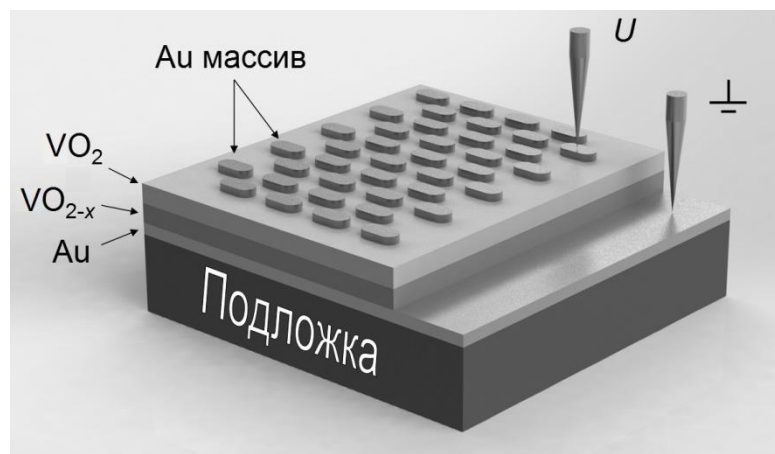


Рисунок 1. Схематическое изображение мемристорной структуры Au/VO₂/VO_{2-x}/Au, полученной методом импульсного лазерного осаждения на подложке с - сапфира

Как видно из рисунка 1, на поверхности монокристаллической подложки с - сапфира в высоком вакууме была выращена пленка золота, которая служила нижним электродом. Затем на часть нижнего электрода наносились тонкие пленки обедненного оксида ванадия VO_{2-x} и слоя диоксида ванадия VO₂. В качестве мишеней использовался металлический ванадий. На поверхность пленки VO₂ через маску, имеющую вид сетки с овальными отверстиями площадью 0,36 мм², были нанесены золотые контактные площадки, служащие верхним электродом. Таким образом, был сформирован набор из большого количества идентичных мемристорных структур, расположенных на одной подложке. На свободный участок нижнего электрода помещался один из двух измерительных зондов, который заземлялся. Второй зонд помещался на верхний электрод исследуемого мемристора (рисунок 1). Зонды представляли собой тонкие вольфрамовые иглы, покрытые золотом. С помощью этих зондов по двухконтактной схеме мемристорная структура подключалась к Keithley 2612, и измерялись циклические ВАХ мемристорной структуры. Для этого на образец подавалась серия импульсов напряжения. Амплитуда, длительность и скважность импульсов напряжения устанавливалась программным способом. Огибающая последовательности импульсов имела пилообразную симметричную относительно нуля напряжения форму. Величина тока при каждом импульсе напряжения определялась в конце импульса. По массивам токов и напряжений одного периода огибающей функции строились графики замкнутой петли ВАХ мемристорной структуры (рисунок 2).

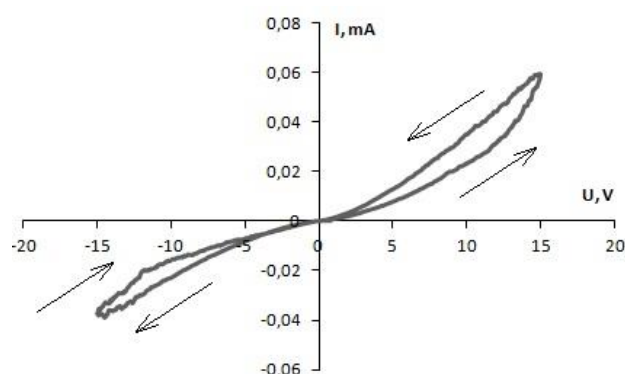


Рисунок 2. ВАХ мемристорной структуры Au/VO₂/VO_{2-x}/Au, в которой толщина слоев VO₂/VO_{2-x} составляла 20/40 нм. Стрелками указано направление циклического переключения напряжения на мемристоре

В полученных структурах выявлен мемристивный эффект. Исследована зависимость ВАХ мемристивных структур от толщины оксидных слоев. Установлена зависимость мемристивных свойств в зависимости от концентрации кислородных вакансий в обедненном слое мемристивных структур.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части «получения пленок», а также при поддержке грантов РФФИ № 16-29-05385, 16-07-00842, 17-07-00615 в части «диагностики пленок и мемристивных структур».

Список литературы:

- [1] О.А. Новодворский, Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, В.А. Михалевский, К.Д. Щербачев, В.Я. Панченко. ФТП 49 (5), 577 (2015).
- [2] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. Nature 453, 80 (2008).
- [3] B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, C.S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke. J. Appl. Phys. 98, 033715 (2005).
- [4] C. Rohde, B.J. Choi, D.S. Jeong, S. Choi, J.-S. Zhao, C.S. Hwang. Appl. Phys. Lett. 86, 262907 (2005).
- [5] Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, О.А. Новодворский, А.А. Лотин, И.А. Петухов, Ф.Н. Путилин, К.Д. Щербачев. ФТП 51 (3), 426 (2017).

ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЗМА НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ В КОНЦЕПЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ

Шелест В.В., Христов А.В., Червинский Д.А.*

ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

**chervin@dfti.donbass.com*

Введение. В работах [1,2] продемонстрирована фундаментальная связь между ангармонизмом конденсированного состояния вещества и его физическими свойствами, проявляющимися через принципы термодинамической устойчивости равновесного состояния однородной системы [3,4]. Получены различные представления детерминанта устойчивости D_y в зависимости от коэффициентов устойчивости КУ и параметров ангармонизма [1,2].

Ангармонизм заключается в отклонениях колебаний осцилляторов (вibrаторов) в системе от гармонического закона [1-11]. Обычно он описывается нелинейными по смещениям атомов членами в адиабатическом потенциале. Следствием ангармонизма является смещение среднего положения равновесия осциллятора и зависимость его от температуры и частоты [6-10]. Принципиальной особенностью ангармонизма является зависимость частоты осцилляторов (фононов) системы от температуры, объема и давления [5-10]. С точки зрения термодинамики ангармонизм определяет прежде всего температурное расширение тела и связь с ним частотных характеристик вибраторов.

При квазиклассическом подходе понятие ангармонизма включает в себя также и вибронные состояния системы [11]. Вибронное смешивание основного и возбужденного состояний при нерезонансных взаимодействиях (например, связанные с этим магнитная спиновая поляризация, электрическая поляризуемость, фазовые переходы) вносят вклад в ангармонизм движения ядер и определяют динамическую неустойчивость молекулярной системы [11]. Косвенным образом такие эффекты отображаются в теории динамики решетки бинарных кристаллов Толпыго, хотя само понятие ангармонизма (в смысле вибронных состояний) там отсутствует [12,13]. В такой модели адиабатический потенциал представляет собой квадратичную форму переменных, одни из которых отражают колебания атомов, а другие – деформацию электронных оболочек. Введение дополнительных переменных, характеризующих поляризационные свойства оболочек, обусловлено обменно-дипольными силами, которые проистекают из связи основного и возбужденных электронных состояний ближайших атомов/ионов.

При описании упругих свойств однородной изотропной конденсированной среды в термодинамике используются изобарический $\alpha_p = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$ и адиабатический $\alpha_s = (1/V)(\partial V / \partial T)_s$ коэффициенты теплового расширения, а также параметр Грюнайзена $\gamma_G = (V / C_v)(\partial P / \partial T)_V$ [6,14], которые непосредственно связаны с ангармонизмом системы. Эти параметры не являются независимыми величинами. Они связаны известным соотношением Грюнайзена [1-6,14], которое легко доказывается методом якобианов:

$$\begin{aligned} \gamma_G &= \left(\frac{V}{C_v} \right) \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{V}{C_v} \right) \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = \\ &= \left(\frac{V}{C_v} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{V}{C_v} \right) \frac{\alpha_p}{\kappa_T} = \left(\frac{V}{C_v} \right) \alpha_p K_T \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь K_T - изотермический коэффициент упругости, K_T - сжимаемость. Соотношение (1) также можно получить, если опираться на эквивалентное определение параметра Грюнайзена $\gamma_G = V / (\partial U / \partial P)_V = V (\partial P / \partial U)_V$ [14]. Эквивалентность обосновывается методом якобианов [2].

Кроме того, можно показать, что [2]

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{T \alpha_S}, \quad (2)$$

где

$$\alpha_S = V^{-1} (\partial V / \partial T)_S = -(C_V / T) (K_T V \alpha_P)^{-1} \quad (3)$$

Также можно оперировать и безразмерным параметром ангармонизма $\gamma = C_P / C_V = K_S / K_T$ [2,4,15], который может быть преобразован к виду [5]

$$\gamma - 1 = \gamma_G \alpha_P T \quad (4)$$

Последняя формула получается, если воспользоваться термодинамическим равенством [1-4,15]

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (5)$$

где $f = S, T, P, V$. В случае $f = S$ получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (6)$$

что эквивалентно известному соотношению $C_P = C_V + C_V \gamma_G \alpha_P T$ [5], сводящемуся к (4).

Основы формализма термодинамики устойчивости фазового состояния системы.

Будем исходить из принципов термодинамической устойчивости равновесного состояния однородной системы. Следуя ему, необходимо определить вторую вариацию внутренней энергии $\delta^2 U$, выраженную посредством квадратичной формы переменных (S, V) . Фазовое состояние системы будет устойчиво в случае положительности вариации $\delta^2 U > 0$. Последнее возможно только в случае, когда детерминант, составленный из коэффициентов данной квадратичной формы (детерминант устойчивости D_y), будет положительной величиной, как, впрочем, и все его главные миноры (коэффициенты устойчивости, КУ) [3,4]. В результате имеем

$$D_y = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} > 0 \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0, \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S > 0, \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_V < 0$$

Варианты формы детерминанта устойчивости. Для качественного анализа устойчивости равновесного состояния системы необходимо исследовать вопрос о зависимости D_y и КУ от разных возмущающих систему факторов, и более детально рассмотреть эту проблему с точки зрения ангармонизма.

Преобразуем D_y к диагональной форме, принимающей вид произведения соответствующих КУ. В одном случае получаем

$$D_y = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, -P)} \cdot \frac{\partial(S, -P)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \cdot \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{T}{C_P} \right) \cdot \left(\frac{K_S}{V} \right) \quad (8)$$

Аналогично получается форма D_y вида

$$D_y = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \cdot \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{T}{C_V} \right) \cdot \left(\frac{K_T}{V} \right) \quad (9)$$

Опираясь на вышеизложенное, детерминант устойчивости в зависимости от параметров комплексного ангармонизма может быть представлен в следующих альтернативных формах:

$$D_y = T\gamma_G / (V^2\alpha_p) \quad D_y = (\gamma - 1) / (V^2\alpha_p^2) \quad D_y = -1 / (V^2\alpha_p\alpha_s) \quad (10)$$

Параметры в (10), вообще говоря, зависят от термодинамических переменных, в частности, от температуры: $\gamma = \gamma(T), V = V(T), \alpha_p = \alpha_p(T), \gamma_G = \gamma_G(T)$. Таким образом, соотношения (10) демонстрируют нелинейную температурную зависимость детерминанта устойчивости, что подтверждается работами [3,4,16].

Выводы. Продемонстрирована фундаментальная связь между ангармонизмом твердого тела и его физическими свойствами. Показана степень его влияния на термодинамику устойчивости равновесных состояний системы. Получены альтернативные формы зависимостей D_y от параметров ангармонизма, дающие глубокое представление о сущности данной связи.

Литература

- [1] В.В.Шелест, А.В.Христов. Вестник ЛНУ им. В.Даля, 2(4), ч.1, с.133 (2017).
- [2] В.В.Шелест, Д.А.Червинский, А.В.Христов. ФТВД, в печати (2018).
- [3] В.К.Семенченко. Избранные главы теоретической физики. Просвещение, М. (1966). 396с.
- [4] И.П.Базаров. Термодинамика. Высшая школа, М. (1991). 376с.
- [5] Л.Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 383с.
- [6] Дж.Рейсленд. Физика фононов. Мир, М. (1975). 376с.
- [7] А.Н.Ботвич, В.Г.Подопригора, В.Ф.Шабанов. Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск (1989). 221с.
- [8] Р.Фейнман. Статистическая механика. Мир, М. (1978). 408с.
- [9] В.В.Шелест, А.В.Христов, Г.Г.Левченко. ФНТ, 42, 644 (2016).
- [10] Н.Ашкрофт, Н.Мермин. Физика твердого тела. Т.2. Мир, М. (1979). 424с.
- [11] И.Б.Берсукер. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. Наука, М. (1987). 344с.
- [12] К.Б.Толпыго. Теория колебаний кристаллических решеток с деформируемыми атомами. Лекции. Изд-во ТГУ, Тарту (1962).
- [13] К.Б.Толпыго. Динамика кристаллической решетки, построенной из деформированных ионов. Труды КГУ. Матем. сборник. (1951).
- [14] Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. П.Ландсберга. Мир, М. (1974). 640 с.
- [15] Г.Стенли. Фазовые переходы и критические явления. Мир, М. (1973). 424 с.
- [16] В.В.Шелест, Д.А.Червинский, А.В.Христов. ФТВД, 27, №1, с.117 (2017).

ОСНОВЫ И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ НА ПРИМЕРЕ ТЕРМОДИНАМИКИ

Шелест В.В., Червинский Д.А.*

ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

**chervin@dfti.donbass.com*

Исчисление внешних дифференциальных форм является развитием математических представлений о таком понятии, как линейное векторное пространство. Со времен основополагающих идей Э.Картана [1-2] это исчисление глубоко проникло в различные научные дисциплины [1-5]. Произшедшая универсализация методов описания физической реальности на основе самых строгих и вместе с тем всеохватывающих векторных представлений позволяет с фундаментальной точки зрения взглянуть на многие физические законы и концепции.

В настоящее время многие проблемы физики конденсированной среды не находят должного объяснения из-за ограничений, заложенных в традиционном математическом аппарате. С этой точки зрения методология исчисления внешних дифференциальных форм позволяет познакомиться с широкими возможностями соответствующей математической дисциплины, демонстрирующей фундаментальность природы векторного анализа, и использовать их во многих областях физики твердого тела. Несмотря на то, что многие тепловые, механические, электрические и магнитные свойства простых и сложных соединений во многих случаях были удовлетворительно описаны стандартными математическими методами, применение исчисления внешних дифференциальных форм позволяет по-новому взглянуть на известные соотношения, рассмотрев их на более глубоком научном уровне, и заложить основы для получения новых. В представленных работах [3-8] дан обстоятельный обзор используемой математической дисциплины, подтверждающий ее универсальность, и на примере термодинамики продемонстрирована простота и фундаментальность такого аппарата.

Рассмотрим некоторые простейшие примеры применения внешних дифференциальных форм. Удобно исходить из термодинамического соотношения, отражающего основные принципы термодинамики и связывающего первое и второе начала

$$T\tilde{d}S = \tilde{d}U + \sum_{i=1}^n A_i \tilde{d}a_i \quad (1)$$

Равенство (1) содержит 1-формы (внешние дифференциалы энтропии $\tilde{d}S$, внутренней энергии $\tilde{d}U$ и обобщенных координат $\tilde{d}a_i$). В этом уравнении параметрами (0-формами) являются обобщенные силы: ${}^\circ T^\circ$ (температура) и ${}^\circ A_i^\circ$. Как показано в [3-5], при действии на (1) оператора внешнего дифференцирования \tilde{d} и учете его свойств, а также свойств операции внешнего умножения ${}^\circ A^\circ$ получается соотношение, связывающее соответствующие 2-формы:

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \sum_{i=1}^n \tilde{d}A_i \wedge \tilde{d}a_i \quad (2)$$

Уравнение (2) позволяет рассмотреть всевозможные варианты связи тепловых, механических и внешних полевых степеней свободы [3-8]. Также отметим, что здесь заложена возможность исследовать поведение одно- и многокомпонентной среды с переменным числом частиц. Для этого в (2) из суммы следует выделить слагаемое (2-форму) вида $\tilde{d}\mu_i \wedge \tilde{d}N_i$ (μ_i и N_i - химический потенциал и число частиц i -й компоненты вещества соответственно).

Простейший случай использования равенства (2) возникает, если ограничиться многообразием основных термодинамических переменных ${}^\circ(T,S,P,V)^\circ$. Тогда (2) принимает вид

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \quad (3)$$

Данная формула описывает связь между тепловыми и механическими свойствами системы в терминах внешних дифференциальных форм. Равенство (3) является одним из путей получения соотношений между термодинамическими производными (коэффициентами), характеризующими свойства среды. Это один из возможных способов применения рассматриваемого математического аппарата в термодинамике. Другие способы, отражающие эффективность исчисления внешних дифференциальных форм, продемонстрированы в [1-8].

В рассматриваемом случае при описании возможных взаимодействий в простой системе можно выделить шесть пар независимых переменных ${}^\circ(T,S), (T,P), (T,V), (S,P), (S,V), (P,V)^\circ$ и установить правила перехода от одних переменных к другим. В результате можно получить якобиан перехода, который содержит информацию о свойствах системы. Докажем, что уравнение (3) отражает факт возможности взаимно обратных переходов типа ${}^\circ(T,S) \leftrightarrow (P,V)^\circ$, при которых якобиан, соответствующий замене переменных, равен единице. В первом случае (\rightarrow) пишем

$$\tilde{d}T(P,V) \wedge \tilde{d}S(P,V) = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \quad (4)$$

Преобразуем левую часть равенства (4) согласно правилам исчисления внешних дифференциальных форм [1-8], считая функции ${}^\circ T(P,V)^\circ$ и ${}^\circ S(P,V)^\circ$ 0-формами. Тогда соответствующая 2-форма, составленная из 1-форм (внешних дифференциалов упомянутых функций, представленных в виде разложения по 1-формам $\tilde{d}T(P,V) = (\partial T / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial T / \partial V)_P \tilde{d}V$ и $\tilde{d}S(P,V) = (\partial S / \partial P)_V \tilde{d}P + (\partial S / \partial V)_P \tilde{d}V$), после алгебраических выкладок принимает вид

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \quad (5)$$

Из сравнения (3) и (5) следует, что

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1 \quad (6)$$

При замене переменных ${}^{\circ}(P,V)\leftrightarrow(T,S)^{\circ}$ поступаем аналогично, но с тем отличием, что теперь независимыми переменными выступают ${}^{\circ}(T,S)^{\circ}$, а функции ${}^{\circ}P(T,S)^{\circ}$ и ${}^{\circ}V(T,S)^{\circ}$ являются 0-формами, над которыми и совершаются преобразования. В результате получаем соотношение

$$\tilde{d}P\wedge\tilde{d}V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}\tilde{d}T\wedge\tilde{d}S$$

(8)

Очевидно, якобиан в (7) тоже равен единице.

Заметим, что тот факт, что якобианы в (5) и (7) взаимно обратны, может быть доказан обычными методами работы с детерминантами, а также методом якобианов.

Возможность всевозможных переходов подобного типа (замены одних переменных другими: ${}^{\circ}(P,T)\leftrightarrow(S,V)^{\circ}$, ${}^{\circ}(P,S)\leftrightarrow(T,V)^{\circ}$ и т.д. [8]) доказывается на основе описанной методики.

В заключение подчеркнем, что в данной работе конспективно отражена лишь незначительная часть возможностей применения исчисления внешних дифференциальных форм. Многообразие методов установления (на базе исчисления внешних дифференциальных форм) связей между термодинамическими коэффициентами, характеризующими свойства однородной системы, продемонстрированных в [3-8], подтверждает тезис[1,2] о более широких возможностях данного математического аппарата, используемого в физике конденсированных сред и в других физических дисциплинах, по сравнению с традиционными методами.

Литература

- [1] Г.Грауэрт, И.Либ, В.Фишер. Дифференциальное и интегральное исчисление. Мир, Москва (1971). 680с.
- [2] Б.Шутц. Геометрические методы математической физики. Мир, Москва (1984). 304с.
- [3] V.Shelest, A.Hristov, D.Chervinskii, V.Rumyantsev. Journal of Photonic Materials and Technology 3, 2, 6 (2017).
- [4] В.В.Шелест, Д.А.Червинский. Вестник Луганского национального университета 2 (4), 1, 125 (2017).
- [5] В.В.Шелест, А.В.Христов, Д.А.Червинский. ФТВД, т.27, №4, с.5-49 (2017).
- [6] Д.А.Червинский, В.В.Шелест. Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Донецкие чтения – 2017» (Донецк), с. 186-188.
- [7] В.В.Шелест, Д.А.Червинский. Вестник Луганского Национального Университета им. В.Даля, №5(11), с.139 (2018).
- [8] В.В.Шелест, Д.А.Червинский. ФТВД, в печати.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$

Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Чумак В.А.*

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Беларусь Минск, ул. П. Бровки 19,
220072

* *chumak@physics.by*

Известно, что в настоящее время для создания преобразователей солнечного излучения широко используется кремний, который является непрямозонным полупроводником, что снижает его эффективность как преобразователя. Поэтому в последние годы проводятся интенсивные поиски по замене кремния новыми прямозонными полупроводниками. К таким материалам относятся твёрдые растворы $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})$, $\text{CuGa}(\text{S}, \text{Se})$, а также целый ряд соединений и твёрдых растворов на основе большого семейства халькогенидных полупроводников $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ (где $\text{B} = \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{C} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), которые в отличие от кремния обладают большим коэффициентом поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра. Значительный интерес к соединениям этой группы вызван тем, что они обладают уникальными оптическими и электрическими свойствами и могут быть использованы в оптоэлектронике, нелинейной оптике и фотовольтаике в качестве поглощающих слоев преобразователей солнечного излучения в электрический ток [1-5].

Соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ кристаллизуется в орторомбическую структуру (пр. гр. $Pmn2_1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.8208(2) \text{ \AA}$, $b = 6.73380(10) \text{ \AA}$, $c = 6.45290(10) \text{ \AA}$ [6]. Соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $I\bar{4}2m$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.6955(2) \text{ \AA}$, $c = 11.3847(3) \text{ \AA}$ [7]. Поскольку кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ имеют разные кристаллические структуры и интересны в плане практического применения, представляет значительный интерес получение и исследование твёрдых растворов на основе этих соединений. Целью данной работы были синтез соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, а также твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ и определение изменения их структурных характеристик в зависимости от состава.

Синтез соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ проводили однотемпературным методом используя вертикальную однозонную печь. Исходными веществами служили элементарные компоненты: Cu , Zn , Sn и Si чистоты 99,999 % и Se марки ОСЧ. Синтез проводили в двойных кварцевых ампулах, прошедших предварительную химико-термическую обработку. Исходные компоненты в соотношениях, соответствующих определенному формульному составу, в количестве $\sim 10 - 12$ г загружали в ампулу, откачивали и отпаивали от вакуумной системы. На первоначальном этапе температуру печи повышали со скоростью ~ 200 град./ч до 600°C , после чего следовала 2-х часовая выдержка. Затем со скоростью ~ 50 град./ч температуру поднимали до 960°C . При достижении данной температуры включали вибрационное перемешивание и выдерживали в течение 24 часов. Затем вибрацию отключали и понижали температуру со скоростью ~ 5 град./час до $\sim 700^\circ\text{C}$. Для гомогенизации полученных слитков проводили их изотермический отжиг в вакууме при $\sim 700^\circ\text{C}$ в течении 300 ч.

Рентгенографические исследования синтезированных соединений и твёрдых растворов проводились на дифрактометре ДРОН-3 с использованием монокроматического $\text{CuK}\alpha$ излучения. В качестве монохроматора была использована монокристаллическая графитовая пластинка, которая устанавливалась на отраженном пучке рентгеновских лучей. Образцами

для рентгенографических съемок служили порошки, полученных соединений и твердых растворов, запрессованные в пластмассовые кюветы. Дифрактограммы этих образцов записывали автоматически с шагом 0.03° по шкале 2θ с выдержкой 3 с. Параметры элементарной ячейки исследуемых соединений и твердых растворов определялись на основе записанных дифрактограмм методом Ритвельда с использованием программного пакета Fullprof [8].

На рисунке 1 приведены дифрактограммы твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ различного состава с $x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1$.

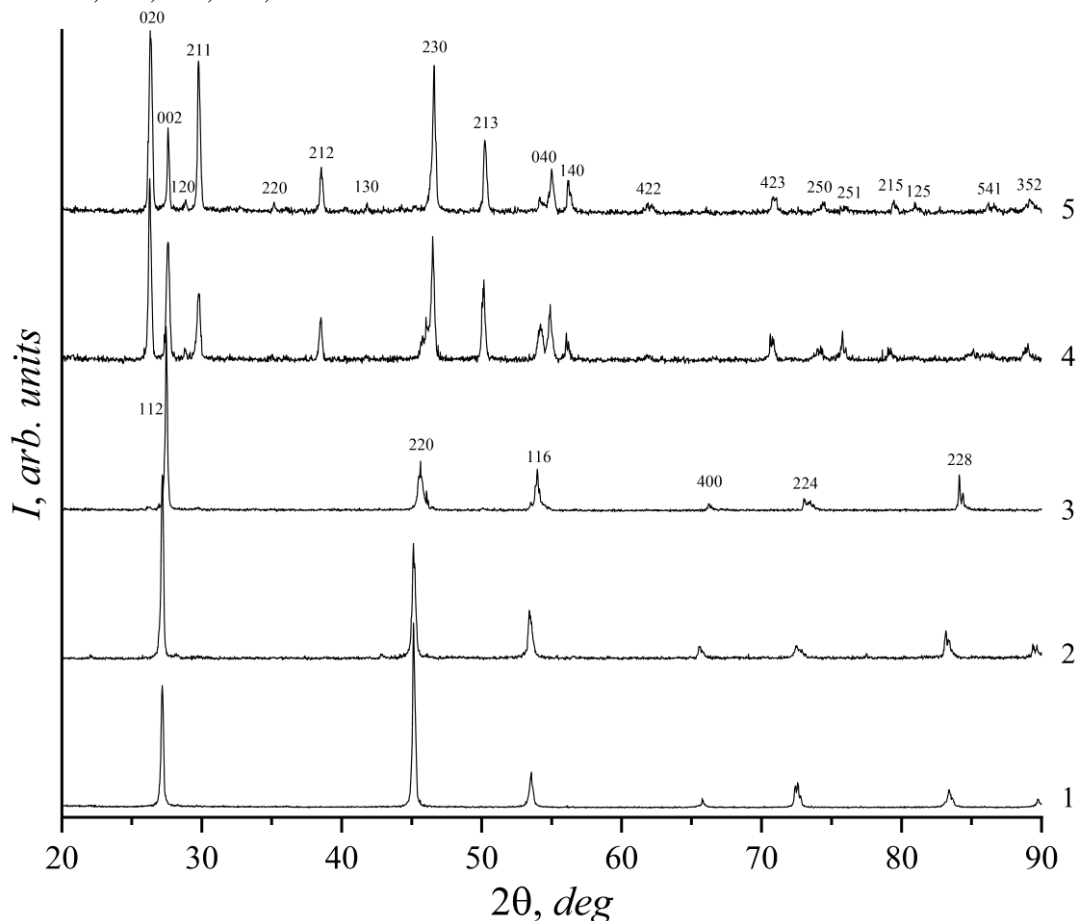


Рисунок 1. Дифрактограммы твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ для x : 1 - 0; 2 - 0.3; 3 - 0.5; 4 - 0.7; 5 - 1

Из рисунка видно, что на дифрактограммах образцов системы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ для $x = 0; 0.3$ и 0.5 наблюдаются рефлексы только тетрагональной структуры, что свидетельствует об однофазности этих образцов. Однако при $x \approx 0.6$ в системе происходит структурный фазовый переход из тетрагональной фазы в орторомбическую. Видно, что при $x = 0.7$ и 1 на дифрактограммах наблюдаются рефлексы только орторомбической структуры. Из приведенных дифрактограмм видно, что в системе $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ при замещении атомов олова атомами кремния с меньшим атомным радиусом все рефлексы с ростом x смещаются в область больших углов, то есть происходит сжатие кристаллической решетки.

На рисунке 2 приведены значения параметров и объема элементарной ячейки этой системы в зависимости от состава. Как видно из рисунка, параметры и объем как для тетрагональной, так и для орторомбической фазы с ростом значений x плавно уменьшаются

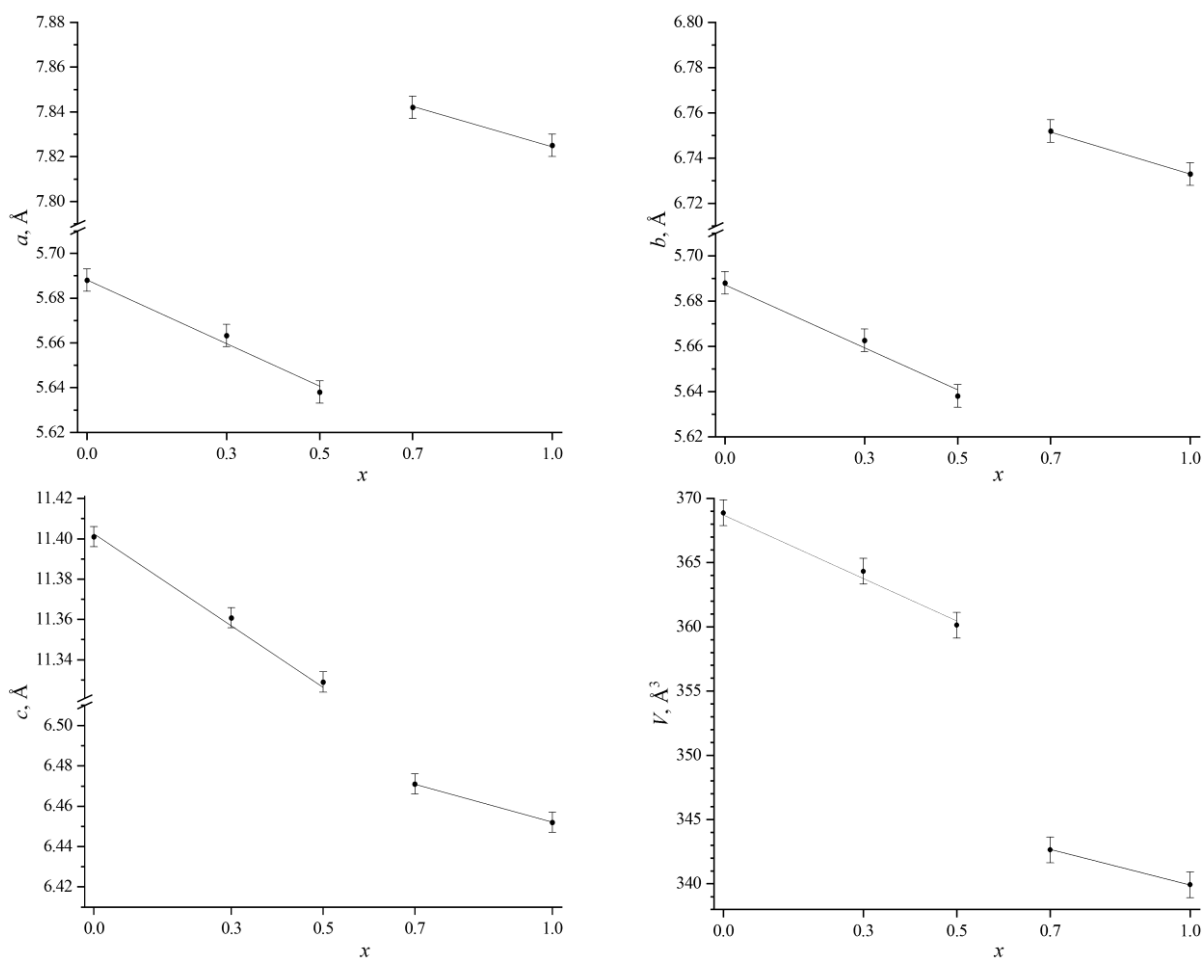


Рисунок 2. Зависимости параметров и объёма элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ от состава

по линейному закону, что соответствует правилу Вегарда и свидетельствует об образовании в системе $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ двух рядов твердых растворов: одного на основе соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ с тетрагональной структурой в области $x \leq 0.5$ и другого на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ с орторомбической структурой в области $x \geq 0.7$.

- [1] Т.К. Todorov, J. Tang, S. Bag et. al. Advanced Energy Materials. V. 3, N 1, 34, (2013).
- [2] M. Grossberg, J.Krustok, J. Raudoja et. al. Applied Physics Letters, V. 101, N 10, 102102, (2012)
- [3] D.B. Mitzi, O. Gunawan, Т.К. Todorov et. al. Solar Energy Materials and Solar Cells, V. 95, N 6, 1421, (2011)
- [4] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, А.В. Мудрый и др. Физика и техника полупроводников. Т. 48, №10, 1332, (2014).
- [5] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, В.А. Чумак, Кристаллография. Т. 60, №5, 826. (2015)
- [6] G. Gurieva, S. Levchenko, V. Kravtsov et. al. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, V. 230, N 8, 507, (2015).
- [7] J. He, L. Sun, S. Chen et. al. Journal of Alloys and Compounds, V. 511, N 1, 129, (2012)
- [8] J. Rodríguez-Carvajal. Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter. V. 26, 12, (2001).

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$

Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Чумак В.А.*

ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» 220072, г. Минск, ул. П. Бровки 19, Беларусь

* *chumak@physics.by*

Четверные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ являются представителями большого семейства халькогенидных полупроводников типа $\text{Cu}_2B^{\text{II}}C^{\text{IV}}X_4$ (где B – Zn, Cd; C – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te), которые интересны не только с научной точки зрения, но и представляют значительный практический интерес. Ряд кристаллов этого семейства обладают нелинейными оптическими характеристиками и могут представлять интерес для оптоэлектроники. Некоторые представители этого семейства являются перспективными материалами для применения их в солнечной энергетике в качестве преобразователей солнечного излучения в электрический ток [1-5].

Известно, что некоторые из соединений этого семейства, и в частности $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, в зависимости от упорядочения катионов цинка и меди могут кристаллизоваться в структуру типа кестерит, станнит и вюрцит-станнит. В [6] проведены рентгенографические исследования структурных характеристик соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и показано что оно кристаллизуется в орторомбическую структуру типа вюрцит-станнит (пр. гр. $Pmn2_1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.8208(2)$ Å, $b = 6.73380(10)$ Å, $c = 6.45290(10)$ Å. Соединение $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ имеет тетрагональную кристаллическую структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 5.61043(8)$ Å, $c = 11.0457(3)$ Å (пр. гр. $I-42m$) [7]. Поскольку кристаллы этих соединений обладают интересными физическими свойствами, кроме того имеют различную кристаллическую структуру, значительный интерес представляют твёрдые растворы на их основе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$. В связи с этим целью данной работы был синтез соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ а также твёрдых растворов на их основе и определение структурных характеристик полученных материалов в зависимости от состава.

Для синтеза четверных соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ использовался однопериодический метод, обеспечивающий чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Исходными веществами служили элементарные компоненты: Cu, Zn, Ge, Si чистоты 99.999% и Se марки ОСЧ. Исходные элементарные компоненты в соотношениях, соответствующих определённому формульному составу, в количестве 15 г загружали в двойные кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали и размещали в вертикальной однозонной печи. В процессе нагревания применяли вибрационное перемешивание. Температуру в печи повышали поэтапно с выдержкой в течение ~ 2 ч. Для гомогенизации полученных слитков соединений и твёрдых растворов проводили их изотермический отжиг в вакууме при ~ 720°C в течении 800 ч.

Рентгенографические исследования полученных образцов проводились на дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ излучения. Образцами служили порошки исследуемых соединений, запрессованные в пластмассовые кюветы. Регистрация дифракционных спектров проводилась автоматически с шагом 0.03° по 2θ. Параметры элементарной ячейки определялись из записанных дифракционных спектров методом Ритвельда с использованием программного пакета *Fullprof* [8].

На рисунке 1 приведены дифрактограммы твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$, различного состава с $x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1$ при комнатной температуре.

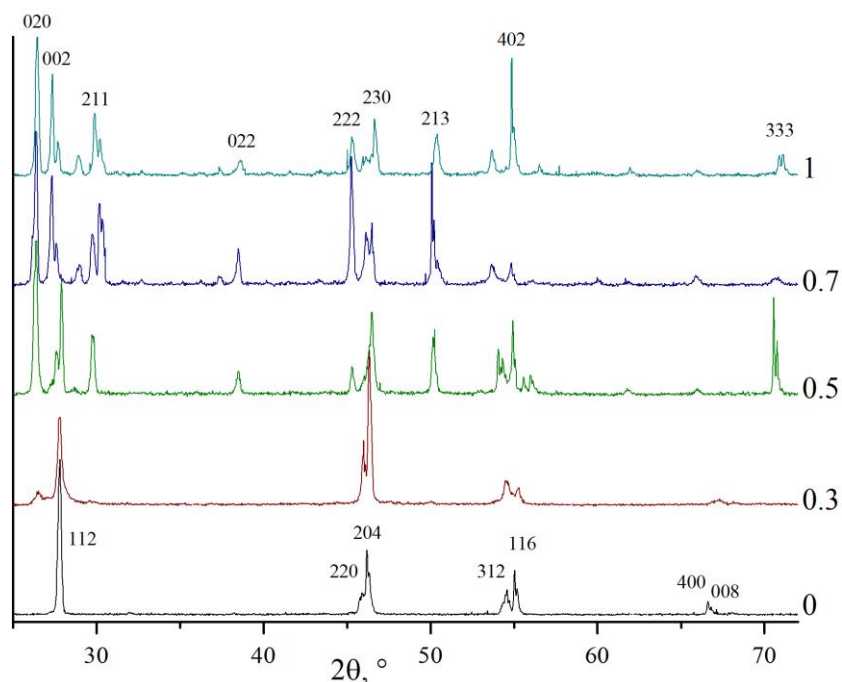


Рисунок 1. Дифрактограммы твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ различного состава с $x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1$.

Из рисунка видно, что в системе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ образуется два ряда твёрдых растворов: $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Se}_4$ на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ (орторомбическая структура пр. гр. $Pmn2_1$) и $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnGe}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{Se}_4$ на основе $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ (тетрагональная структура пр. гр. $I-42m$) с границей между ними при $x \sim 0.4$. Из приведённых дифрактограмм видно, что при изменении состава (увеличении x) дифракционные рефлексии орторомбической и тетрагональной структуры смещаются в область больших углов, т.е. межплоскостные расстояния уменьшаются.

На рисунке 2 приведены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и b системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$. Видно, что в этой системе наблюдается два ряда твёрдых растворов с тетрагональной и орторомбической структурами, а параметры элементарной ячейки в обоих структурах с ростом x уменьшаются.

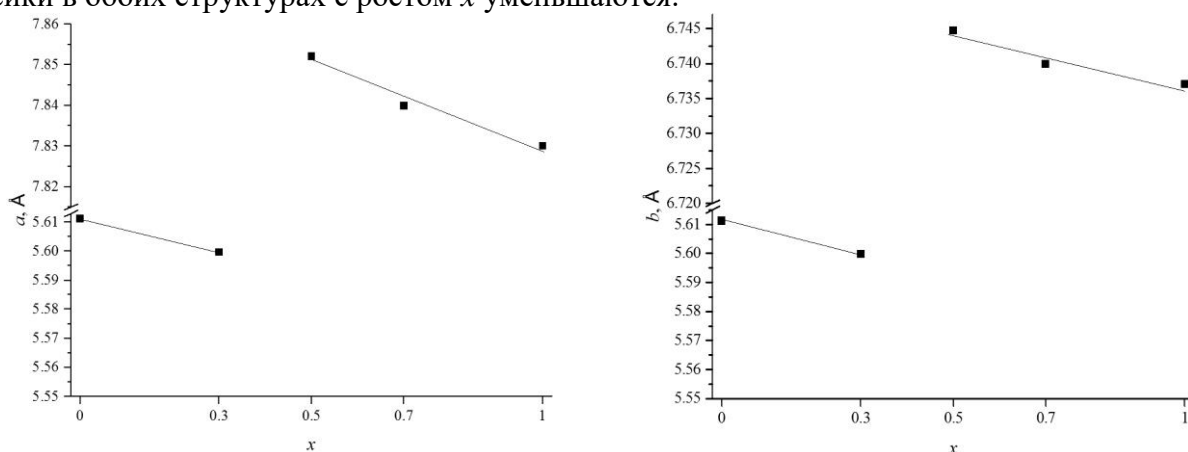


Рисунок 2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и b системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$.

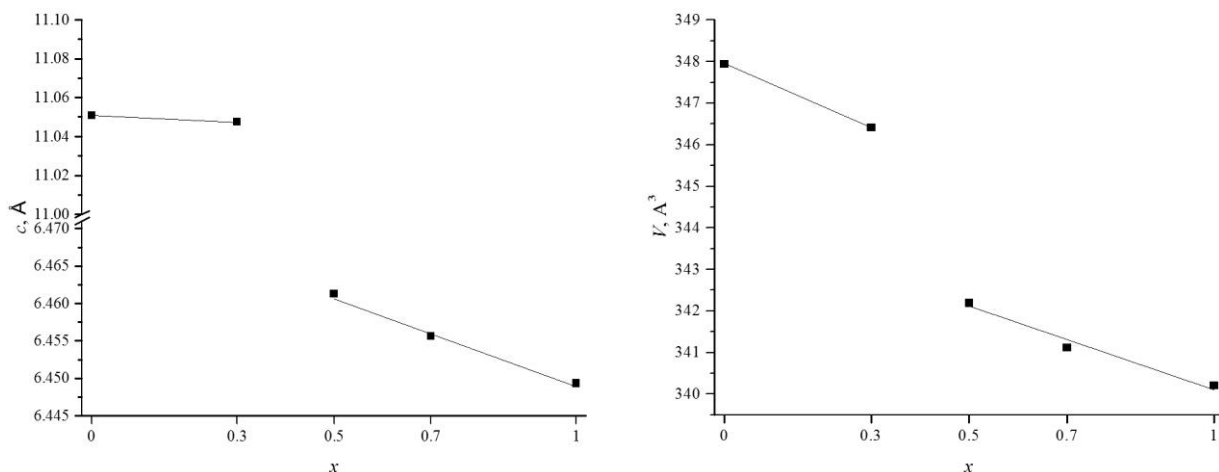


Рисунок 3. Концентрационные зависимости параметра c и объема V элементарной ячейки твёрдых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$.

На рисунке 3 представлены зависимости параметра c и объема V элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ от концентрации x . Видно, что параметр c и объем V элементарной ячейки этой системы также, как и параметры a и b , с ростом концентрации x уменьшаются линейно для обеих структур. Замена атомов Ge на атомы Si приводит к уменьшению кристаллографических параметров. Это обусловлено тем, что атомный радиус Si несколько меньше, чем Ge.

Монотонность и линейный характер изменения параметров согласно правилу Вегарда свидетельствует о том, что в системе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ образуется два ряда твёрдых растворов: на основе соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ с орторомбической структурой в области $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Se}_4$ и на основе $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ с тетрагональной структурой в области $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{Se}_4$, т.е. в системе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ происходит концентрационный структурный фазовый переход при $x \sim 0.4$.

- [1] R, Lydia, Reddy P. Sreedhara. Journal of Nano- and Electronic Physics. V. 5, N 3, 03017, (2013)
- [2] F. Luckert, D.I. Hamilton, M.V. Yakushev et. al. Applied Physics Letters. V. 99, N 6, 062104, (2011).
- [3] Т.К. Todorov, J. Tang, S. Bag et. al. Advanced Energy Materials. V. 3, N 1, 34, (2013).
- [4] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, А.В. Мудрый и др. Физика и техника полупроводников. Т. 48, №10, 1332, (2014).
- [5] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, В.А. Чумак, Кристаллография. Т. 60, №5, 826. (2015)
- [6] G. Gurieva, S. Levchenko, V. Kravtsov et. al. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, V. 230, N 8, 507, (2015).
- [7] O.V. Parasyuk, L.D. Gulay, Y.E. Romanyuk et. al. Journal of Alloys and Compounds. V. 329, N 1–2, 202, (2001).
- [8] J. Rodríguez-Carvajal. Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter. V. 26, 12, (2001)

СВЕРХПРОВОДНИКИ И МЕТАЛЛЫ В ОСОБЫХ УСЛОВИЯХ

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ ПЛЕНКА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ: I. КРИТИЧЕСКАЯ АМПЛИТУДА

^{1,2}Кушнир В.Н.*

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, 220013, П. Бровки, 6

² Белорусский государственный университет, Минск, 220030, пр. Независимости, 4

**vnkushnir@gmail.com*

Данная работа связана с двумя интенсивно исследуемыми и перекрывающимися проблемами: (а) о влиянии полей рассеяния ферромагнитных слоев на сверхпроводимость наноструктур сверхпроводник(S)/ферромагнетик(F) [1]; (б) о спонтанной вихревой фазе, порождаемой в сверхпроводящей пленке неоднородным магнитным полем [2]. Обе проблемы охватываются направлением «сверхпроводники в регулярном неоднородном магнитном поле» [3,4], развитие которого предполагает решение практической задачи об управлении сверхпроводящим состоянием в S-пленках. Систематические исследования по данному направлению предполагают детальное рассмотрение элементарной модели [5], а именно, сверхпроводящей пленки во внешнем магнитном поле, ортогональном ее поверхности и изменяющемся вдоль одной из планарных осей (OX) по гармоническому закону. Учет только ортогональной составляющей внешнего магнитного поля, B_z , в уравнениях сверхпроводимости является хорошо обоснованным для пленок толщин не более нескольких длин когерентности ξ , и много меньших глубины проникновения магнитного поля в сверхпроводник; гармоническая функция $B_z = B(x) = B_0 \cos(\pi x/D)$ является хорошим приближением для ортогональной составляющей поля рассеяния размагниченной F-пленки с размерами доменов порядка D и удаленной от сверхпроводника на расстояние порядка ее толщины [6]. Модель, рассмотренная в [5] в рамках теории Гинзбурга – Ландау (ГЛ), отличается наличием малой однородной составляющей поля, что упрощает компьютерные расчеты; однако при этом теряется целый класс решений, описываемых ниже. Здесь мы показываем, что полный набор решений, соответствующих критическому состоянию сверхпроводимости, характеризуется параметром сверхтекучей скорости (k), от которого нетривиальным образом зависит критическая температура $T_c(k, B_0)$, или критическая амплитуда магнитного поля $B_{0c}(k, T)$.

Критическое состояние сверхпроводимости описываем линеаризованной системой уравнений Узаделя для аномальных функций Грина $F_n(\mathbf{r})$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) [7], которая, по принятии для вектор-потенциала $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ калибровки $(0, A(x), 0)$, редуцируется подстановкой $F_n(\mathbf{r}) = c_n e^{iky/\xi} \Psi(x/\xi) \equiv c_n e^{ik\tau} \Psi(\tau)$ (c_n – числа) к уравнению для функции $\Psi(\tau)$:

$$-\Psi''(\tau) + \left(k - \frac{B_0}{vB_2} \sin(v\tau)\right)^2 \Psi(\tau) = \varepsilon \Psi(\tau). \quad (1)$$

Здесь $B_2 = \Phi_0/2\pi\xi^2$, где Φ_0 – квант магнитного потока; $v = \pi\xi/D$, а величина $\varepsilon(T)$ определена уравнением

$$\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\varepsilon T_S}{2T}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) = \ln \frac{T}{T_S},$$

где $\psi(z)$ – дигамма-функция [8], а T_S – критическая температура изолированной пленки.

Уравнение (1) вместе с условием $|\Psi(\pm\infty)| < \infty$ составляют задачу о наибольшей (критической) температуре сверхпроводника, или, поскольку функция $\varepsilon(T)$ является монотонно убывающей, задачу о наименьшем собственном значении ε с дополнительной процедурой его минимизации по параметру k . Уравнение (1) принадлежит классу уравнений Хилла (оно редуцируется к уравнению Матье при $k = 0$) и исследовано в деталях, поэтому здесь приводятся только результаты расчетов и их физическая трактовка.

Особенность в параметрах данной системы позволяет сразу же получить качественные выводы: (А) при $\nu \rightarrow 0$ ($D \rightarrow \infty$) периодический коэффициент в (1) для любого $\tau \ll \nu^{-1}$ обращается в линейную функцию, тогда имеем задачу о верхнем критическом поле сверхрешетки [9,10]; (В) в противоположном пределе, $\nu \rightarrow \infty$, имеем эффект шума при любых конечных значениях B_0 . Второй предельный случай является тривиальным, поскольку исчезновение эффекта неоднородностей размером $D < \xi$ в диффузионном пределе априори очевидно. Точный расчет зависимостей $B_{0c}(T)$ при $k = 0$ показывает, что асимптотическая область значений D определена соотношением $D \tau \gg 2\pi\xi$, или $(\nu \gg 0.5)$; для них зависимость $B_{0c}(T)$ приближается к характеристике $B_{c2}(T)$ (верхнее критическое поле изолированной пленки). Однако, критические состояния сверхпроводимости в случаях однородного и гармонического поля отличаются существенно. А именно, D -периодические решения уравнения Матье, которые соответствуют полю $B_{0c}(T)$, означают, что зародыши сверхпроводящей фазы образуются над каждым максимумом величины магнитного поля. Иначе говоря, если поле изменяется с периодом, большим по сравнению с длиной когерентности, в критической точке возникает решетка зародышей сверхпроводящей фазы.

Между тем, приведенный результат верен лишь вблизи критической температуры T_s , то есть, в окрестности ГЛ. В частности для полупериода $D = 5\pi\xi$ (при значении $\xi \sim 10$ нм «размер» неоднородности поля $D \sim 160$ нм) значение $k = 0$ доставляет максимум функции $B_0(k)$ при каждом фиксированном значении T на интервале температур $(0.96T_s, T_s)$. Иначе говоря, характеристике $B_{0c}(T)$, за исключением указанного малого ее участка соответствуют ненулевые значения параметра $k = k_{max}$. На рис.1 для ряда температур при $\nu = 0.2$ приведены зависимости $B_0(k)$, каждая точка которых соответствует минимуму ε (рис.1a), а также характеристика $B_{0c}(T)$, построенная по этим зависимостям (рис.1b). Значения k_{max} (рис. 1a) почти совпадают с k_{supr} , верхней границей области существования решений задачи о минимальном собственном значении ε .

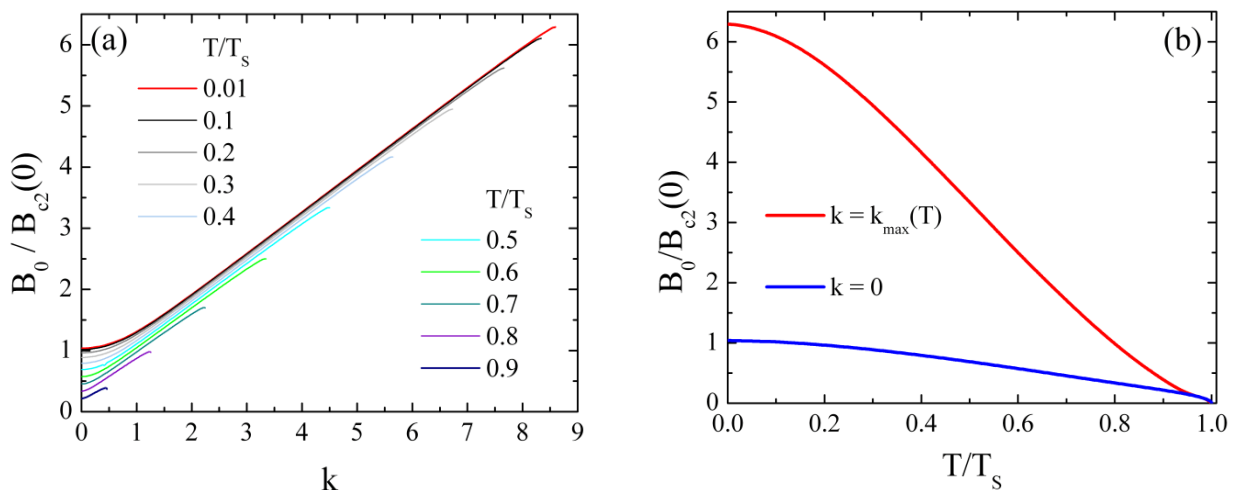


Рисунок 1. Зависимости критической амплитуды периодического магнитного поля от параметра сверхтекучей скорости (a) и от температуры (b)

Обратим теперь внимание на эволюцию «конденсатной волновой функции» при движении вдоль кривой $B_0(k)$. На рисунке 2 показаны зависимости $\Psi(x)$, рассчитанные при $T = 0.92T_S$ и $v = 0.2$ (аналогичные кривые имеют место для всех температур).

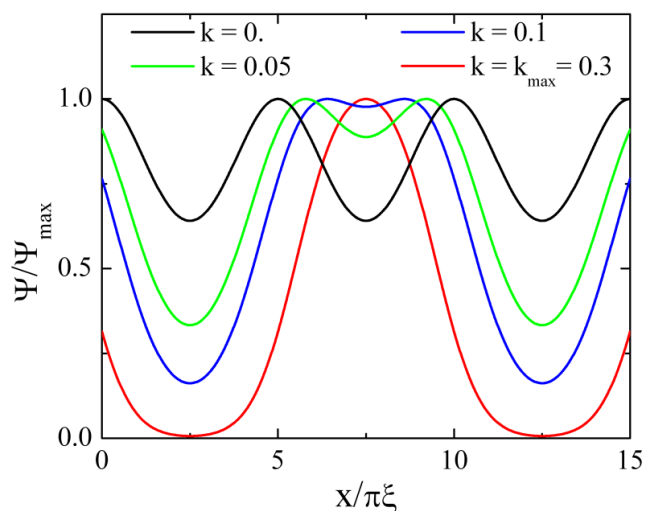


Рисунок 2. Конденсатная волновая функция сверхпроводящей пленки в магнитном поле индукции $B_0(k)\cos(x/5\xi)$ для четырех значений параметра сверхтекучей скорости

Рисунок 2 отражает следующее. При увеличении амплитуды внешнего магнитного поля от значения $B_0(k = 0)$ сверхпроводящее состояние сохраняется за счет фазового множителя $e^{iky/\xi}$. Это означает, что возникающие в пленке сверхпроводящие токи, протекающие по направлению и против направления OY , изменяются так, чтобы минимизировать действие магнитного поля на сверхпроводящий зародыш. При этом (см. рис. 2) волновая функция деформируется. А именно, при возрастании величины k происходит попарное сближение соседних максимумов волновой функции с нивелированием минимума между ними и углублением минимума между парами. Иначе говоря, при увеличении амплитуды B_0 происходит сближение пар зародышей из соседних периодов до полного их слияния, которому соответствует критическое значение B_{0c} .

- [1] A.I. Buzdin. Rev. Mod. Phys. 77, 935 (2005).
- [2] A.Y. Aladyshkin, A.V. Silhanek, W. Gillijns, V.V. Moshchalkov. Supercond. Sci. Technol. 22, 053001 (2009).
- [3] Э.Б. Сонин. Письма в ЖТФ 14, 1640 (1988).
- [4] I.F. Lyuksyutov, V.L. Pokrovsky. Phys. Rev. Lett. 81, 2344 (1998).
- [5] A.Yu. Aladyshkin, A.I. Buzdin, A.A. Fraerman, A.S. Mel'nikov, D.A. Ryzhov, A.V. Sokolov. Phys. Rev. B 68, 184508 (2003).
- [6] В.Н. Кушнир, С.Л. Прищепа. Вестник Фонда фундаментальных исследований № 1(75), 65 (2016).
- [7] K. Usadel. Phys. Rev. 25, 507 (1970).
- [8] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. Наука, М. (1979). С. 84.
- [9] V.N. Kushnir, A.Yu. Petrov, S.L. Prischepa. Low Temp. Phys. 25, 948 (1999).
- [10] Kushnir V.N., S.L. Prischepa, C. Attanasio, M. Salvato, M.L. Della Rocca, Phys. Rev. B 68, 212505 (2003).

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НИОБИЯ НА МЕДИ И ИХ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

¹Демьянов С.Е.*, ¹Канюков Е.Ю., ¹Федотова В.В., ²Поболь И.Л., ²Юревич С.В.

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению
²Фико-технический институт НАН Беларуси

**demyanov@physics.by*

Ключевым элементом любого линейного ускорителя является СВЧ резонатор с максимально возможной добротностью, а значит должен обладать высокой проводимостью. При этом очевидно, что глубокое охлаждение резонирующих систем вплоть до температур жидкого гелия (4,2К) является безальтернативным методом достижения высокой добротности. Ключевым моментом здесь является использование сверхпроводящих материалов, как основы для достижения максимальной добротности, исходя из физической природы самого явления сверхпроводимости. И альтернативы чистому ниобию, металлу, имеющему наиболее высокую температуру сверхпроводящего перехода (9,3 К) пока нет.

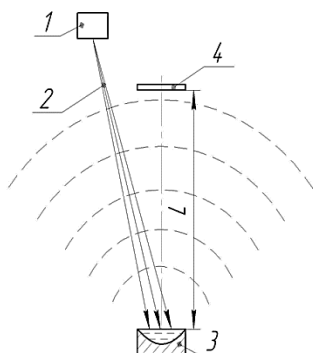
В последние годы, сверхпроводящие резонаторы из особолистого ниобия разрабатываются и изготавливаются в DESY (Германия) [1,2] и Advanced Energy Systems (США) [3], в которых достигнута рекордная для частот 1,0 – 1,5 ГГц добротность 2×10^{10} . Однако здесь существуют две проблемы. Во-первых, особолистый ниобий очень дорог (порядка 1000 US\$ за кг) и, во-вторых, ниобий, по сравнению с рядом других металлов, имеет достаточно низкую теплопроводность.

Еще в 1976 году была высказана идея создания двухслойного резонатора на основе недорогой и высоко теплопроводящей (по сравнению с ниобием) меди, покрытой тонкой (порядка 1 мкм) пленкой ниобия [4]. Двуслойный резонатор можно создать разными способами, например, химическим осаждением ниобия из паровой фазы на отформованную заготовку из меди. Полученные таким образом резонаторы имели невысокую добротность до $2 \cdot 10^8$. Нанесение ниобия на медь электролитическим способом из расплавленных солей позволяет получить немногим более высокое значение добротности. Как показали последующие исследования [5-7], сверхпроводящие резонаторы на основе меди являются предпочтительными по сравнению с ниобиевыми и на них была достигнута добротность до 5×10^9 . Ниже представлены результаты получения и исследования сверхпроводящих свойств пленок Nb на Cu и их.

В качестве подложки использовались плоские образцы из меди М0 размерами 15×4 мм и толщиной 4 мм. Подготовка поверхности образцов Cu, на которую напылялся ниобий, осуществлялась путем механической полировки. Перед напылением поверхность образцов обезжиривалась этиловым спиртом. В качестве мишени использовался особолистый ниобий с параметром RRR 300–310 (фирма Ningxia OTIC). Перед напылением поверхностный слой ниобиевой мишени посредством травления в смеси кислот удалялся. Использовалась смесь кислот HF (38 %), HNO₃ (65 %), H₃PO₄ (85 %) в соотношении компонентов 1:1:2.

Для вакуумного термического напыления использовалась установка электронно-лучевой обработки, созданная в ФТИ НАН Беларуси на базе энергоблока ЭЛА-15. Схема процесса напыления ниобия на медную подложку на оборудовании представлена на рисунке 1. Медная подложка в процессе напыления дополнительными источниками не прогревалась. Повышение температуры подложки обусловлено инфракрасным нагревом от испаряемой навески ниобия (расстояние между ними 70 мм) и испаряющимися парами ниобия. Толщины нанесенного ниобиевого покрытия определялись путем измерения высоты ступеньки, образуемой между

ниобиевым покрытием и медной подложкой после удаления маскирующего слоя. Получено покрытие толщиной $\approx 0,3$ мкм.



1 – электронно-лучевая пушка; 2 – электронный луч; 3 – ниобиевая мишень; 4 – медная подложка

Рисунок 1. – Схема процесса напыления ниобия на медную подложку

На рисунке 2 представлено типичное изображение микроструктуры пленки Nb, полученное на сканирующем электронном микроскопе Nanolab-7 (Германия).

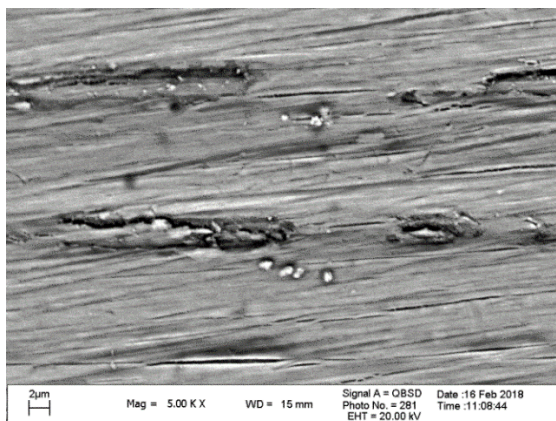


Рисунок 2. Типичная микроструктура пленки Nb, осажденной на подложку Cu

Изображение пленки очевидно показывает ее высокую неоднородность. Прежде всего это участки больших продольных повреждений поверхности, шириной до 5 мкм и длиной более 15 мкм. На более однородных участках явно просматривается продольная текстура, не имеющая отношения к текстуре самой пленки. Это результат механической полировки медной подложки, которую не маскирует достаточно тонкая ниобиевая пленка. Данные элементного анализа пленки, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о высоком содержании в ней газовых примесей углерода и кислорода. Чистота такой пленки, по сравнению с исходной мишенью Nb (RRR=300), не позволяет надеяться на ее высокие сверхпроводящие характеристики.

Таблица 1. Данные элементного анализ пленки Nb на Cu

Nb-Cu	Тип линии	Вес. %	Сигма Вес. %	Атом. %	Nb-Cu	Тип линии	Вес. %	Сигма Вес. %	Атом. %
C	К серия	14,82	0,23	44,8	Cu	К серия	16,57	0,1	22,51
O	К серия	10,41	0,11	23,62	Nb	L серия	83,43	0,1	77,49
Cu	К серия	13,08	0,09	7,47	Сумма		100		100
Nb	L серия	61,69	0,2	24,11					

Измерение электрофизических характеристик в широком интервале температур и магнитных полей проводилось на резистивной вставке универсальной измерительной системы «Liquid Helium Free High Field Measurement System» фирмы «Cryogenic Ltd». Измерения электросопротивления в температурном интервале 2-300 К проводились четырехзондовым методом в режиме постоянного тока с коммутацией его направления для исключения влияния асимметричности контактного сопротивления и паразитных термо-ЭДС. Температурные зависимости $R(T)$ исследовались в режиме непрерывного охлаждения со скоростью 1 К/мин, достаточной чтобы отклонение температуры от задаваемой в момент измерения не превышало 0,1 К.

Приведенные на рисунке 3 температурные зависимости сопротивления пленки Nb на Cu, позволили определить температуру сверхпроводящего перехода, T_c , которая оказалась очень низкой (ниже 4 К), что далеко не соответствует T_c особоочистого металла, из которого изготовлена мишень [8].

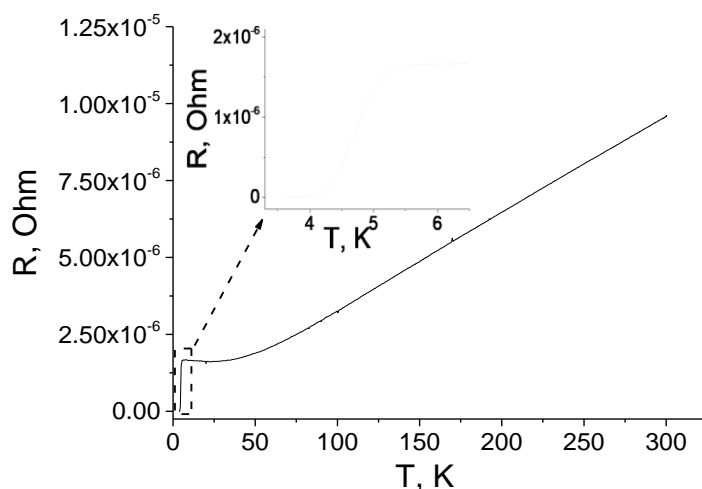


Рисунок 3. Температурная зависимость сверхпроводящей пленки Nb на Cu

Таким образом, для повышения T_c ниобиевого покрытия необходимо дальнейшее совершенствование технологии его создания, а именно повышение вакуума в камере напыления, подготовка поверхности меди, изменение параметров процесса и увеличение толщины пленки до 1 мкм.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (Договор Ф17Д-013).

- [1] X. Singer, E. Filimonova, D. Reschke, A. Rostovtsev, W. Singer, T. Tokareva, V. Zaharov, Nucl. Instr. Meth. A, 574, 518 (2007).
- [2] W. Singer, Pros. Of the Workshop, Hamburg, DESY, 235 (2008).
- [3] B. Wands, M. Wong, Batavia, FERMILAB Technical Division (2011).
- [4] Ф.Ф. Менде, И.Н. Бондаренко, А. В. Трубицын. Сверхпроводящие и охлаждаемые резонансные системы. Киев, Наукова Думка (1976), 376 с.
- [5] A.N.Didenko, L.M.Sevryukova, A.A. YEl'tis. Superconducting accelerating RF-structures. Moscow, Atomizelat (1981), 206 p.
- [6] A. Faceo, j. S. Sokolovski. Proc. of the 6-th Workshop on RF Supercond, Oct. 4-8, 1993, 2, 846.
- [7] V. Palmieri, R. Preciso, V.L. Ruzinov, S.Yu. Stark, L. Badan, A.M. Porcellato. Proceedings of the Fifth Workshop on RF Superconductivity, DESY, Hamburg, Germany, (2011), 473.
- [8] S.E. Demyanov, E.Yu. Kaniukov, I.L. Pobol, S.V. Yurevich, M.A. Baturitsky, G.D. Shirkov, Yu.A. Budagov, D.L. Demin, N. S. Azaryan, Low Temperature Physics Volume 41 (7), 522-527

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ ПЛЕНКА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ: II. КРИТИЧЕСКИЙ ТОК

^{1,2}Кушнир В.Н., ¹Прищеп С.Л.

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, 220013, П. Бровки, 6

² Белорусский государственный университет, Минск, 220030, пр. Независимости, 4

**vnkushnir@gmail.com*

В данной работе анализируется эксперимент по исследованию влияния полей рассеяния ферромагнитных слоев на критический ток наноструктур сверхпроводник(S)/ферромагнетик(F). В работе [1] была описана экспериментальная структура S/I/F (I – диэлектрик), рассчитаны поля рассеяния F-слоя и дана, в рамках концепции спонтанной вихревой фазы [2], трактовка температурных зависимостей средней плотности критического тока, $J_c(T)$, измеренных для трех магнитных состояний: D (размагниченный F-слой), IPR и OPR (состояния с остаточной намагниченностью в планарном и ортогональном F-слою направлениях, соответственно). Здесь предлагается более простое объяснение токовых характеристик структуры, основанное на использовании гармонической модели для поля рассеяния ферромагнетика. А именно, принимаем во внимание в уравнениях сверхпроводимости только ортогональную поверхности S-пленки компоненту индукции магнитного поля B_z [3], изменение которой вдоль оси Ox , ортогональной направлению тока, моделируем гармонической функцией, $B_z = B(x) = B_0 \cos(\pi x/d)$, где d – средний размер домена F-слоя. Далее полагаем, как и в [1], что ток распределен однородно по толщине S-слоя. Здесь проверим в первую очередь возможность такого допущения, поскольку толщина S-слоя экспериментальной структуры, $d_s = 30$ нм, хотя и является много меньшей глубины проникновения магнитного поля (δ), составляет примерно две длины когерентности (ξ_{GL}) теории Гинзбурга – Ландау (ГЛ). Для этого рассчитываем плотность критического тока изолированной S-пленки, вместе с распределением создаваемого им магнитного поля (параллельного оси Ox) и конденсатной волновой функцией. На рис. 1 показан результат расчета, выполненного при значении $\kappa = (\delta/\xi_{GL}) = 10$ и для толщины $d_s = 4\xi_{GL}$.

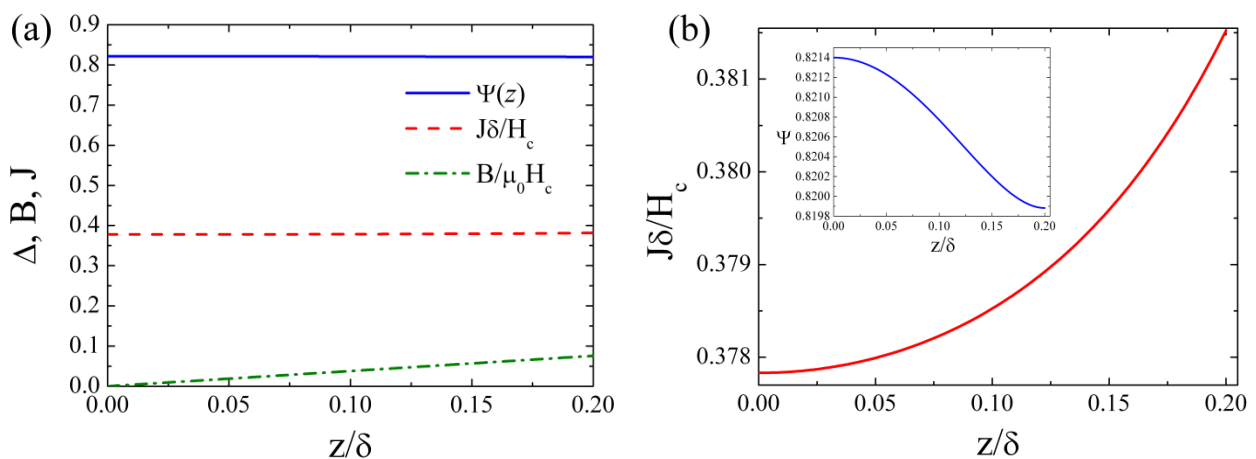


Рисунок 1. (a) Конденсатная волновая функция, плотность критического тока, индукция магнитного поля в области S-пленки $z > 0$. (b) Распределение тока и волновая функция (на вставке) в увеличенном масштабе. H_c – термодинамическое критическое поле.

Таким образом, из рисунка видим, что изменение конденсатной волновой по толщине пленки всего порядка 0.5%; равным образом и плотность критического тока определяется классической формулой теории ГЛ. Это означает, что обычно налагаемое условие тонкой пленки, $d_S \ll \xi_{GL}$, оказывается чересчур сильным. Между тем, рассчитанная плотность тока, по всей видимости, не реализуется на эксперименте по следующей причине. А именно, приведенное вычисление выполнено при условии, что полуширина пленки $w \rightarrow \infty$ (для экспериментального образца $w \sim 700d \sim 200\delta$). Этим допущением не учитывается краевой эффект, который для сверхпроводников второго рода имеет место, сколь бы ни было велико значение w . Действительно, магнитное поле критического тока на поверхности пленки, $B_{Jc} = \mu_0 J_c d_S \sim d_S B_{c1} / (\xi_{GL}(T) \ln \kappa)$ (здесь B_{c1} – нижнее критическое магнитное поле массивного сверхпроводника), также характеризует и величину перпендикулярного поля у края образца. В нашем случае, эта величина достигает значения $2.5B_{Jc}$, так что при $d_S > \xi_{GL}$ оказывается превышенным порог образования пар вихрь – антивихрь у противоположных краев пленки. Более того, на самом деле нижнее перпендикулярное критическое поле тонкой пленки значительно меньше величины B_{c1} [3], так что для величины тока порядка тока распаривания она будет заполнена на периферии парами вихрь – антивихрь. Следовательно, при недостаточно сильном пиннинге абрикосовских вихрей ток распаривания никогда не достигается. Именно этим объясняются столь небольшие экспериментальные плотности токов, и в рассматриваемом случае, в частности. С точки зрения вычислений, вышеизложенное означает, что приближение тонкой пленки вполне оправдано для рассматриваемых толщин d_S , однако, с масштабирующим множителем, характеризующим только конкретную экспериментальную структуру. Этот результат мы используем ниже при анализе экспериментальных температурных зависимостей критического тока рассматриваемой структуры.

В работе [1] мы предположили, что основным фактором слабого подавления критического тока структуры S/I/F в IPR-состоянии в сравнении с током в D-состоянии является параллельное магнитное поле малой величины; этот фактор становится заметным при $T < T^*$, где величина T^* задана соотношением $\xi_{GL}(T^*) = d_S$. Между тем, с позиции гармонической модели, учитывающей только ортогональную составляющую поля, эффект объясняется почти сразу же и, более того, на полуколичественном уровне. Действительно, запишем выражение для плотности тока модели ГЛ,

$$J(x) = \kappa^2 \left(p - \frac{b_0}{v} \sin vx \right) \Psi^2(x), \quad (1)$$

Здесь принята калибровка $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (0, A(x), 0)$; длины масштабированы на величину $\xi_{GL}(T)$, магнитные поля – на верхнее критическое поле $H_{c2}(T)$; соответственно, амплитуда периодического поля $b_0(T) = B_0/H_{c2}(T)$, а число $v(T) = \pi \xi_{GL}(T)/d$; наконец, p – параметр сверхтекучей скорости конденсата.

С учетом характерных вышеназванных значений поля рассеяния получим, что амплитуда b_0 при нулевой температуре является величиной порядка несколько сотых, а с учетом характерных размеров доменов, $d \sim 100$ нм [1], имеем $v(0) \sim 0.2 - 0.3$. Это означает, что почти во всей температурной области величина поля рассеяния слабо возмущает однородно распределенный ток. Его температурная зависимость, классический закон «3/2» [3], полученная в результате варьирования функционала ГЛ и максимизации тока, так что имеем критический ток $J_c \sim (1 - T/T_c)^{3/2}$, вытекает и непосредственно из (1) (при $b_0 = 0$) простым перемасштабированием переменных. Этот факт позволяет оценить температурную зависимость критического тока с учетом возмущения сверхпроводящего состояния слабым периодическим полем. Действительно, полагая решения уравнений ГЛ периодическими с

периодом $2\pi/\nu$, и проводя процедуру усреднения по периоду, получим для плотности тока выражение

$$\langle J \rangle = \kappa^2 \left(p + \alpha \left(\frac{b_0}{\nu} \right)^2 \right) \Psi^2,$$

где α – число порядка единицы.

Из этого выражения и с учетом температурной зависимости величин $b_0(T)$, $\nu(T)$ сразу же следует приближенная формула для критической плотности тока

$$J_c = J_c(1 - T/T_c)^{3/2} \left(1 - \alpha \left(\frac{b_0(0)}{\nu(0)} \right)^2 (1 - T/T_c) \right). \quad (2)$$

Из этой формулы мы видим, что величина $(b_0/\nu)^2$, которую можно понимать как некоторую усредненную характеристику поля доменов, не обладающего регулярностью, правильно отражает влияние поля рассеяния на критический ток. Действительно, подавление критического тока с ростом интенсивности поля, отражаемое формулой, вполне тривиально. Увеличение эффекта с уменьшением частоты пространственной модуляции поля также вполне понятно, а именно, поле доменной структуры при приближении размеров доменов к величине δ , начинает влиять на сверхпроводимость пленки, как обычное однородное поле. Наконец обратим внимание на то, что приведенная формула объясняет токовые характеристики S/I/F структуры в D- и IPR-состояниях. Действительно, при примерно равных амплитудах соответствующих полей рассеяния, они отличаются частотами основных пространственных мод достаточно существенно (см. рисунки профилей распределения полей рассеяния в работе [1]). При этом, в окрестности критической температуры зависимости критического тока сближаются. Расхождение этих зависимостей при понижении температуры мало в силу малости параметра $(b_0/\nu)^2$ в том и другом случае.

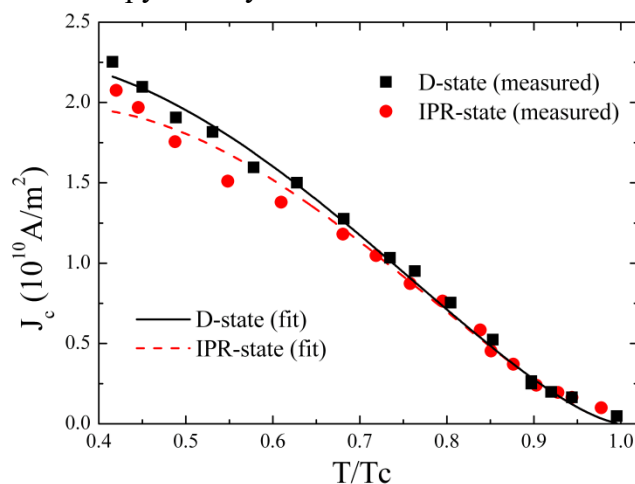


Рисунок 2. Измеренные (символы) и рассчитанные по формуле (2) (линии) зависимости критического тока от температуры структуры S/I/F в D и IPR магнитных состояниях

[1] В.Н. Кушнир, С.Л. Прищеп. Вестник Фонда фундаментальных исследований № 1(75), 65 (2016).

[2] A.Y. Aladyshkin, A.V. Silhanek, W. Gillijns, V.V. Moshchalkov. Supercond. Sci. Technol. 22, 053001 (2009).

[3] А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. Наука, М. (1989). 520 с.

ОСОБЕННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ХОЛЛА В СЛОИСТЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

¹Клепикова А.С.*, ^{1,2}Чарикова Т.Б., ¹Шелушина Н.Г., ¹Подгорных С.М., ³Иванов А.А.

¹ИФМ УрО РАН, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

²УрФУ, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 1

³НИЯУ МИФИ, Россия, Москва, ш. Каширское, 31

* *klepikova@imp.uran.ru*

В данной работе исследовано соединение $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ - сверхпроводник с электронным типом проводимости, имеющий объёмно - центрированную кристаллическую решетку и соответствующий тетрагональной T' - фазе. Параметры решетки: $a=b=0.394$ нм, $c=1.208$ нм. В результате оптимального легирования ($x=0.15$) и отжига ($\delta \rightarrow 0$) кристаллическая структура представляет собой набор проводящих плоскостей CuO_2 , отделенных расстоянием 0.6 нм в направлении оси c [1]. Соединение обладает ярко выраженными двумерными свойствами – в том числе, квазидвумерным характером переноса носителей заряда.

Методом импульсного лазерного осаждения [2,3] были синтезированы эпитаксиальные пленки $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$ с $x=0.135, 0.145$ и 0.15 трех типов:

1. Ориентация пленки (001) - c -ось решетки $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ перпендикулярна плоскости подложки SrTiO_3 .
2. Ориентация пленки (1 $\bar{1}$ 0) - ось c решетки $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ направлена вдоль длинной стороны подложки SrTiO_3 .
3. Ориентация пленки (1 $\bar{1}$ 0) - ось c решетки $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ направлена вдоль короткой стороны подложки SrTiO_3 . Такая конфигурация пленки была выбрана для измерения температурной зависимости эффекта Холла между плоскостями CuO_2 .

С целью анализа анизотропии переноса носителей заряда проведено исследование сопротивления Холла, ρ_{xy} , в плоскости CuO_2 и между плоскостями CuO_2 в электронно-легированном ВТСП $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ в области перехода от фазы сосуществования антиферромагнитного (АФМ) и сверхпроводящего (СП) упорядочения в сверхпроводящую фазу.

Установлено, что коэффициент Холла между проводящими плоскостями CuO_2 на два порядка больше, чем коэффициент Холла в плоскостях CuO_2 , что может быть связано с особенностями некогерентного туннелирования носителей заряда между проводящими плоскостями.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Электрон» № АААА-А18-118020190098-5 и проекту №18-10-2-6 Программы УрО РАН при поддержке РФФИ (грант № 18-02-00192).

[1] H. Takagi, S. Ushida, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. 62, 1197 (1089).

[2] A.A.Ivanov, S.G.Galkin, A.V.Kuznetsov, A.P. Menushenkov. Physica C 180, 69 (1991).

[3] T.B. Charikova., N.G. Shelushinina., G.I. Harus, D.S. Petukhov, A.I. Ivanov. Solid State Phenomena 215, 77 (2014).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПОЛОСЫ СДВИГА ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ МОДЕЛИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА ЖЕЛЕЗА

Ожерельев В.В.*, Калинин Р.Б., Аксенова О.Н.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, г. Воронеж, Московский пр-т, 14

* ozher@mail.ru

Механизмы пластической деформации металлических стекол (МС) на атомном уровне, ответственные за зарождение и распространение макроскопических полос сдвига, активно изучаются в последние годы. Широкое применение в этой области исследований находят методы атомистического компьютерного моделирования [1, 2].

Закономерности структурной организации МС железа были подробно исследованы в рамках методами атомистического компьютерного моделирования в работах [3, 4]. В настоящей работе методом молекулярной динамики было проведено моделирование пластической деформации МС железа в условиях одноосного сжатия. Путем статистико-геометрического анализа моделей на основе многогранников Вороного (МВ) и визуализации величины квадратичных неаффинных смещений D_{\min}^2 [5] изучены закономерности атомных структурных перестроек, приводящих к возникновению полосы сдвига.

Модель содержала 500000 атомов железа, расположенных в ячейке, имеющей форму прямоугольного параллелепипеда и размеры $L_x = 62.67 \text{ \AA}$, $L_y = 250.68 \text{ \AA}$, $L_z = 501.36 \text{ \AA}$ (рисунок 1, а). Вдоль осей Ox и Oz были наложены периодические граничные условия. Для описания межатомного взаимодействия использовался парный потенциал Пака-Доямы. Модель МС железа была получена путем закалки от 2300 К до 0 К со скоростью 2.2×10^{12} К/с (при меньших скоростях закалки формировалась поликристаллической или аморфно-кристаллическая структура). Далее была выполнена деформация модели со скоростью $6.67 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ при поддержании постоянной температуры 50 К.

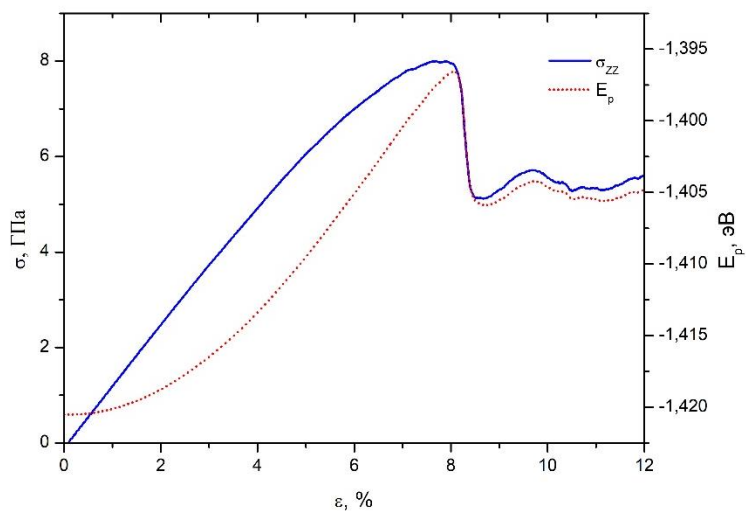
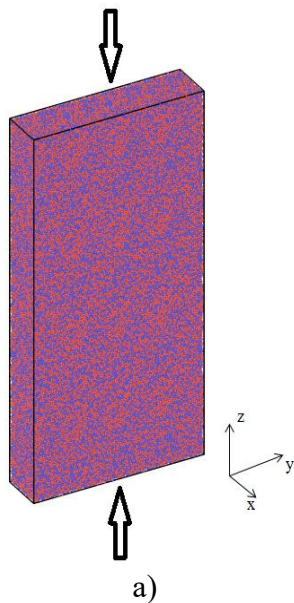


Рисунок 1. Изображение модели (а) и кривая напряжение-деформация (б)

На рисунке 1, б показана рассчитанная кривая напряжение σ – деформация ε , а также зависимость потенциальной энергии E_p , приходящейся на один атом системы, от величины деформации. При $\varepsilon > 5\%$ происходит отклонение от линейной зависимости $\sigma(\varepsilon)$, что указывает на возрастание числа локальных неупругих атомных перестановок в образце. В интервале деформации от 8 до 8.5 % величина напряжения σ скачкообразно уменьшается от максимального значения 7.9 ГПа до 5.1 ГПа, на деформационной кривой наблюдается зуб текучести. Практически синхронно с падением σ происходит спад значений потенциальной энергии E_p . При $\varepsilon > 8.5\%$ кривая носит немонотонный характер, деформационное упрочнение отсутствует.

Процесс формирования локальных зон сдвиговых преобразований, их объединения в полосу сдвига контролировался с помощью квадратичных неаффинных смещений D_{\min}^2 [5], которые произошли с момента начала нагружения. На рисунке 2 показаны изображения модели при различной величине деформации, на которых цвет атома указывает величину D_{\min}^2 (светлее – больше). Видно, что при $\varepsilon > 8\%$ происходит локализация пластической деформации в узкую полосу сдвига, направленную под углом 45° к оси нагружения, при этом начало формирования полосы по времени совпадает с резким спадом величины напряжения и потенциальной энергии. После распространения полосы сдвига от одной свободной грани образца до противоположной пластическое течение происходит путем скольжения одной части образца как целого относительно другой части вдоль полосы. Весь процесс распространения полосы происходит в интервале деформации $\Delta\varepsilon = 0.1\%$ за время 15 пс.

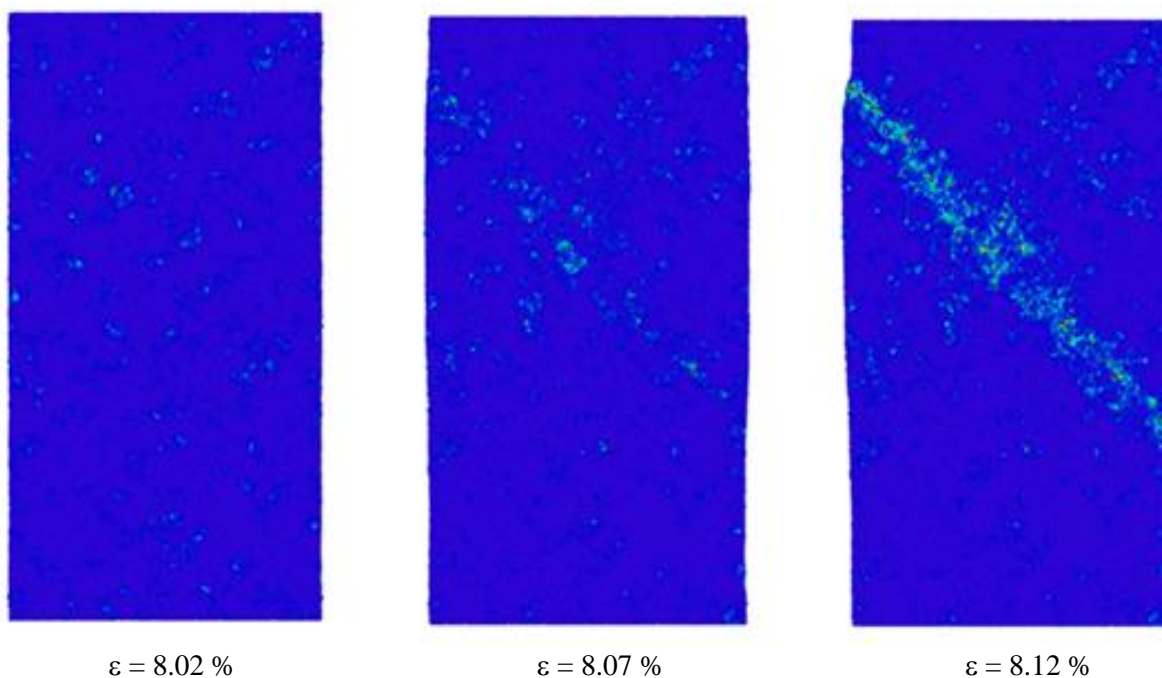


Рисунок 2. Изображение модели при значениях деформации 8.02, 8.07 и 8.12 %. Цвет атома обозначает величину квадратичных неаффинных смещений D_{\min}^2

Для анализа закономерностей перестройки атомной структуры при различных этапах деформации определялось количество МВ с различными топологическими индексам ($n_3-n_4-n_5-\dots$), где n_i – число i -угольных граней. На рисунке 3 показаны зависимости доли МВ (0-1-10-2),

(0-0-12), (0-2-8-4), (0-3-6-4) и (0-1-10-3) для выделенной области шириной 40 Å, в которой распространяется полоса сдвига (рисунок 3, а) и для остальной части образца (рисунок 3, б). С ростом деформации происходит постепенное снижение доли МВ с индексами (0-0-12) и (0-1-10-3) и рост доли многогранников (0-3-6-4). При этом темпы уменьшения количества МВ (0-0-12) в области полосы сдвига существенно выше, чем в остальной части образца. МВ с индексом (0-0-12) соответствуют икосаэдрическому координационному многограннику.

В интервале деформации, соответствующем распространению полосы сдвига, доля икосаэдров в области полосы резко падает от 8.2 % до 7 %, и в дальнейшем существенно не изменяется. В остальной части образца после завершения распространения полосы сдвига доля икосаэдров скачком увеличивается до значения 9.2 % и в дальнейшем остается неизменной.

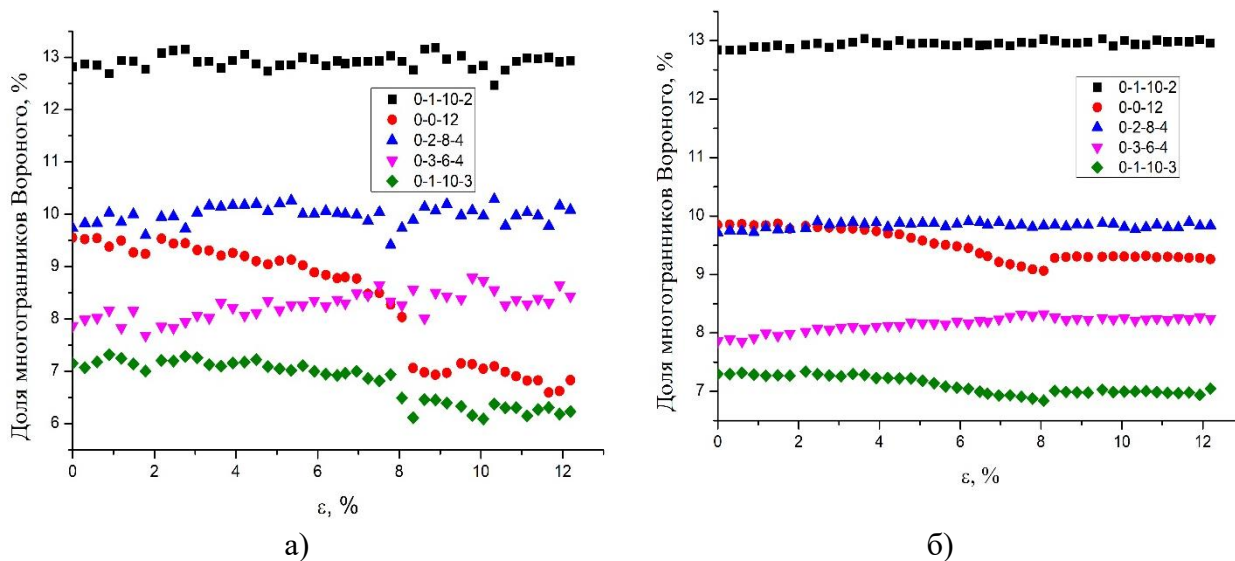


Рисунок 4. Изображение доли многогранников Вороного в процессе деформации: в области распространения полосы сдвига (а) и вне этой области (б)

Итак, икосаэдры играют определяющую роль в процессе образования полосы сдвига в модели МС железа. Известно, что неупругая деформация локализуется преимущественно в тех «рыхлых» областях, в которых доминируют МВ с большим количеством граней (атомные конфигурации с большими координационными числами), а количество икосаэдров невелика [1]. При достижении некоторого критического значения напряжения, в той части образца, структура которой характеризуется малой долей икосаэдров, происходит формирование зон сдвиговых преобразований, которые в дальнейшем формируют полосу сдвига. Автокаталитический процесс распространения полосы приводит к разрушению значительного количества икосаэдров.

[1] S. Takeuchi, K. Edagawa. Progress in Materials Science. 56, 785 (2011).
 [2]. A.L. Greer, Y.Q. Cheng Materials Science and Engineering: R: Reports 74, 71 (2013).
 [3] А.В. Евтеев, А.Т. Косилов, Е.В. Левченко. Письма в ЖЭТФ, 76, 115 (2002)
 [4] А.В. Евтеев, А.Т. Косилов, Е.В. Левченко. ЖЭТФ, 126, 600 (2004).
 [5]. Falk M.L., Langer J.S. Phys. Rev. E 57, 7192 (1998).

ДЕФЕКТЫ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ И
СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ

ELECTRON SPIN COHERENCE ENHANCED BY RABI RESONANCE IN SOLIDS

¹Saiko A.P., ²Fedaruk R.*, ¹Markevich S.A.

¹Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, ul. P. Brovki 19, 220072 Minsk, Belarus

²Institute of Physics, University of Szczecin, ul. Wielkopolska 15, 70-451 Szczecin, Poland

* *ryhor.fedaruk@usz.edu.pl*

Coherent manipulation of two-level spin systems (qubits) by electromagnetic fields is attracting interest in pulsed electron paramagnetic resonance (EPR) and in its many applications including quantum information technologies [1]. Rabi oscillations represent the basic phenomenon used for coherent manipulation of spin states. The decay of Rabi oscillations provides direct information about the coherence time of the coupled field-qubit system. A detailed understanding of processes destroying the quantum coherence is of central importance for quantum computation. In EPR experiments, the decay of Rabi oscillations may result from the intrinsic decoherence in spin systems induced by couplings to the environment as well as from extrinsic decoherence induced by fluctuations and inhomogeneities of external magnetic or microwave (MW) fields [2,3]. Spatial inhomogeneities or fluctuations of the MW field can be a source of the so-called driven decoherence of the Rabi oscillations [3]. The effect of inhomogeneity in the MW amplitude over a spin ensemble can significantly *shorten* the decay of the Rabi oscillations. Rotary echoes permit refocusing the Rabi oscillations dephased by inhomogeneity in the MW amplitude. However, complicated pulse sequences of the exciting fields are required in this technique.

In the present paper, we demonstrate that an additional dressing of spin states by a weak longitudinal continuous radiofrequency (RF) field can suppress the dephasing effect of inhomogeneity of the MW field in a bulk sample and enhances the observed decay times of Rabi oscillations towards their values limited by the spin relaxation processes. Such suppression is illustrated for experimental conditions corresponding to the EPR experiments with the Rabi oscillations between the doubly dressed spin states of paramagnetic nitrogen centers in diamond. Our calculation is based on the theory of the Rabi oscillations in doubly dressed spin qubits [4,5].

The following notations are used: $\omega_0 = \gamma B_0$ is the spin resonance frequency in a static magnetic field B_0 , γ is the electron gyromagnetic ratio, $\omega_1 = \gamma B_1$ and $\omega_2 = \gamma B_2$ are the Rabi frequencies, B_1 and B_2 , ω_{mw} and ω_{rf} are the respective amplitudes and frequencies of the MW and RF fields, ψ is the phase of the RF field, T_1 and T_2 are the longitudinal and transverse (coherence) relaxation times of the bare qubit, respectively. The Rabi oscillations of the qubit in the bichromatic field occur at three frequencies, ω_{rf} and $\omega_{rf} \pm \varepsilon$, where $\varepsilon = [\delta^2 + \omega_2^2 \sin^2 \theta]^{1/2}$, $\sin \theta = \omega_1 / \Omega$, $\cos \theta = \Delta / \Omega$, $\delta = \Omega - \omega_{rf} + \Delta_{BS}$, $\Delta = \omega_0 - \omega_{mw}$, $\Omega = (\omega_1^2 + \Delta^2)^{1/2}$, and $\Delta_{BS} \approx \omega_2^2 / 4\omega_{rf}$ [4]. The doubly-dressed relaxation rates depend on a detuning of the MW frequency from the qubit resonant frequency as well as on a detuning δ between the radio frequency and ω_1 [4]. An inhomogeneity in the MW amplitude gives rise to the distribution of the Rabi frequencies of qubits across the sample. The distribution is a complex function of the sample sizes, the structure of the MW field in the resonator and is often unknown in detail. In some cases it can be approximated by the Gaussian function

$g(\omega_1) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma)\exp(-(\omega_1 - \omega_1^c)^2/2\sigma^2)$, where ω_1^c is the central Rabi frequency and σ is the width of the distribution. We also study the effect of the cosine and linear ω_1 -distributions.

Figure 1a displays the Rabi oscillations excited by the homogeneous MW field in the absorption EPR signal ν at the resonant MW driving, $\omega_{mw} = \omega_0$. The Rabi oscillations occur at the frequency ω_1 and their decay is caused by the relaxation processes. In the inhomogeneous MW field, the signal $\langle \nu \rangle$ averaged over the Gaussian distribution $g(\omega_1)$ shows the very fast decay.

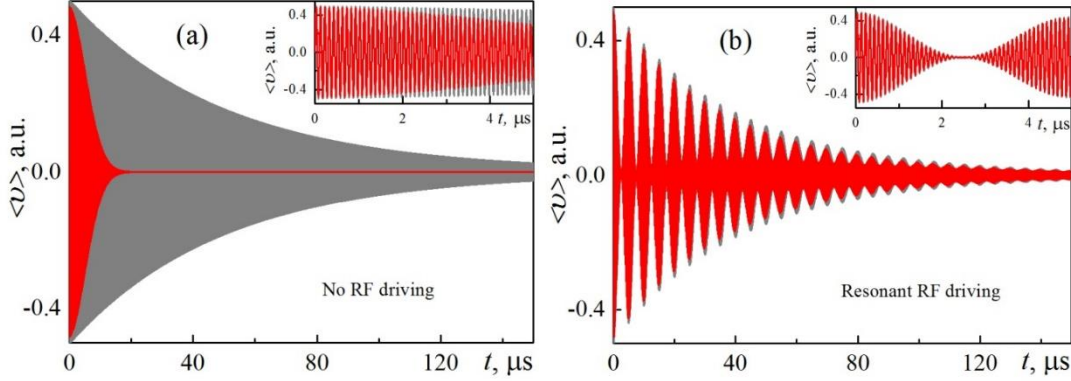


Figure 1. The Rabi oscillations excited by the homogeneous (grey lines) and inhomogeneous (red lines) MW field without (a) and with the resonant (b) RF driving. The parameters are $\omega_{mw} = \omega_0$, $\omega_{rf} = \omega_1^c$, $\omega_1^c = 2\pi \cdot 10.0$ MHz, $\omega_2 / 2\pi = 0.2$ MHz, $\sigma = 2\pi \cdot 0.02$ MHz, $T_2 = 25$ μ s, and $T_1 = 2$ ms.

Figure 1b demonstrates the Rabi oscillations in the doubly resonant bichromatic field at the so-called Rabi resonance when the frequency of the RF field is equal to the Rabi frequency, $\omega_{rf} = \omega_1^c$. We assume that the static magnetic field and the RF field are homogeneous. Moreover, the RF field amplitude $B_2 \ll B_1$ and B_2 is much larger than the inhomogeneity ΔB_1 . We average a large number of the oscillations assuming that the RF phase is random. At the Rabi resonance, the decay rate of the Rabi oscillations in the bichromatic field is clearly slower than the one in the MW field. Detuning from the Rabi resonance results in increasing the decay rate and at large values of the detuning the decay rate reaches its value observed in the MW field. Note that the doubly resonant bichromatic field ($\omega_{mw} = \omega_0$, $\omega_{rf} = \omega_1^c$) suppresses the dephasing effect for the all considered types of the MW inhomogeneity.

At $\omega_{rf} = \omega_1^c$ and the RF phase $\psi = 0$, the RF field suppresses the dumping of the Rabi oscillations from inhomogeneity ΔB_1 and the oscillations occur at the frequency ω_1 without their modulation by the frequency ω_2 . Moreover, the decay of the Rabi oscillations is practically the same as the one observed at the homogeneous MW driving. Figure 2 shows the decay of the Rabi oscillations at the Gaussian ω_1 -distribution. If no RF driving, the fast decay is well described by the Gaussian envelope $\exp(-a^2 t^2/2)$ with $1/a = 5.5$ μ s (line 1). The resonant RF driving suppresses decoherence from the MW inhomogeneity and the exponential decay with $1/b = 48.8$ μ s occurs (line 2). This decay time is close to the value of 49.4 μ s caused by the relaxation processes in the homogeneous MW field. At the non-resonant RF driving, the decay has a complex form (line 3). Its well-separated fast and slow

components are approximated by $\exp(-a^2t^2/2)$ with $1/a=6.6 \mu\text{s}$ (the parabolic part of line 3) and $\exp(-bt)$ with $1/b=27 \mu\text{s}$, respectively.

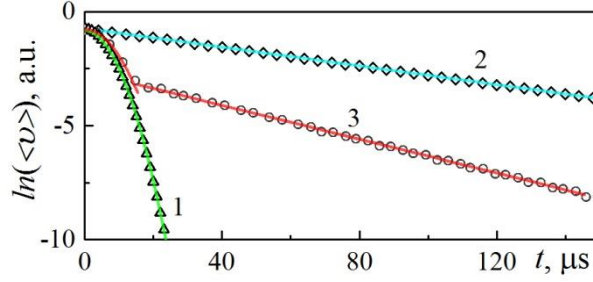


Figure 2. The decay of the Rabi oscillations at the Gaussian ω_1 -distribution with $\sigma = 2\pi \cdot 0.028$ MHz without (1) and with the resonant (2) and non-resonant (3) RF field with the phase $\psi=0$. At the non-resonant RF field $(\omega_1^c - \omega_{\text{rf}})/2\pi = 0.5$ MHz. Other parameters are the same as in Fig. 1.

Our approach explain an increase of the spin coherence time observed in the EPR experiments with the bichromatic driving of P1 centers in diamond [6] and E_1' centers in quartz [7].

Recently, the amplitude [8] or phase [9] modulation of the MW field was used to protect against slow fluctuations in the MW driving amplitude. Though the theoretical description of spatial and time changes in the MW field amplitude is different, the decoherence caused by both these sources can be refocused using a second weak driving to realize the Rabi resonance.

In conclusion, we have demonstrated that the combination of the strong resonant MW excitation with a weak longitudinal continuous RF driving suppresses decoherence of the Rabi oscillations from the MW field inhomogeneity. For the Gaussian, cosine and linear distributions of the MW amplitude, it was shown that the maximum suppression is achieved at the Rabi resonance. The obtained results allowed us to interpret increasing in the decay time of Rabi oscillations observed previously for spin ensembles in the pulsed EPR experiments with the bichromatic driving. The high sensitivity of the decay in Rabi oscillations to the detuning from the Rabi resonance at the MW field inhomogeneity open new possibilities for separating the contributions of relaxation mechanisms and the inhomogeneous driving in spin decoherence. The RF modulation of the magnetic field is easier to realize experimentally and can be combined with various quantum information processing tasks, eliminating the inhomogeneity-induced decoherence.

- [1] T. Takui, L. Berliner, G. Hanson. Electron spin resonance (ESR) based quantum computing, Springer, New York. (2016).
- [2] E. Baibekov, I. Kurkin, M. Gafurov, B. Endeward, R. Rakhmatullin, G. Mamin. J. Magn. Reson. 209, 61 (2011).
- [3] H. De Raedt, B. Barbara, S. Miyashita, K. Michielsen, S. Bertaina, S. Gambarelli. Phys. Rev. B 85, 014408 (2012).
- [4] A. P. Saiko, R. Fedaruk, S. A. Markevich. J. Phys. B 47, 155502 (2014).
- [5] A.P. Saiko, R. Fedaruk, S.A. Markevich. J. Magn. Reson. 290, 60 (2018).
- [6] R. Fedaruk. Rev. Adv. Mater. Sci. 12, 84 (2006).
- [7] A.P. Saiko, G.G. Fedoruk. JETP Lett. 87, 128 (2008).
- [8] J.-M. Cai, B. Naydenov, R. Pfeiffer, L. P. McGuinness, K. D. Jahnke, F. Jelezko, M. B. Plenio, A. Retzker. New Journal of Physics 14, 113023 (2012).
- [9] D. Farfurnik, N. Aharon, I. Cohen, Y. Hovav, A. Retzker, N. Bar-Gill. Phys. Rev. A 96, 013850 (2017).

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ АМИДА ЛИТИЯ

Кайзер Е.Б.*, Кравченко Н.Г., Поплавной А.С.

Кемеровский государственный университет. Россия, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6,
650000

**katerina.star@bk.ru*

Проблема хранения и транспортировки водорода уже достаточно длительное время привлекает внимание исследователей. Перспективным объектом для применения в этой области является амид лития $LiNH_2$, который может обратимо поглощать большое количество водорода.

Исследования разложения амида лития с применением термогравиметрического, рентгеновского и ИК анализов выполнено в работе [1]. Были приготовлены: чистые $LiNH_2$, LiH , а также смеси $LiNH_2$ и LiH в соотношении 1:1 и 1:2. В первом случае нагревали чистый $LiNH_2$, при этом разложение начиналось при температуре $200^\circ C$, в качестве газообразного продукта реакции выступал аммиак, максимальное выделение которого приходилось на температуру $374^\circ C$ – температуру плавления $LiNH_2$. При температурах $\sim 300^\circ C$ начиналось выделение H_2 и N_2 , которое постепенно усиливалось с ростом температуры. Таким образом, появление молекулярных H_2 и N_2 происходило уже в результате разложения аммиака ($2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$). Во втором эксперименте разложение смеси LiH и $LiNH_2$ в соотношении 1:1 привело к тому, что при температуре $150^\circ C$ вместо аммиака в ходе протекания реакции начал образовываться водород, при температуре $170^\circ C$ его выделение стало сильным, а пик пришелся на $270^\circ C$. Очень слабое выделение аммиака было зафиксировано при температурах $350-475^\circ C$. В третьем случае, при нагревании смеси $LiNH_2 - 2LiH$ выделение водорода начало происходить уже в низкотемпературной области, аммиак в ходе реакции зафиксирован не был. Авторами также было проведено разложение чистого LiH , в этой реакции появление водорода удалось обнаружить только при температуре $550^\circ C$.

На основании проведенных экспериментальных исследований в работе был сделан вывод о том, что выделение водорода в ходе реакции



происходит по причине взаимодействия амида и гидрида лития.

В работе [2] проведенное дополнительно измерение спектров комбинационного рассеяния показало, что выделение в малых количествах NH_3 с поверхности $LiNH_2$ начинается уже при температуре $\sim 70^\circ C$. По мнению авторов это указывает на существование относительно высокого поверхностного потенциала для высвобождения NH_3 с поверхности $LiNH_2$. Именно прохождение быстрой реакции между LiH и NH_3 , испускаемым $LiNH_2$ «удаляет» аммиак с поверхности и таким образом способствует снижению температуры прохождения реакции (1) до $\sim 150^\circ C$. В работе была принята следующая модель разложения:



В представленной работе проведено моделирование реакций (2). Все расчеты проводились с помощью программного пакета Firefly [3] в рамках теории функционала электронной плотности, в расчете использовался гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP, а также стандартный базисный набор TZV функций гауссова типа. На первом этапе была проведена оптимизация геометрии как реагентов, так и продуктов

разложения в реакции (2). Поиск переходных состояний TS (Transition State) производился методами условной оптимизации (Constrained optimization) и далее локальной квадратичной аппроксимации. Тип каждой стационарной точки контролировался расчетом частот. Реакционный путь находился методом внутренней координаты реакции (intrinsic reaction coordinate - IRC) с использованием алгоритма Гонзалеса и Шлегеля (Gonzalez-Schlegel).

Найденная схема прохождения реакции (2a), а также структуры реагентов, переходных состояний и продуктов реакции представлены на рис. 1. В качестве реагента был выбран минимальный существующий в кристалле кластер $2LiNH_2$ в симметрии D_{2h} . В процессе моделирования реакции нами найдено 2 промежуточных комплекса Int1 и Int2, и 2 переходных состояния TS1 и TS2. При переходе от исходного комплекса $2LiNH_2$ к первому переходному состоянию TS1 заметны существенные изменения межатомных расстояний. Симметрия комплекса понижается до C_1 , группы NH_2 разворачиваются. В одной из этих групп водород, отделяясь от азота, сближается с одним из атомов лития и с противоположащим азотом так, что исходная длина связи N-H увеличивается с 1.023 до 1.443, а с противоположащим азотом становится равной 1.241, расстояние Li-H уменьшается с 2.568 до 1.713. Уже здесь видна тенденция к образованию системы $Li_2NH + NH_3$. Дальнейшее преобразование системы в ходе реакции приводит только к обособлению молекул Li_2NH и NH_3 . Вычисленная энергия активации в этой реакции составляет 246 кДж/моль, эта величина хорошо согласуется с энергией активации, найденной в экспериментальной работе [4], которая составляет 244 кДж/моль.

На рис. 2 представлен путь прохождения реакции (2b). Полученные нами результаты аналогичны полученным в работах [5, 6]. Как и в [5] нам удалось найти два промежуточных метастабильных комплекса Int1, Int2 и только одно переходное состояние TS, которое также было найдено в [6]. На первом шаге образуется система $NH_3 - LiH$ (рис.2, Int1), при этом межатомные расстояния в молекулах NH_3 и LiH , входящих в состав комплекса по сравнению с изолированными, практически не меняются.

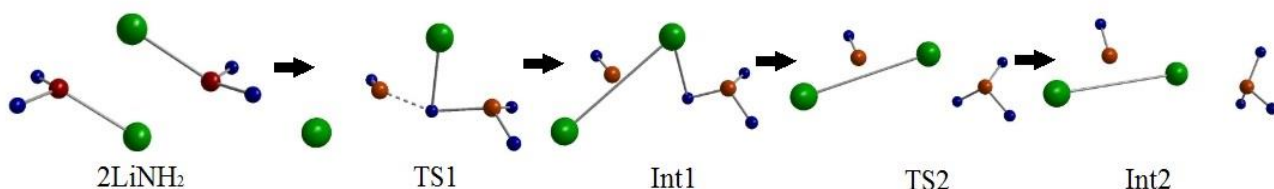


Рисунок 1. Стадии прохождения системы вдоль пути химической реакции $2LiNH_2 \rightarrow Li_2NH + NH_3$.

Далее происходит переход от Int1 к переходному состоянию TS. При этом происходит увеличение длины связи N-H в NH_3 от 1.016 до 1.440, атом водорода молекулы аммиака перетягивается к LiH, начиная образовывать молекулу H_2 . Прохождение с использованием процедуры внутренней координаты от переходного состояния TS привели при спуске в одну сторону к описанному выше метастабильному состоянию Int1, в другую сторону – к комплексу Int2. В последнем уже явно выделены молекулярные группы H_2 и $LiNH_2$, межатомные расстояния и углы близки к существующим в изолированных молекулах. Таким образом, в молекулярный водород, образующийся в ходе реакции (2b), оба реагента вносят по одному атому H. Полученная энергия активации (2b) составляет 63.7 кДж/моль, она хорошо соотносится с полученной в работе [5,6] (58.3 кДж/моль и 60.7 кДж/моль соответственно).

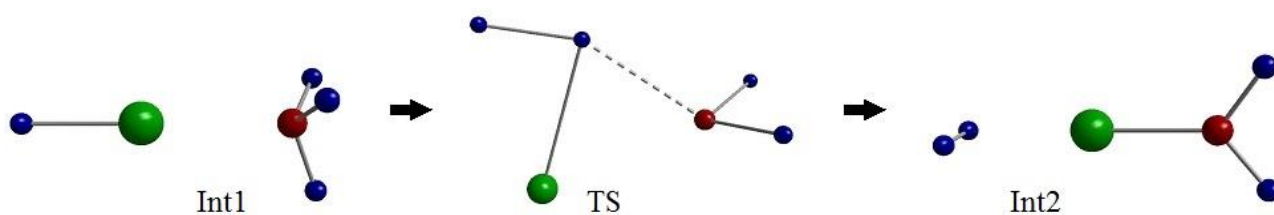
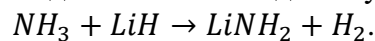


Рисунок 2. Стадии прохождения системы вдоль пути химической реакции



В ходе проведенных нами исследований альтернативных каналов прохождения описанных химических реакций (2a, 2b) найдено не было, найденные пути химических реакций представлены на диаграмме полных энергий на рис. 3.

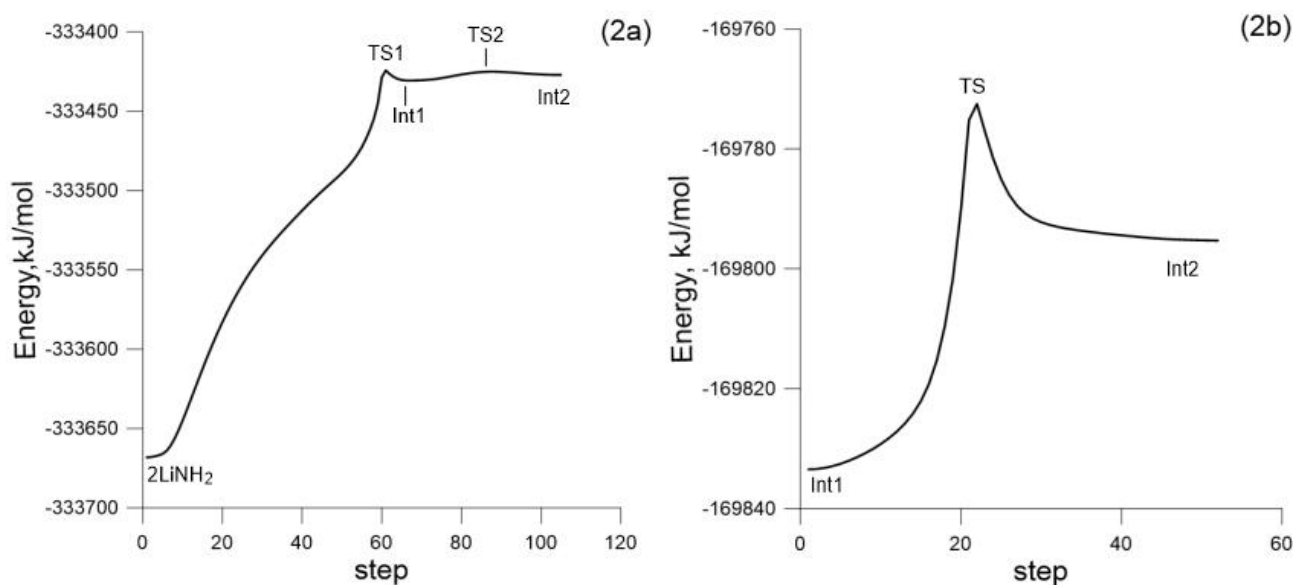


Рисунок 3. Пути химических реакций (2a) (слева) и (2b) (справа).

Список литературы:

- [1] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin and K. L. Tan: J. Phys. Chem. B 107, (2003) P.10967.
- [2] T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Leng and H. Fujii: J. Phys. Chem. B 108, (2004) P. 7887.
- [3] A. A. Granovsky, Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
- [4] T. Markmaitree, R. Ren, L. L. Shaw: The Journal of Physical Chemistry B 110, (2006), 20710.
- [5] T. Kar, S. Scheiner, L.Li: Journal of Molecular Structure: theochem 857, (2008) P.111.
- [6] J. Andrés, S. Berski, J. Contreras-García, P. González-Navarrete: The Journal of Physical Chemistry 118, (2014) P.1663.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ Fe^{+7} НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ AlN

¹Козловский А.*, ²Дукенбаев К., ^{1,3}Здоровец М.

¹ Астанинский филиал Института ядерной физики МЭ РК, 010008, г. Астана, Казахстан

² Школа инженерии, Назарбаев Университет, 010008, г. Астана, Казахстан

³Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620075, г. Екатеринбург, Россия

* *artem88sddt@mail.ru*

Нитрид алюминия (AlN) является керамическим материалом, который обладает чрезвычайно интересным сочетанием высокой теплопроводности и отличных изоляционных свойств, благодаря которым обусловлено широкое применение AlN в энергетике, ядерной промышленности, конструкционных материалах и микроэлектронике. Например, он используется при изготовлении печатных плат (подложки) в полупроводниках, в качестве теплопоглотителя в светодиодной осветительной технике или высокомошной электронике [1-3]. При этом одним, из важных условий применимости керамических материалов в области разработки микроэлектронных устройств является изучение материалов к различным видам излучений. Изучение изменения свойств керамических материалов в результате взаимодействия с тяжелыми ионами, образование неравновесных концентраций дефектов при упругих и неупругих столкновениях налетающих ионов с атомами мишени может дать представление о процессах дефектообразования в керамических материалах и их устойчивости к радиационному облучению.

В работе представлены результаты изучения влияния облучения ионами Fe^{+7} с энергией 1.5 МэВ/нукл на структурные свойства керамик AlN.

Для оценки влияния ионизирующего излучения на изменение структурных свойств и процессов дефектообразования в керамических материалах был применен метод рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ (XRD) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения $CuK\alpha$. Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

Природа взаимодействия налетающих ионов с материалом мишени связана с нарушением атомной структуры, которое вызвано потерей энергии ионами в результате упругих и неупругих соударений с атомами мишени. При этом степень радиационных повреждений напрямую зависит от условий облучения (флюенс, температура облучения) и типа налетающих ионов. При облучении в кристаллической структуре материала мишени могут образоваться неравновесные дефекты и аморфные включения которые могут оказать существенное влияние на свойства материала. На рисунке 1 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов облученных ионами Fe^{+7} с энергией 1.5 МэВ/нукл при температуре 300 К.

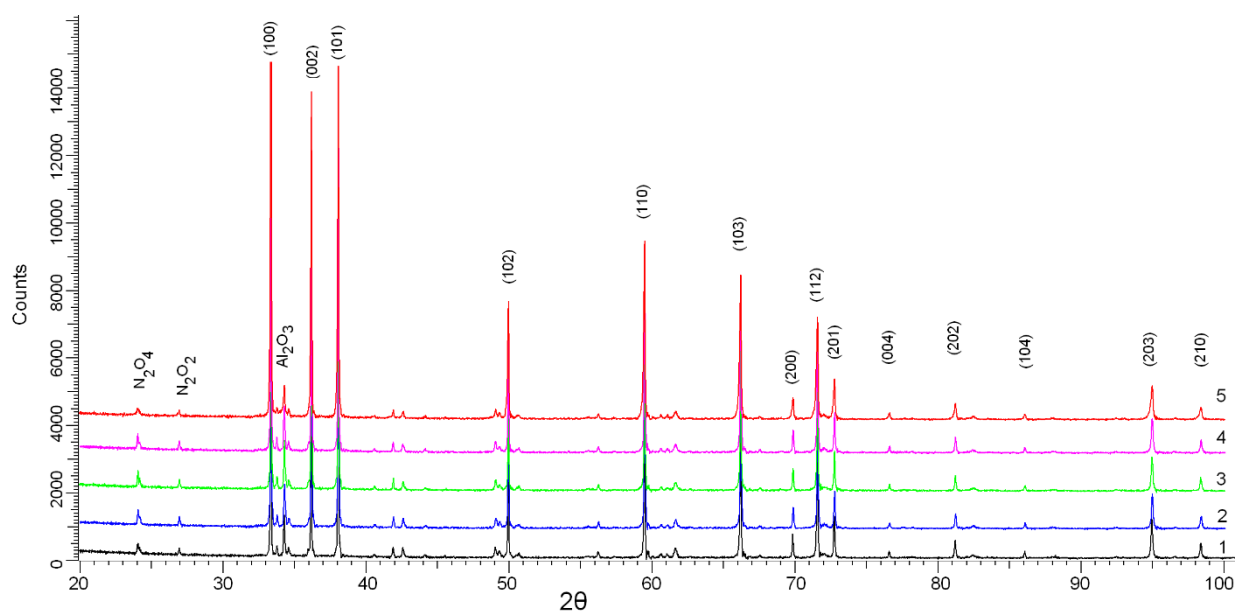


Рисунок 1. Рентгеновская дифрактограмма образцов AlN до и после облучения:
 1) исходный; 2) 1×10^{11} ион/см²; 3) 1×10^{12} ион/см²; 4) 1×10^{13} ион/см²; 5) 1×10^{14} ион/см²

Анализ представленных данных на дифрактограммах позволил определить, что исследуемые образцы представляют собой поликристаллические структуры с гексагонального типа решеткой пространственной сингонии R $\bar{3}m$ c (186), при этом в исходной структуре наблюдается наличие примесных фаз Al₂O₃, N₂O₄ и N₂O₂ в процентном содержании не более 3-5%. Значения параметров кристаллической решетки составили $a=3.09569\text{\AA}$, $c=4.95570\text{\AA}$, объем решетки составил $V=41.13\text{\AA}^3$, отклонение значений параметров элементарной ячейки от эталонного образца, определенного согласно карточки базы данных PDF2 (PDF-01-076-0702 Aluminum Nitride ($a=3.11000\text{\AA}$, $c=4.98000\text{\AA}$)), обусловлено наличием в структуре примесных фаз и микродеформаций возникших при синтезе структур. Для образцов подверженных облучению тяжелыми ионами Fe⁺⁷ согласно данным рентгеноструктурного анализа не наблюдается появление новых пиков на дифрактограммах, что свидетельствует о том, что в результате облучения не наблюдается имплантации ионов железа в кристаллическую структуру AlN. При этом видно, что интенсивность пиков характерных для примесных фаз снижается.

Изменение величин кристаллографических характеристик (размер кристаллитов, параметр элементарной ячейки, плотность вакансий) в результате облучения может быть объяснена с помощью модели термических всплесков, возникающих в результате взаимодействия налетающих ионов с атомами и электронными оболочками мишени. Одним из важных свойств изменения материалов в процессе облучения является изменение поверхности материала под действием тяжелых ионов и формирование хиллоков на поверхности керамик. На рисунке 2 представлены 3D- изображения морфологии поверхности образцов до и после облучения, выполненные при помощи АСМ.

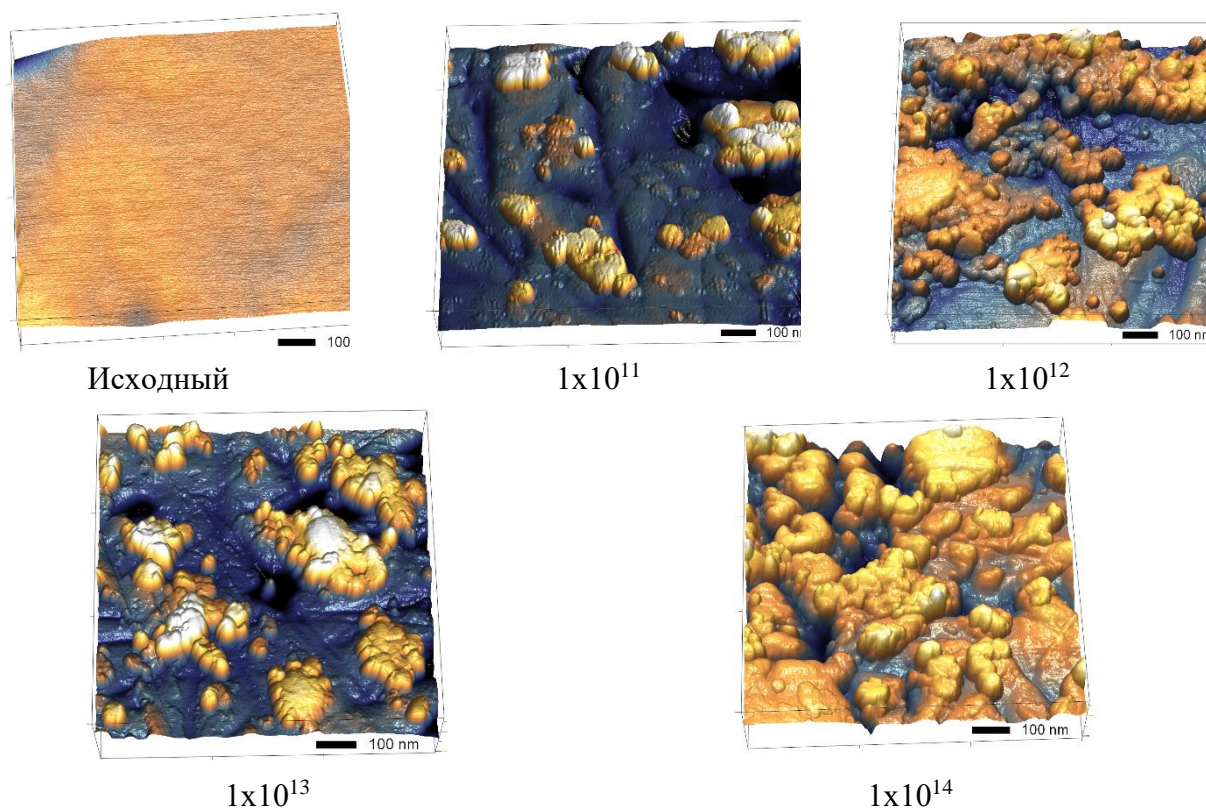


Рисунок 2. 3D- изображения морфологии поверхности образцов до и после облучения

Согласно представленным данным, поверхность исходного необлученного образца характеризуется относительно гладкой морфологией. Для образцов облученных ионами Fe^{+7} с дозой 1×10^{11} ион/см² на поверхности наблюдается образование пирамидообразных холмиков – хиллоков, средняя высота которых составляет 17-20 нм. Увеличение дозы облучения приводит к увеличению размеров хиллоков и их плотности. При этом, при больших дозах облучения наблюдается образование конгломератов хиллоков и углублений на поверхности образцов. Образование углублений может быть вызвано вытеснением примесных включений из структуры образцов, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа (снижение интенсивностей характерных для примесных включений при больших дозах облучения). Изменение морфологии поверхности, образование хиллоков на поверхности керамики и зависимости изменения кристаллографических характеристик в процессе облучения позволяют однозначно связать образование радиационных дефектов в структуре керамики с потерями энергии в процессе упругих и неупругих взаимодействий ионов железа с атомами решетки.

[1] L. Trinkler L., et al. Radiation protection dosimetry. 92.4, 299-306 (2000).

[2] C. Changwei, et al. Ceramics International. 43.12, 9334-9342 (2017).

[3] D. Wang, et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 28.9, 6731-6736 (2017).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА АЛМАЗА

Лиопо В.А., Лявшук И.А.*, Овчинников Е.В., Сабуть А.В.

УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»
ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023

*ilavshuk@grsu.by

Структура алмаза относится к пространственной группе $Fd\bar{3}m$ и представляет собой сочетание двух одинаковых гранцентрированных кубических решеток, сдвинутых относительно друг друга по направлению от начала координат к узлу $[[111]]$ [1]. Так как все диагонали трехгранных углов симметрично тождественны друг другу, то смещение можно выполнить и по другим направлениям $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Если начало координат совмещено с узлом первой ячейки, а «сдвинутая» будет считаться второй, то координаты атомов углерода в зависимости от направления смещения имеют значения (таблица 1).

Таблица 1. Координаты атомов С в ячейке алмаза при различных сдвигах второй ячейки

I	000	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	Направление сдвига
II	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	$[111]$ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ $[1\bar{1}\bar{1}]$
II	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ $[11\bar{1}]$ $[\bar{1}\bar{1}1]$ $[111]$

Каждый атом углерода одной подрешетки находится в центре тетраэдра из атомов другой подрешетки. Проекция ячеек этих решеток на плоскость XY приведены на рис. 1. Расстояние C_I-C_{II} равно $1,54\text{Å}$. Размер ребра тетраэдра $C_I-I=C_{II-II}=2,52\text{Å}$.

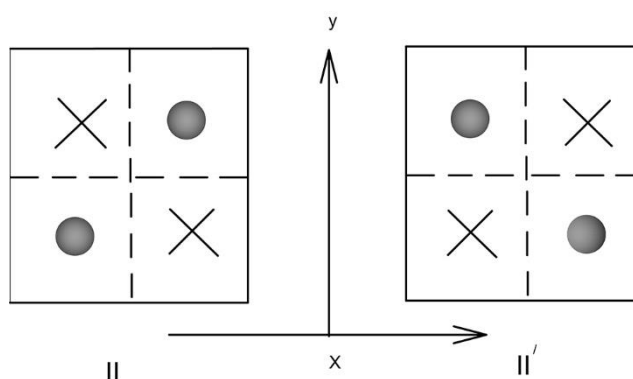


Рисунок 1. Проекция ячеек II и II' на плоскость XY. Атомы с координатой $Z=1/4$ обозначены (●), с $Z=3/4$ – (*)

Рассматриваемая, общепринятая модель алмаза требует дополнительного анализа по ряду причин, из которых выделим следующие:

Пространственная группа алмаза соответствует точечной группе $Fm\bar{3}m$ [2]. Формула симметрии этой группы $3L_44L_36L_29P_C$, где L_n – ось вращения n -го порядка. P – плоскость отражения, C – центр симметрии. В общепринятой структуре алмаза L_4 отсутствует. Число осей L_2 меньше 9. Если начало координат перенесено в точку $1/8 \ 1/8 \ 1/8$, то можно считать, что алмаз соответствует группе $m\bar{3}(4L_33L_23P_C)$. Коэффициент компактности атомов в алмазе много меньше, чем это требуется для группы $Fm\bar{3}m$ (ГЦК).

В алмазе, как видно из рисунка, имеются углеродные тетраэдры из атомов одной из подрешеток без их заполнения атомами другой подрешетки. То есть, вроде бы имеется возможность для включения в алмаз достаточно большого количества примесных атомов, что на самом деле не наблюдается. Каждый атом углерода связан по тетраэдрическому мотиву связями $2S_2^2 2P_2^2$, которые образуют электронный каркас ковалентных связей. Рассеивающая способность определяется электронами этого ковалентного каркаса. Следовательно, единичным структурным рассеивающим центром следует рассматривать сферический аналог полиэдра Вороного-Дирихле. Радиус этой сферы равен половине ребра $0,5(c_{I-I}) = 0,5(c_{II-II}) = 1,26 \text{ \AA}$. В соответствии с координатами атомов (табл.1) структурная амплитуда, описывающая «вес» узла обратной решетки алмаза при совмещении начала координат с атомом углерода одной из подрешеток имеет вид:

$$F(hkl) = f_c [1 + \exp \pi i(h+k) + \exp \pi i(h+l) + \exp \pi i(k+l)] [1 + \exp \pi i \frac{h+k+l}{2}]. \quad (1)$$

Если начало координат находится в центре симметрии, то

$$F(hkl) = f_c B \times 2 \cos \pi \frac{h+k+l}{4}, \quad (2)$$

где B – первая скобка в (1); f_c – атомная амплитуда рассеяния углерода. Индексы hkl – целые числа. Если hkl – все четные или все нечетные, то B в (1,2)=4. В противном случае $F(hkl)=0$, то есть эти узлы имеют нулевой «вес».

В качестве структурной единицы в решетке алмаза Л. Полинг рассматривает углеродный тетраэдр [3]. Если ребро «большого» тетраэдра соединяет два атома C , то в качестве рассеивающего центра следует выбирать сферу с радиусом R (рис. 2).

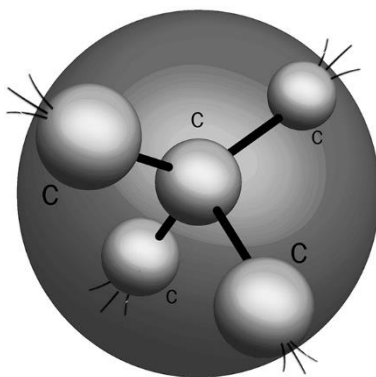


Рисунок 2. Рассеивающий центр углерода из 2-х атомов различных подрешеток

Так как такой рассеивающий центр создан из 5 атомов, окруженных электронным каркасом с 12 нескомпенсированными межатомными связями, а в структуре имеются две энантиоморфные конфигурации «малых» тетраэдров, то такая структурная единица может рассматриваться как центрально-симметричная и имеет смысл единичного рассеивающего центра с рассеивающей способностью φ , равной

$$\varphi = 2 \cos\left(\pi \frac{h+k+l}{4}\right) \quad (3)$$

Эти сферические рассеивающие центры формируют плотнейшую упаковку (ГЦК) типа. Так как центр этой сферы находится в начале координат (и в других точках базиса Бравэ ГЦК – решетки), то ячейке «принадлежит» центральный атом структурной единицы и только одна из вершин тетраэдра. Такая структура имеет симметрию точечной группы $m\bar{3}m$. Ячейка обратной решетки имеет параметр $a_s^* = \frac{4}{a}$. Эта суперячейка гранецентрирована и внутри нее находится кубическая ячейка P – типа с ребром $a' = \frac{2}{a}$, где a – период решетки алмаза Узлы этой ячейки все с нечетными индексами (рис. 3).

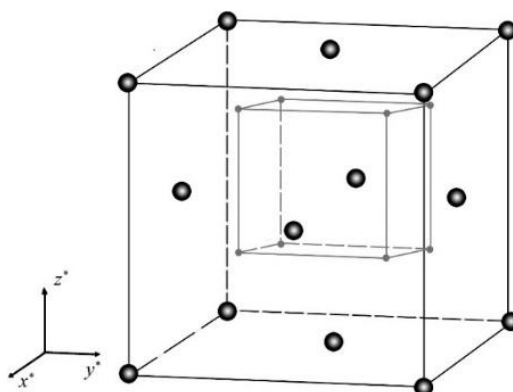


Рисунок 3. Суперячейка кубической обратной решетки алмаза

Эта структура алмаза не соответствует решетке F – типа. Недаром во многих работах она называется алмазной или алмазоподобной. Поэтому решетку такого типа следует отнести к D – типу (*Diamond*) и ее точечная группа записывается в форме $Dm\bar{3}m$. Единичные структурные центры такой решетки имеют вид, приведенный на рис. 2. Формула симметрии соответствует голоэдрию кубического кристалла.

Список литературы:

- [1] У. Брегг, Г. Кларинбул, Кристаллическая структура минералов. Мир, М. (1967). 389 с.
- [2] Г. Кребс. Основы кристаллохимии неорганических соединений [учебное пособие]. пер. с нем.; ред.: Н. П. Лужная, А. А. Левин. Мир, М. (1971). 304 с.
- [3] Л. Полинг, П. Полинг. Химия. Мир, М. (1978). 686 с.

ИНЖЕНЕРИЯ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДНЫХ ДИМЕРОВ

Мурин Л.И.*, Толкачева Е.А.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

* *murin@ifftp.bas-net.by*

В настоящее время хорошо известно, что кислородные димеры (O_{2i}) играют важную роль в процессах как термического, так и радиационного дефектообразования в кристаллах кремния, полученных методом Чохральского (Cz-Si) [1, 2]. Их формирование является первым этапом всех процессов, связанных с преципитацией кислорода. Димеры активно участвуют в формировании кислородных тримеров, термодоноров, центров зарождения кислородных преципитатов и т.д. Считается, что кислородные димеры принимают участие и в формировании рекомбинационных центров, ответственных за так называемую *light-induced degradation* кремниевых солнечных элементов [3]. Кроме того, димеры являются эффективной ловушкой для собственных междоузельных атомов кремния (I) и вакансий. Комплекс IO_{2i} является одним из основных радиационных дефектов в безуглеродных кристаллах Cz-Si, облученных при комнатной температуре. В процессе облучения при повышенных температурах кислородные димеры выступают в роли центров захвата вакансий. Формирование комплексов вакансия – кислородный димер (VO_2) имеет место и в процессе высокотемпературного (300-400 °С) отжига кристаллов, облученных при комнатной температуре в результате взаимодействия подвижных A -центров (комплексов вакансия-кислород) с междоузельными атомами кислорода. С повышением температуры отжига (облучения) кислородные димеры и комплексы VO_2 участвуют в формировании более сложных вакансионно-кислородных комплексов, которые во многом определяют оптические и электрические свойства облученных кристаллов кремния. Эффективность образования таких комплексов в значительной степени определяется диффузионными характеристиками O_{2i} и VO_2 . Экспериментальное определение этих характеристик методом ИК поглощения и являлось целью настоящей работы, поскольку имеющиеся в литературе данные отличаются весьма существенно.

Исследовались кристаллы Cz-Si n -типа с удельным сопротивлением ~ 50 Ом·см. Концентрация междоузельного кислорода ($[O_i]$) в исследуемых материалах варьировалась в пределах $(1.1-1.3) \times 10^{18}$ ат/см³. Концентрация углерода $[C_s]$ не превышала 5×10^{15} см⁻³.

Облучение быстрыми электронами с энергией 2 МэВ проводилось как при комнатной температуре, так и в интервале температур 570-650 К различными дозами от 1×10^{17} до 4×10^{18} см⁻². Изотермические отжижки облученных образцов проводились в печи на воздухе при различных температурах в интервале 300-470 °С. Спектры ИК поглощения измерялись на Фурье спектрометре Bruker IFS 113v при комнатной температуре и при $T \leq 20$ К.

Ранее было обнаружено [2], что комплексы VO_4 наиболее эффективно формируются при $T_{отж} = 450$ °С в кристаллах, предварительно обогащенных кислородными димерами путем высокотемпературного облучения быстрыми электронами. Эти же кристаллы характеризовались также высоким содержанием комплексов VO_2 . Было сделано заключение, что в таких кристаллах имеет место взаимодействие O_{2i} и VO_2 , т.е. имеет место реакция $O_{2i} + VO_2 \rightarrow VO_4$. Согласно теории квазихимических реакций, скорость генерации комплексов VO_4

может быть записана как $dN_{VO_4}/dt = 4\pi r(D_{O_{2i}} + D_{VO_2})N_{O_{2i}}N_{VO_2}$, где $D_{O_{2i}}$ и D_{VO_2} – коэффициенты диффузии димеров и комплексов VO_2 , соответственно.

На начальных этапах отжига исходных кристаллов (с низким содержанием димеров), облученных при комнатной температуре, формирования комплексов VO_4 не наблюдается [2]. Имеет место только трансформация VO_2 в VO_3 . Этот факт позволяет определять коэффициент диффузии VO_2 по скорости формирования VO_3 : $dN_{VO_3}/dt = 4\pi r(D_{O_i} + D_{VO_2})N_{O_i}N_{VO_2}$. Коэффициент диффузии междоузельных атомов кислорода хорошо известен. Оценки показывают, что при формировании VO_3 миграцией O_i можно пренебречь и скорость генерации VO_3 может быть записана как $dN_{VO_3}/dt = 4\pi rD_{VO_2}N_{O_i}N_{VO_2}$. Это позволяет напрямую определять коэффициент диффузии VO_2 , и соответственно коэффициент диффузии димеров может быть определен по скорости генерации комплексов VO_4 .

Нами были проведены измерения и анализ спектров ИК поглощения на различных стадиях изотермических отжигов для обоих типов образцов: облученных при комнатной температуре, и облученных при 350 °С. Отжиги были проведены при $T = 300, 370, 400, 425, 450$ и 470 °С. В качестве примера на рисунках 1 и 2 показано развитие спектров ИК поглощения в процессе изотермического отжига при 370 °С.

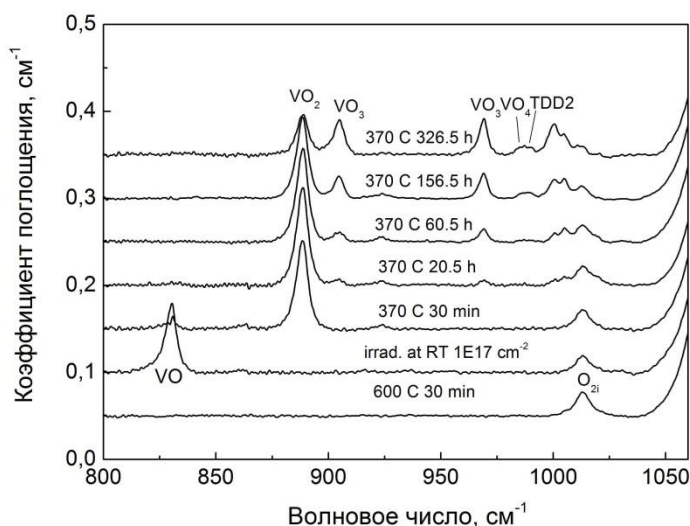


Рисунок 1. Фрагменты спектров поглощения, измеренных при 300 К, для образца Cz Si ($[O_i] = 1.3 \times 10^{18}$, $[C_s] < 5 \times 10^{15}$, $[P] = 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), облученного электронами при комнатной температуре ($F = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) и подвергнутого изотермическому отжигу при 370 °С

Концентрации дефектов определялись по интенсивности (амплитуде) соответствующих полос поглощения, измеренных при комнатной температуре, с использованием следующих калибровочных коэффициентов [4]: $8.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ для VO и VO_3 , $4.25 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ для VO_2 , VO_4 и $7.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ для O_{2i} . На основе анализа полученных данных были определены коэффициенты диффузии O_{2i} и VO_2 при различных температурах. На рисунке 3 показаны соответствующие зависимости Аррениуса. Приведено также сравнение с коэффициентами диффузии O_i и VO . Следует подчеркнуть, что коэффициенты диффузии O_{2i} и VO_2 в области температур 300-500 °С существенно превосходят $D(O_i)$.

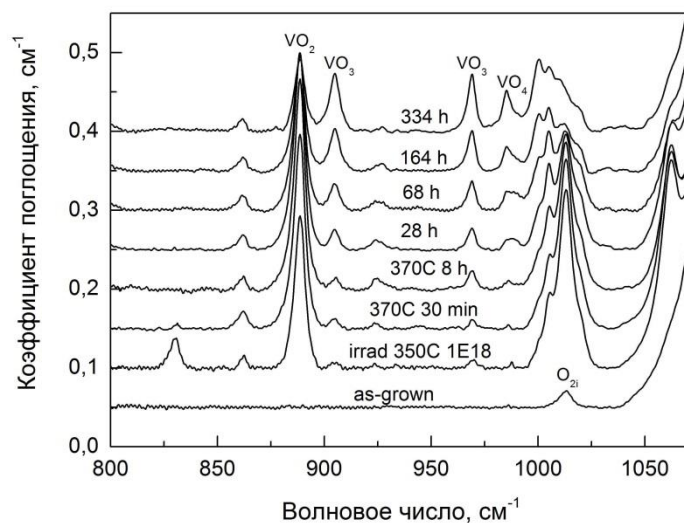


Рисунок 2. Фрагменты спектров поглощения, измеренных при 300 К, для образца Cz Si ($[O_i] = 1.0 \times 10^{18}$, $[C_s] = 5 \times 10^{15}$, $[P] = 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), облученного электронами при 350 °C ($F = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) и подвергнутого изотермическому отжигу при 370 °C

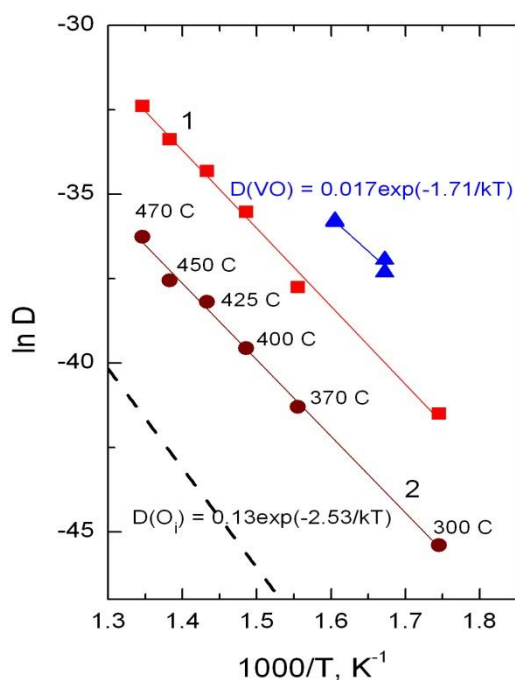


Рисунок 3. Зависимости Аррениуса для коэффициентов диффузии O_{2i} и VO_2 , определенных по скорости генерации комплексов VO_4 и VO_3 .
 1 - $D(O_{2i}) = 0.25 \exp(-1.99/kT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,
 2 - $D(VO_2) = 0.0025 \exp(-1.95/kT)$

- [1] L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, J.L. Lindstrom. Phys. Rev. Lett. 73, 93 (1998).
- [2] L.I. Murin, J.L. Lindström, B.G. Svensson, V.P. Markevich, C.A. Londos. Solid State Phenomena. 108-109, 267 (2005).
- [3] L.I. Murin, E.A. Tolkacheva, V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, E. Monakhov, B.G. Svensson, J.L. Lindström. Appl. Phys. Lett. 98, 182101 (2011).
- [4] I.F. Medvedeva, L.I. Murin, E.A. Tolkacheva, V.P. Markevich. В сб.: Медэлектроника-2015.: БГУИР, М. (2015). С. 17.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Наркевич И.И.*, Фарафонтова Е.В., Унучек К.С.

Белорусский государственный технологический университет
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а

* narkevich@belstu.by

Введение. Для теоретического описания характеристик отдельных наночастиц и наноструктурированных систем, которые являются существенно неоднородными объектами, оказывается эффективным двухуровневый молекулярно-статистический подход [1], позволяющий учесть неоднородное распределение средних чисел заполнения n_i микроячеек объемами ω_i метода условных распределений Л. А. Ротта [2], форма и размеры которых изменяются вблизи границ наночастиц по отношению к их размерам в макроскопически однородных кристаллических системах. При этом используется F_{11} -приближение, учитывающее множество наиболее вероятных состояний конденсированной системы из N молекул в объеме V , причем в каждой микроячейке может содержаться не более одной частицы. Поэтому количество микроячеек M превышает число частиц, так что некоторые микроячейки с определенной вероятностью могут быть вакантными. В результате средние числа заполнения ячеек меньше единицы, а поле их распределения по объему отражает макроскопическую неоднородность наночастицы.

Равновесные функции распределения атомов или молекул вблизи узлов решетки и равновесное поле чисел заполнения n_p объемов ω_p микроячеек находятся в результате решения соответствующей вариационной задачи [3] с помощью приближенного статистического выражения для функционала свободной энергии наночастицы с неоднородным распределением поля плотности $\rho_i = n_i / \omega_i$ [4]:

$$F(\{n_p\}, \{\omega_p\}) = \theta \sum_{i=1}^M \left(n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i) - \frac{n_i}{2} \ln(\omega_i Q_i) \right). \quad (1)$$

Здесь $\theta = kT$, Q_i – нормировочный множитель унарной функции.

1. Использование усредненного потенциала Леннарда – Джонса в качестве аппроксимирующей формулы для потенциалов средних сил. В случае кристаллических наночастиц функции распределения молекул вблизи узлов имеют сильно выраженные максимумы, что позволяет функции \hat{F}_{11} заменить на вспомогательные функции \hat{F}_{11}^* с равномерным распределением внутри сфер с радиусами b_i , центры которых совпадают с узлами решетки. Параметры b_i подбираем так, чтобы среднеквадратичные отклонения σ_i молекул от узлов были равными для функций \hat{F}_{11} и \hat{F}_{11}^* [4]:

$$\sigma_i = \int_{\omega_i} r^2 \hat{F}_{11}(x, y, z) d\omega_i = \sqrt{\frac{3}{5}} b_i, \quad \hat{F}_{11}(\vec{q}_i) = A_i \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\vec{p}_i) \right\}, \quad Q_i = \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\vec{p}_i) \right\} d\omega_i. \quad (2)$$

Здесь $\beta = 1/\theta$, φ_{ij} – потенциалы средних сил, \vec{p}_i – радиус-вектор молекулы в ячейке ω_i , $A_i = 1/Q_i$.

Вспомогательная функция \hat{F}_{11}^* позволяет аналитически усреднить по объему сферы b_i потенциал Леннарда – Джонса $\Phi(r)$ с параметрами σ и ε , который используем в безразмерных переменных ($r^* = r/\sigma$ и $\Phi^*(r) = \Phi(r)/\varepsilon$, далее звездочки опускаем) [4]:

$$\varphi_{ij}(\rho) = n_j \frac{\int_{V_b} \hat{O}(r) E(r-d) dV_b}{\int_{V_b} E(r-d) dV_b} = n_j \frac{I(r, b, d)|_{r_1}^{r_2}}{V(r, b, d)|_{r_1}^{r_2}}. \quad (3)$$

Здесь $E(r-d)$ – функция Хевисайда учитывает тот факт, что молекулы не могут находиться на расстояниях меньше, чем параметр обрезания d (в расчетах он принимался равным 0,9).

Пределы интегрирования r_1 и r_2 для координаты r зависят от соотношения между расстоянием ρ и параметрами b, d .

Выражения (3) позволяют рассчитывать унарную функцию $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ и решать систему интегральных уравнений (2) относительно параметров b_i , определяющих среднеквадратичные отклонения σ_l ($\sigma_l = \sqrt{3/5b_i}$), в ячейках принадлежащих сферам с номерами l ($l = 1, 2, \dots, 6$).

2. Результаты численного расчета параметров наночастицы с неоднородным заданным профилем чисел заполнения микроячеек. Система (2)–(3) решалась методом итераций для сферической наночастицы, содержащей 86 узлов, принадлежащих шести координационным сферам ($l = 6$). Для заданного профиля чисел заполнения n_l (рисунок 1) при температуре $\theta = 0,4$ и параметра решетки $R = 1,12$ выполнены расчеты параметров микроструктуры наночастицы, которые приведены в таблице для трех итераций ($i = 1, 7, 8$). На рисунке 2 изображены профили сечений унарных функций распределения молекул в центральной микроячейке ($l = 0$) и микроячейках, принадлежащих шести координационным сферам ($l = 1, 2, \dots, 6$), которые получены после восьмой итерации. Соответствующая им зависимость среднеквадратичных отклонений σ_l от радиусов R_l сфер, представлена на рисунке 1.

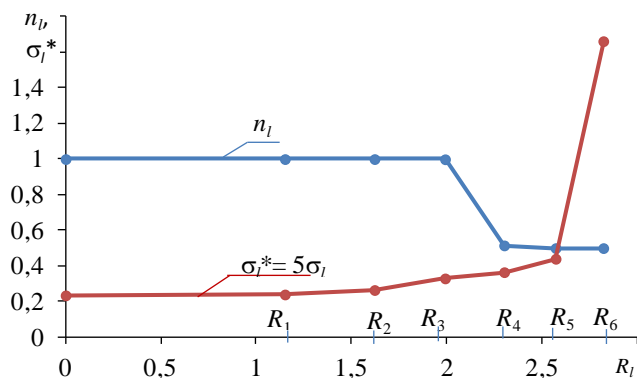


Рисунок 1. Зависимости чисел n_l и отклонений σ_l^* для кристаллической наночастицы из $M = 87$ узлов, имеющей шесть координационных сфер с номерами l при $\theta = 0,4$

Таблица. Значения параметров унарных функций \hat{F}_{11} наночастицы

l	nl	Отклонения σ_l			Сомножитель Ql			Смещения Δl узлов		
		i = 1	i = 7	i = 8	i = 1	i = 7	i = 8	i = 1	i = 7	i = 8
0	0,99	0,060	0,060	0,060	$2,559 \cdot 10^1$ 2	$6,071 \cdot 10^1$ 1	$5,913 \cdot 10^{11}$	0	0	0
1	0,99	0,060	0,080	0,080	$1,517 \cdot 10^1$ 2	$5,699 \cdot 10^9$	$4,261 \cdot 10^9$	$2,827 \cdot 10^{-3}$	0,018	0,015

2	0,99	0,089	0,112	0,116	$4,467 \cdot 10^8$	$3,427 \cdot 10^7$	$2,766 \cdot 10^7$	0,028	0,033	0,034
3	0,99	0,120	0,246	0,253	$6,509 \cdot 10^6$	$4,261 \cdot 10^4$	$3,378 \cdot 10^4$	0,050	0,119	0,124
4	0,95	0,179	0,249	0,259	$5,364 \cdot 10^4$	$1,768 \cdot 10^3$	$1,655 \cdot 10^3$	0,077	0,160	0,156
5	0,50	0,247	0,268	0,279	$6,682 \cdot 10^3$	475,796	430,267	0,101	0,153	0,154
6	10^{-3}	0,478	0,499	0,493	$2,276 \cdot 10^3$	101,818	95,595	0,073	0,294	0,297

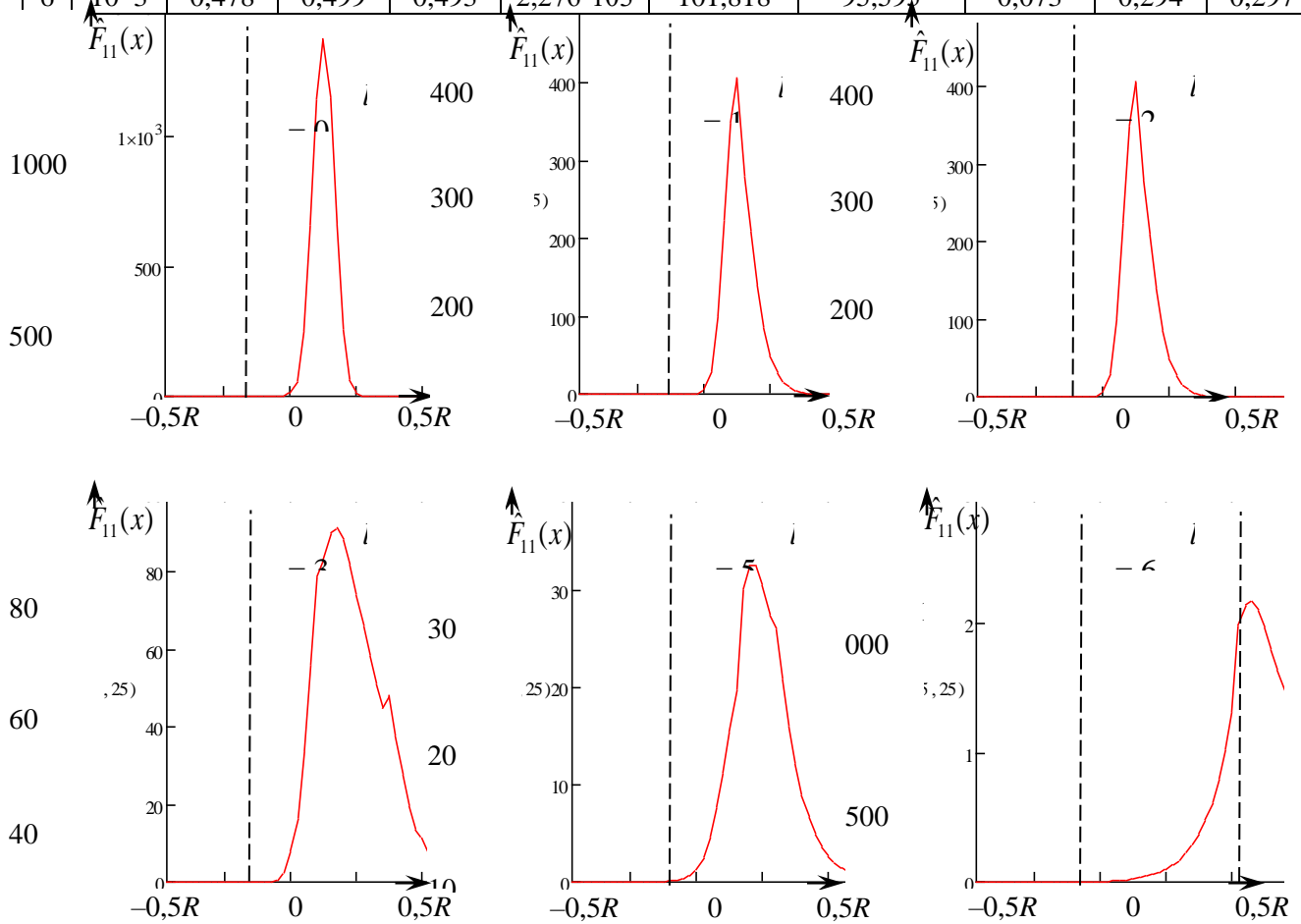


Рисунок 2. Зависимость профилей унарных функций \hat{F}_{11} узлов наночастицы от номера l координационной сферы

Из рисунка 2 видно, что совершенно симметричный профиль унарной функции в центральной ячейке ($l = 0$) постепенно деформируется по мере увеличения номера l координационной сферы ($l = 1, 2, \dots, 6$). При этом максимумы функций сдвигаются вправо, что соответствует смещению узлов решетки наночастицы в радиальном направлении, а среднеквадратичные отклонения молекул от новых положений узлов постепенно увеличиваются так, что при $l = 6$ часть унарной функции оказывается за пределами примитивной недеформированной ячейки.

[1] I. I. Narkevich. Phys. 112 A. 167 (1982)

[2] L. A. Rott, V. S. Vikhrenko. Fortschr. Phys. 23, 3. 133 (1975).

[3] И. И. Наркевич, Г. С. Бокун, В. С. Вихренко. V Конгресс физиков Беларуси: сб. науч. труд, 27–30 окт. 2015., Минск, 24 (2015)

[4] И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтнова. Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., 22–25 нояб. 2016 г., Минск, 2, 207 (2016)

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ КЛАТРАТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

¹Пилипенко К.С., ^{1,2}Шевельков А.В., ¹Матовников А.В., ¹Новиков В.В.*

¹Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского
14, Бежицкая ул., Брянск, 241037 Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские Горы, 1-3, 119991 Москва, Россия

* *vynovikov@mail.ru*

Среди перспективных термоэлектрических материалов обращают на себя внимание клатратоподобные соединения, высокая электропроводность которых обеспечивается, в основном, свойствами матрицы-хозяина, а низкая теплопроводность обусловлена квази-независимыми колебаниями атомов-гостей, расположенных в полостях хозяина. К веществам этой группы относятся собственно клатраты различных типов, а также другие соединения, кристаллическая структура которых может быть рассмотрена в модели «гость-хозяин». В последние годы в Учебно-исследовательском центре БГУ «Брянская физическая лаборатория» исследованы тепловые свойства (теплоемкость, тепловое расширение) ряда клатратов и клатратоподобных веществ. В качестве типичного примера веществ указанной группы изучено клатратоподобное соединение $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, кристаллическую структуру которого иллюстрирует рис. 1.

Кубическая кристаллическая структура тройного арсенида европия обладает рядом характерных особенностей. Атомы европия (гости) размещены внутри полостей в виде куба из атомов мышьяка, а также внутри полиэдров из атомов мышьяка и меди. Гостями являются также значительно меньшие по размеру и массе атомы мышьяка, расположенные внутри полостей, образованных атомами меди в виде правильного куба, а также куба с усечёнными вершинами. Отмеченные особенности кристаллического строения арсенида европия обуславливают, очевидно, своеобразие его фононного спектра с заметной дебаевской компонентой за счёт колебаний матрицы-хозяина и набором эйнштейновских составляющих с различными частотами, обусловленных колебаниями гостей.

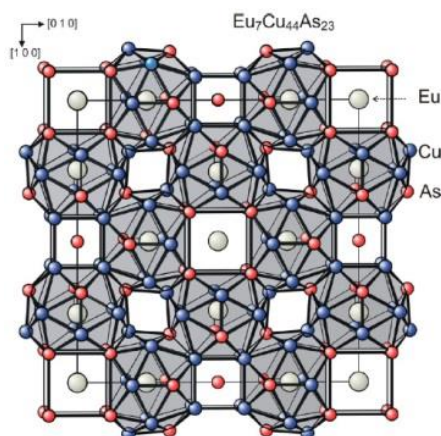


Рисунок 1. Сечение кристаллической структуры $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ [1].

Присутствие парамагнитного редкоземельного иона Eu^{2+} в структуре арсенида приводит к переходу в магнитоупорядоченное (ферромагнитное) состояние арсенида при понижении температуры ниже $T_C \approx 17.3$ К [1].

Теплоемкость $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ при 2-300 К приведена на рис.2. Данные [1] для интервала 2-55 К, как видно, удовлетворительно совпадают с полученными в настоящей работе. Отчетливый максимум при температуре $T_C \approx 17$ К соответствует переходу в ферромагнитное состояние системы магнитных моментов ионов Eu^{2+} . Основной уровень иона $^8\text{S}_{7/2}$ характеризуется нулевым значением орбитального квантового числа, поэтому вклада Шоттки, обусловленного влиянием кристаллического электрического поля, не наблюдается. Вместе с тем в области самых низких температур (2 - 5 К) присутствует слабая аномалия зависимости $C_P(T)$, которую можно обнаружить на графике производной $(dC/dT)(T)$ (вставка на рис.2).

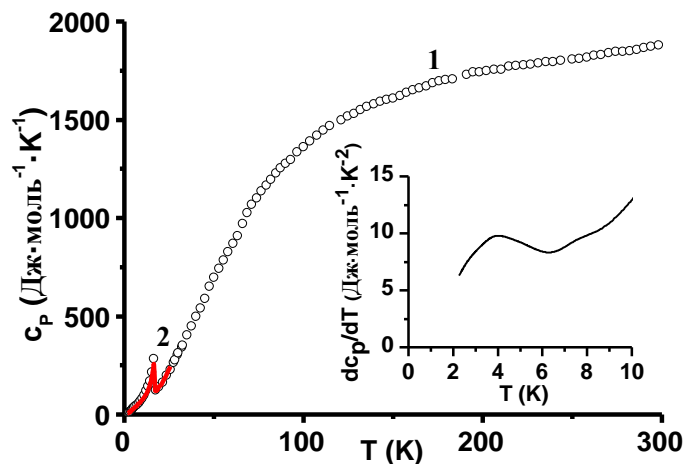


Рисунок 2. Теплоемкость $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$. 1 – данные настоящей работы; 2 – данные [1]. Вставка – производная теплоемкости по температуре.

Оценка величины обменного интеграла J выполнена: по значению $T_C \approx 17,3$ К [2], а также с использованием закона трех вторых [3]: $J_{T_C} = 0,26$ К, $J_{3/2} = 0,27$ К. Для EuV_6 , также испытывающего ферромагнитное превращение, величина J составила 0,24 К [4]. Большая величина J для арсенида согласуется с меньшим межатомным расстоянием (4.086 Å против 4.180 Å для EuV_6), а также двухвалентным состоянием иона Eu^{2+} в арсениде.

Как следует из [1], зависимости $C_P(T)$ арсенидов европия и стронция при $T > T_C$ практически совпадают. Поэтому в первом приближении мы полагаем, что решеточная составляющая теплоемкости $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ при температурах ниже 20 К приблизительно равна теплоемкости изоструктурного диамагнитного $\text{Sr}_8\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ [1]. На рис.2 приведена зависимость решеточного вклада $(C_V/T^3)(T^2)$ для арсенида европия. Мы полагаем, что колебания матрицы-хозяина описывается приближением Дебая, а колебания гостей – атомов европия в неправильных 20-вершинных полостях из 8 атомов мышьяка и 12 атомов меди – приближением Эйнштейна. При этом атомы европия и мышьяка в центрах кубов мы не рассматриваем как раттлеры, в силу того, что длины их связей с соседями типичны для нормальной ковалентной связи (2.45-2.55 Å). Подъем кривой $(C_V/T^3)(T^2)$ с понижением температуры не удастся аппроксимировать линейно зависящим от температуры вкладом, $C_{lin}(T) = aT$, а также вкладом в виде степенной функции $C_{lin}(T) = bT^x$, где x – величина, большая 1 (может быть дробной). Такой стеклоподобный вклад может появляться при заметном влиянии неупорядоченности в распределении атомов по узлам матрицы-хозяина. Введение в рассмотрение дополнительного вклада Эйнштейна с низкой – несколько градусов –

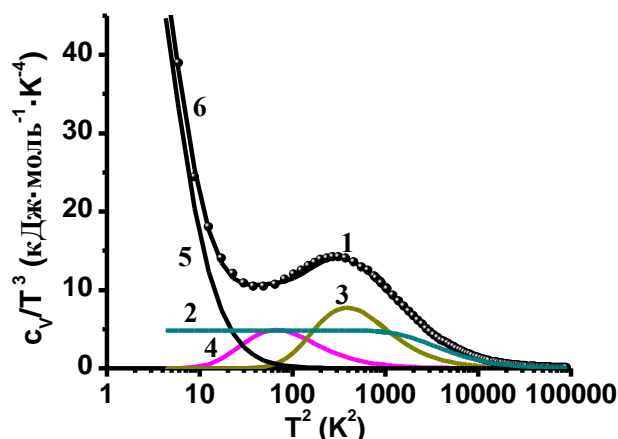


Рисунок 3. Компоненты теплоемкости $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$. 1 – экспериментальные данные; 2 – дебаевская компонента ($\theta_D = 290 \text{ K}$); 3– вклад Эйнштейна ($\theta_E = 96\text{K}$); 4, 5 – вклады двухуровневых систем; 6 - $\sum C_i$.

характеристической температурой, который в принятых координатах имел бы вид холма, высокотемпературный спад которого мог бы воспроизвести экспериментально выявленную закономерность, логически не оправдан. Поэтому аномалию зависимости $(C_{V \text{ lat}}/T^3)(T^2)$ при самых низких температурах эксперимента мы аппроксимировали двумя Шоттки-подобными вкладками. Более высокотемпературный отнесен нами на счет колебаний двухуровневых систем (TLS), возникающих в подсистемах гостей при отсутствии симметрии в окружении гостя атомами хозяина. Более низкотемпературный TLS-вклад может быть обусловлен дополнительным искажением формы 20-вершинных полостей из-за нарушения упорядоченного размещения образующих их атомов меди и мышьяка. Таким образом, результирующее выражение, аппроксимирующее экспериментальные величины теплоемкости клатрата $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, принимает следующий вид:

$$C_V(T) = \gamma T + C_{\text{TLS}1}(T) + C_{\text{TLS}2}(T) + a_D C_D(\theta_D/T) + a_E C_E(\theta_E/T)$$

Функции $C_{\text{TLS}i}(T)$ имеют вид :

$$C_{\text{TLS}i}(T) = R \left(\frac{\delta_i}{T}\right)^2 \frac{b_i e^{-\frac{\delta_i}{T}}}{(1 + b_i e^{-\frac{\delta_i}{T}})^2}$$

Здесь δ_i – разность энергий основного и возбужденного состояний.

Параметры аппроксимации определены исходя из наилучшего соответствия расчетных и экспериментальных величин теплоемкости.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант 16-12-00004).

Литература

- [1] D.O. Charkin, R. Demchyna, Yu. Prots, H. Bormann, U. Burkhardt et al. Inorg. Chem. 53, 11173 (2014).
- [2] A. Tari. The Specific heat of matter at tow temperatures King Fahd University, Imperial College Press, London (2003). 399 p.
- [3] Ch. Kittel. Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto (1976). 791p.
- [4] N.N. Sirota, V.V. Novikov, A.A. Sidorov. Phys. Sol. St. 42, 199 (2000).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ АЗОТА, МЕТОДОМ РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЙНИЯ

Соболев Н.А.*, Сахаров В.И., Серенков И.Т., Карабешкин К.В.,
Микушкин В.М., Калядин А.Е., Шек Е.И., Шерстнев Е.В.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул. 26, Россия

**nick@sobolev.ioffe.rssi.ru*

Атом азота является изоэлектронной примесью для атома мышьяка в GaAs. Замена мышьяка азотом в GaAs приводит к сужению запрещенной зоны. Поэтому легирование азотом является одним из способов модифицировать зонную структуру GaAs и использовать этот материал для ИК оптоэлектроники. Ионная имплантация является простым и эффективным методом для введения атомов азота в концентрации выше равновесной растворимости [1,2]. Влияние дозы имплантации, плотности ионного тока и температуры мишени на введенные нарушения в GaAs достаточно подробно исследовалось только для ионов Si⁺ [3]. Систематических исследований процесса имплантации ионов N⁺ в GaAs, насколько нам известно, в литературе не проводилось. В настоящей статье исследуется влияние дозы имплантации на концентрацию введенных дефектов в GaAs.

Имплантация ионов N⁺ проводилась при комнатной температуре с энергией 250 кэВ (согласно программе TRIM проецированный пробег ионов азота R_p = 417 нм), плотностях тока 0.10 и 0.25 мкА/см² и дозами 2×10¹³ - 2×10¹⁶ см⁻² в слое GaAs толщиной ~ 40 мкм, выращенные методом газофазной эпитаксии в хлоридной системе на сильнолегированных (100) GaAs подложках. Пучок ионов направлялся под углом 7° от нормали к имплантируемой поверхности, чтобы избежать эффекта каналирования. Дефектная структура имплантированных слоев исследовалась с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния (RBS) протонов с энергией 227 keV. Энергетические спектры обратно рассеянных протонов измерялись в каналирующем и случайном режимах. Расчет профилей концентрации введенных точечных дефектов проводился с помощью процедуры, предложенной в [4], в предположении, что введенные дефекты являются точечными.

Спектры обратного рассеяния протонов в образцах после имплантации ионов азота с дозами 2×10¹³ - 2×10¹⁶ см⁻² при плотности тока 0.25 мкА/см², измеренные в случайном и каналирующем режимах, приведены на рисунке 1. Из спектров видно, что аморфизации имплантируемых слоев GaAs:N не происходит даже после имплантации с самой большой дозой имплантации 2×10¹⁶ см⁻². Хотя, согласно TRIM расчетам, он должен был образоваться при дозе 1.5×10¹⁵ см⁻². Отсутствие аморфизованного слоя свидетельствует о высокой скорости рекомбинации образующихся во время имплантации точечных дефектов. Анализ концентрационных профилей образовавшихся дефектов, рассчитанных из RBS спектров, показал, что концентрация дефектов значительно меньше расчетной по программе TRIM. В работе наблюдался и обсуждается целый ряд особенностей в концентрационных профилях дефектов в зависимости от дозы имплантации. Эти особенности обусловлены конкуренцией процессов генерации и рекомбинации дефектов, причем скорости этих процессов, по-видимому, нелинейно зависят от концентрации образовавшихся дефектов.

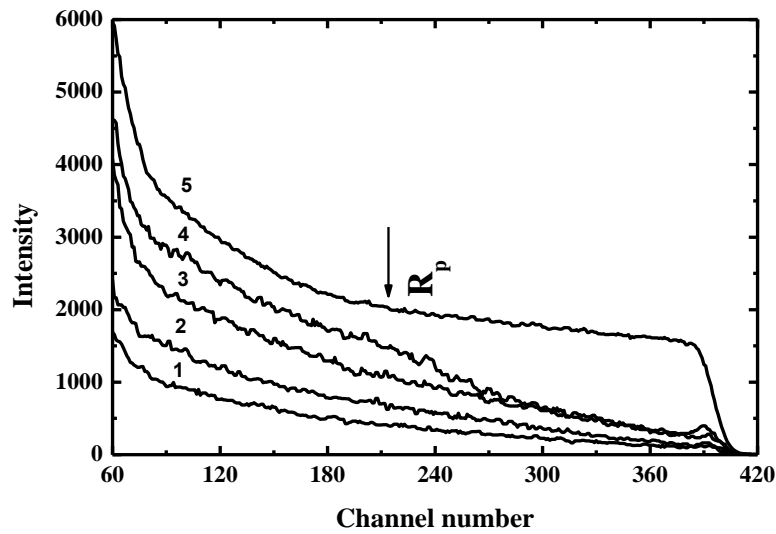


Рисунок 1. Энергетические спектры обратного резерфордского рассеяния: каналированные вдоль оси $\langle 100 \rangle$ после имплантации ионов азота с дозами 2×10^{13} (1), 1×10^{14} (2), 2×10^{15} (3) и 2×10^{16} (4) см^{-2} и случайный (random) (5).

Работа была поддержана Российским Научным Фондом (Проект № 17-19-01200).

- [1] Yu K.M., W. Walukiewicz, M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, J. Wu, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, J.W. Beeman, M.R. Pillai, M.J. Aziz. *J. Appl. Phys.* 94, 1043 (2003).
- [2] Gao Kun, S. Prucnal, W. Skorupa, M. Helm, Zhou Shengqiang. *Appl. Phys. Lett.* 105, 012107 (2014).
- [3] R.A. Brown and J.S. Williams, *J. Appl. Phys.* 81, 7681 (1997).
- [4] L.C. Feldman, J.W. Mayer, and S.T. Picraux, *Material Analysis by Ion Channeling*. Academic Press, N.Y. (1982). Chap. 5.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА V_3O_2 В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Толкачева Е.А. *, Мурин Л.И.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

**talkachova@physics.by*

Одним из важных факторов, способствующих идентификации локальных колебательных мод примесно-дефектных комплексов в кремнии, является сопоставление данных оптических измерений с данными, полученными методом ЭПР. Однако, как указывалось еще в работе [1], исследования вакансионно-кислородных центров V_nO_m в кремнии методом ЭПР позволяют с достаточно высокой степенью точности определять только число вакансий, входящих в состав изучаемых комплексов. Наличие атомов кислорода и их количество в составе комплексов находятся по кинетике образования данных центров, зависимости эффективности их формирования от примесного состава кристаллов Si, термической стабильности и т. п. Только спектры ЭПР относительно простых комплексов VO, V₂O и V₂O₂ можно считать надежно идентифицированными [1-3]. Что касается комплексов, формирующихся на основе тривакансии, то интерпретация соответствующих спектров ЭПР является весьма неоднозначной. В частности, авторы [3] интерпретировали спектр Si-P4, как обусловленный V₃O. В то же время они не исключают, что этот спектр может быть обусловлен и комплексом V₃O₂, находящимся в одной из возможных конфигураций. По-видимому, вторая идентификация является более правомерной, поскольку температуры как формирования, так и отжига центра, обуславливающего спектр Si-P4, значительно (более чем на 100 °C) превышают аналогичные величины для комплекса V₃O [4-6]. Наиболее вероятно, что более сложные комплексы V₃O₂ ответственны за спектр Si-P4. Ранее нами [6] высказывалось предположение, что именно комплексы V₃O₂ ответственны и за полосу поглощения у 844.2 см⁻¹. В настоящей работе проведены более детальные исследования данной полосы и приведен ряд аргументов, подтверждающих вышеуказанную идентификацию.

Исследовались кристаллы кремния n-типа ([P] = (5-50)×10¹³см⁻³), полученные методом Чохральского (Cz-Si). Облучение быстрыми электронами с энергиями 2 и 10 МэВ и быстрыми реакторными нейтронами проводилось при комнатной температуре. Облученные образцы были подвергнуты 30-минутному изохронному отжигу в диапазоне 75-450 °C с шагом 25 °C. Кроме того, несколько образцов, облученных электронами, отжигалось в течение 30 часов при 320 °C. Спектры ИК поглощения измерялись на Фурье спектрометре Bruker IFS 113v. Спектральное разрешение составляло 0.5 или 1.0 см⁻¹, и образцы измерялись при T = 10-20 К и при комнатной температуре.

Для определения положения и интенсивности полос поглощения использовалось процедура подгонки расчетного спектра с линиями, описываемыми функцией Лоренца, к измеренному спектру. Во время подгонки для каждой явно выраженной полосы принималось во внимание наличие полос сателлитов, обусловленных присутствием всех трех изотопов кремния (²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si) [7]. В качестве примера на рис. 1 показаны фрагменты спектров одного из образцов, подвергнутого длительному отжигу при 320 °C. Для наглядности, только подгоночные кривые, соответствующие структуре ²⁸Si-¹⁶O-²⁸S, показаны на данном рисунке, однако суммарные кривые подгонки учитывают все вклады.

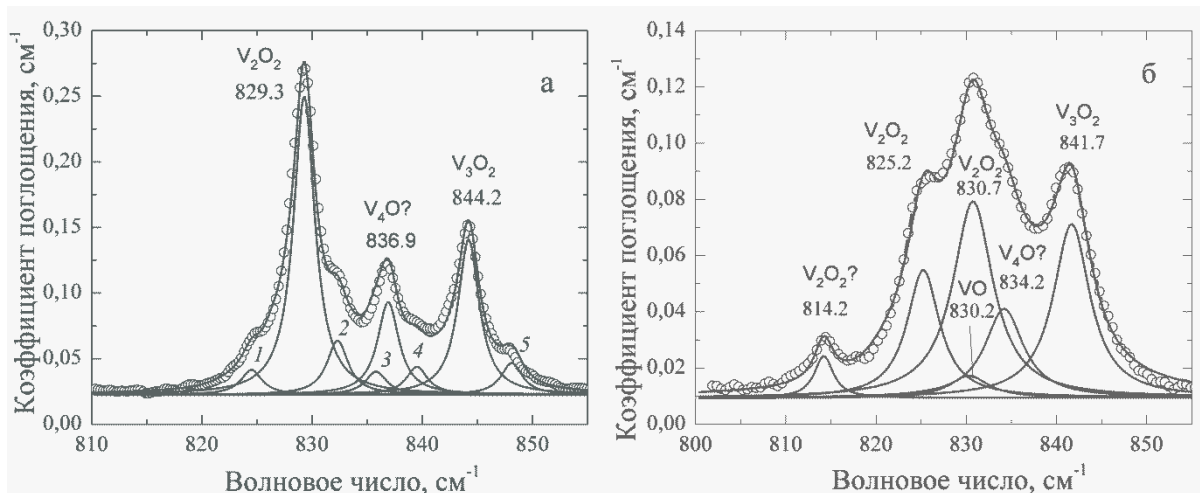


Рисунок 1. Фрагменты спектров поглощения для образца Cz-Si ($[O_i] = 1 \times 10^{18}$, $[C_s] = 4 \times 10^{16}$, $[P] = 2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$), отожженного при $320 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 30 часов после облучения быстрыми электронами ($E = 2 \text{ МэВ}$, $F = 1.6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$): а) измеренного при низкой температуре.

Положение полос в см^{-1} : 1 – 824.5, 2 – 832.3, 3 – 835.8, 4 – 839.5, 5 – 848.1;

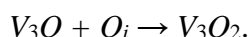
б) измеренного при комнатной температуре. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца

Следует отметить, что в приведенном интервале волновых чисел доминируют полосы у 829.3 см^{-1} (комплекс V_2O_2) и полоса у 844.2 см^{-1} , которую мы приписываем комплексу V_3O_2 . Эти же полосы являются одними из основных и в спектрах образцов, облученных быстрыми электронами и нейтронами и подвергнутых изохронному отжигу в интервале температур $325\text{--}425 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2).

На принадлежность полосы у 844.2 см^{-1} комплексу V_3O_2 указывают следующие факты. Во-первых, отношение интенсивностей полос у 829.3 см^{-1} (комплекс V_2O_2) и у 844.2 см^{-1} различно в образцах, облученных быстрыми электронами (рис. 2а) и нейтронами (рис. 2б). Полоса у 844.2 см^{-1} является намного более интенсивной в случае нейтронного облучения. Это свидетельствует о том, что она возникает из более сложного дефекта, чем полоса у 829.3 см^{-1} . Во-вторых, формирование полосы у 844.2 см^{-1} имеет место в процессе отжига комплексов V_3O , относительная эффективность образования которых также выше в кристаллах, облученных быстрыми нейтронами [4, 5].

При комнатной температуре полоса, обусловленная V_3O_2 , расположена у 841.7 см^{-1} (рис 1б). Данное положение существенно отличается от положения полосы у 833 см^{-1} , приписанной авторами [8] комплексу V_3O_2 . По-видимому, аналогичная полоса наблюдалась нами как в спектрах, измеренных при комнатной температуре (полоса у 834.2 см^{-1} , рис. 1б), так и в низкотемпературных спектрах (полоса у 836.9 см^{-1} , рис. 1а). Возможна, эта полоса обусловлена комплексом V_4O , но эта идентификация требует проведения дополнительных исследований.

Что касается механизма образования комплексов V_3O_2 , то наиболее вероятным механизмом является взаимодействие подвижных комплексов V_3O с междуузельными атомами кислорода O_i :



Об этом свидетельствует более высокая интенсивность полосы у 844.2 см^{-1} по отношению к интенсивности полосы у 842.4 см^{-1} (комплекс V_3O). Учитывая, что за формирование полосы у 844.2 см^{-1} ответственны колебания двух атомов кислорода, можно

сделать заключение, что в образцах, облученных быстрыми электронами (рисунок 2а), имеет место практически полная трансформация V_3O в V_3O_2 .

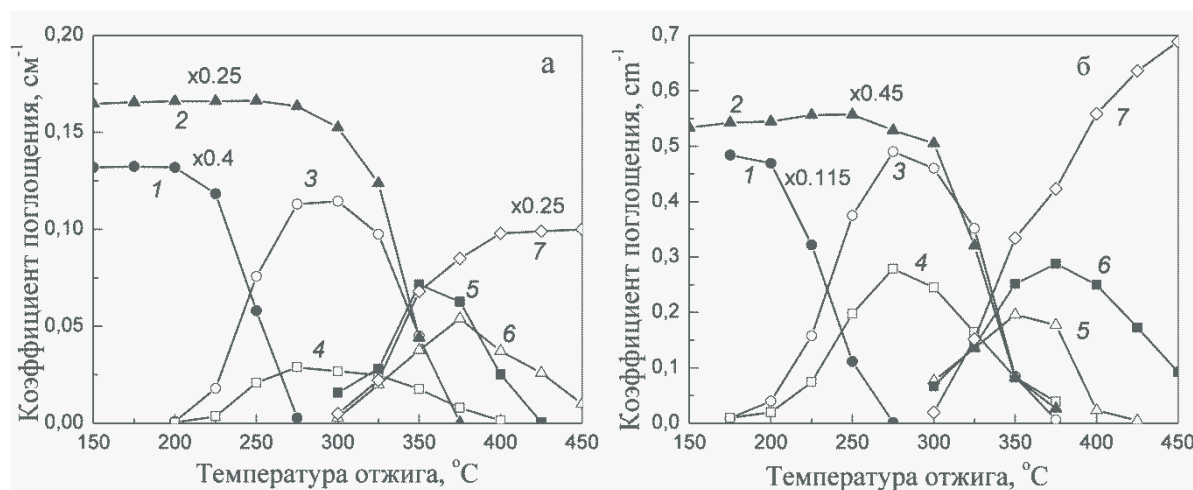


Рисунок 2. Зависимости амплитуд полос поглощения от температуры изохронного отжига для образцов Cz-Si ($[O_i] = 8.3 \times 10^{17}$, $[C_s] = 7 \times 10^{16}$, $[P] = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$): а) облученных быстрыми электронами ($E = 10 \text{ МэВ}$, $F = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), б) облученных нейтронами ($F = 7.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Положение полос поглощения в см^{-1} и идентификация соответствующих дефектов: 1 – 2767 (V_2); 2 – 835.8 (VO); 3 – 833.4 (V_2O); 4 – 842.4 (V_3O); 5 – 829.3 (V_2O_2); 6 – 844.2 (V_3O_2); 7 – 895.5 (VO_2)

Таким образом, в настоящей работе, методом низкотемпературной ИК Фурье-спектроскопии исследованы процессы образования и отжига вакансионно–кислородных комплексов V_nO_m в облученных быстрыми электронами и нейтронами кристаллах кремния, полученных методом Чохральского. Приведен ряд аргументов, позволяющих идентифицировать низкотемпературную полосу поглощения у 844.2 см^{-1} как обусловленную локальной колебательной модой комплекса V_3O_2 .

Одним из основных механизмов формирования V_3O_2 является взаимодействие подвижных комплексов V_3O с междоузельными атомами кислорода O_i .

- [1] K.L. Brower. Radiat.Eff. 8, 213 (1971).
- [2] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev. 121, 1001 (1961).
- [3] Y.-H. Lee, J.W. Corbett. Phys. Rev. B 13, 2653 (1976).
- [4] L.I. Murin, B.G. Svensson, J.L. Lindström, V.P. Markevich, C.A. Londos. Solid State Phenomena 156-158, 129 (2010).
- [5] Е.А. Толкачева, Л.И. Мурин. Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук, 101 (2014).
- [6] Е.А. Толкачева, Л.И. Мурин. Доклады НАН Беларуси, 51 (2016).
- [7] Е.А. Толкачева, Л.И. Мурин. ЖПС, 80, 586 (2013).
- [8] N.V. Sarlis, C.A. Londos, L.G. Fytros. J. Appl. Phys. 81, 1645 (1997).

РАСЧЕТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЗИДОВ LiN_3 И $\alpha\text{-NaN}_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗИСА ПСЕВДОАТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Филиппов Д.И. *, Гордиенко А.Б.

ФБГОУ ВО «Кемеровский государственный университет»,
650000 РФ, г. Кемерово, ул. Красная, 6

* *filippovdaniil@kemsu.ru*

Вычисление диэлектрических свойств кристаллов является важной задачей физики твердого тела, решение которой наиболее эффективно достигается в рамках теории возмущений для функционала плотности (DFPT) [1]. Одна из самых популярных и простых реализаций этого подхода использует базис плоских волн. Использование менее распространенных, но обладающих своими преимуществами базисных функций в форме псевдоатомных орбиталей (РАО) [2] осложняется неполнотой базиса, а также более сложной зависимостью первых от внешнего возмущения [3].

Целью настоящей работы была реализация вычислений в рамках DFPT с использованием базиса РАО, а также расчет диэлектрических свойств азидов LiN_3 и $\alpha\text{-NaN}_3$. Для реализации вычислений в рамках DFPT в качестве основы была взята схема [4, 5], что позволило получить аналитические выражения для производных одноэлектронных энергий $E_{nk}^{(k_\alpha)}$, $E_{nk}^{(\varepsilon_\alpha)}$ для двух типов возмущений (волнового вектора \mathbf{k} и напряженности электрического поля $\vec{\mathcal{E}}$), а также формулы для диэлектрического тензора и матрицы эффективных зарядов Борна. Невариационное выражение для тензора диэлектрической проницаемости в рамках полученной схемы имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^\alpha = \frac{8\pi}{\Omega} i \sum_{nk} \left[f_{nk} \left(u_{nk}^{(\varepsilon_\alpha)} \middle| u_{nk}^{(k_\beta)} \right) \right], \quad (1)$$

где $u_{nk}^{(\varepsilon_\alpha)}$ и $u_{nk}^{(k_\beta)}$ – производные периодической части блоховской функции по компонентам напряженности поля и волнового вектора, f_{nk} – числа заполнения. Следует отметить, что выражение (1) в аналогичной форме уже было получено в более ранних работах по DFPT, где использовался базис плоских волн, поскольку базисные функции не зависят от напряженности электрического поля. Эффективные заряды вычислялись как изменение силы в направлении α , действующей на атом a при наложении на кристалл однородного поля $\vec{\mathcal{E}}$ в направлении β :

$$Z_{a,\alpha\beta}^* = \frac{\partial F_{a,\alpha}}{\partial \varepsilon_\beta},$$

а выражение для силы было получено путем дифференцирования выражения полной энергии по смещениям атомов.

Все расчеты проводились в локальном приближении по плотности [6] с использованием DZ-базиса РАО и \mathbf{k} -сетки $4 \times 4 \times 4$. В качестве дополнительной проверки также были проведены расчеты, использующие те же начальные параметры, но базис PW [7]. В таблицах 1 и 2 приведены полученные значения эффективных зарядов, а также диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости объектов исследования, в сравнении с результатами аналогичных вычислений из работы [8], где использовалась схема вычислений GGA (PBE) с базисом плоских волн и \mathbf{k} -сеткой $5 \times 8 \times 5$. Видно, что анизотропия и абсолютные величины полученных значений достаточно хорошо согласуются для трех различных расчетных схем.

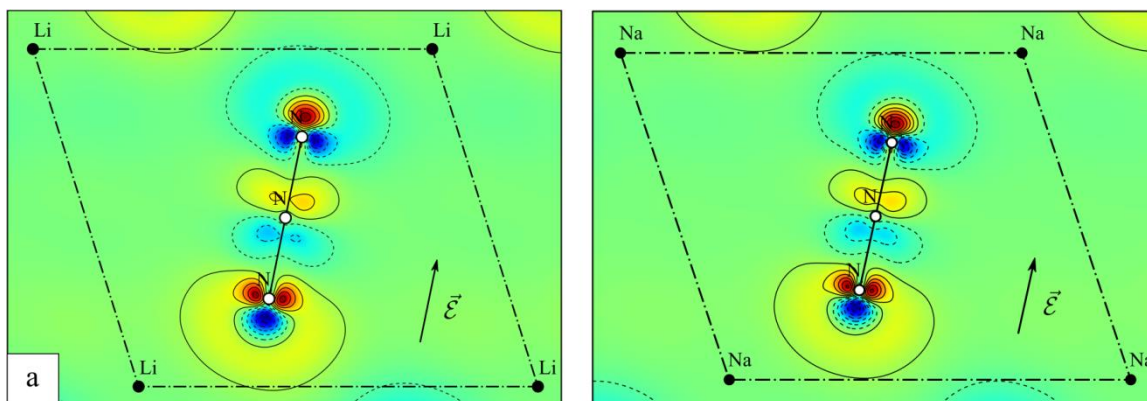
Таблица 1. Эффективные заряды Борна $Z_{a,\alpha\beta}^*$ и диагональные значения диэлектрического тензора $\varepsilon_{\alpha\beta}^\alpha$ для LiN_3 , в сравнении с результатами из работы [8].

Расчет	Эффективные заряды						ε_{xx}^α	ε_{yy}^α	ε_{zz}^α			
	Z_{Li}^*			$Z_{\text{N}_{\text{end}}}^*$						$Z_{\text{N}_{\text{mid}}}^*$		
PAO	1.69	0.15	0.00	-2.11	-0.33	0.00	2.53	0.51	0.00	3.64	2.20	2.09
	0.00	1.07	0.00	-0.30	-0.60	0.00	0.60	0.14	0.00			
	0.00	0.00	1.06	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.30			
PW	1.84	0.17	0.00	-2.34	-0.35	0.00	2.85	0.52	0.00	3.95	2.25	2.15
	0.00	1.11	0.00	-0.33	-0.66	0.00	0.66	0.21	0.00			
	0.00	0.00	1.10	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.36			
[8]	1.78	0.40	0.00	-2.08	-1.13	0.00	1.93	0.76	0.00	3.75	2.45	2.08
	0.15	1.18	0.00	-1.30	-0.78	0.00	1.93	0.98	0.00			
	0.00	0.00	1.12	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.57			

Таблица 2. Эффективные заряды Борна $Z_{a,\alpha\beta}^*$ и диагональные значения диэлектрического тензора $\varepsilon_{\alpha\beta}^\alpha$ для $\alpha\text{-NaN}_3$, в сравнении с результатами из работы [8].

Расчет	Эффективные заряды						ε_{xx}^α	ε_{yy}^α	ε_{zz}^α			
	Z_{Na}^*			$Z_{\text{N}_{\text{end}}}^*$						$Z_{\text{N}_{\text{mid}}}^*$		
PAO	1.56	0.12	0.00	-2.03	-0.34	0.00	2.49	0.56	0.00	2.97	1.93	1.86
	0.01	1.05	0.00	-0.32	-0.56	0.00	0.63	0.08	0.00			
	0.00	0.00	1.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.17			
PW	1.59	0.12	0.00	-2.18	-0.36	0.00	2.77	0.60	0.00	3.13	1.96	1.88
	0.01	1.04	0.00	-0.34	-0.61	0.00	0.68	0.18	0.00			
	0.00	0.00	1.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.21			
[8]	1.47	0.29	0.00	-2.04	-1.30	0.00	1.76	0.79	0.00	2.99	2.42	1.95
	0.14	1.14	0.00	-1.44	-0.89	0.00	0.79	1.02	0.00			
	0.00	0.00	1.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.51			

По значениям эффективных зарядов можно судить о степени ковалентности химической связи кристалла. Вычисленные диагональные компоненты тензора $Z_{a,\alpha\beta}^*$ для атомов Li и Na близки к предполагаемым зарядам соответствующих ионов (+1), что указывает на хорошо выраженную ионную связь между атомами металла и молекулярного аниона.



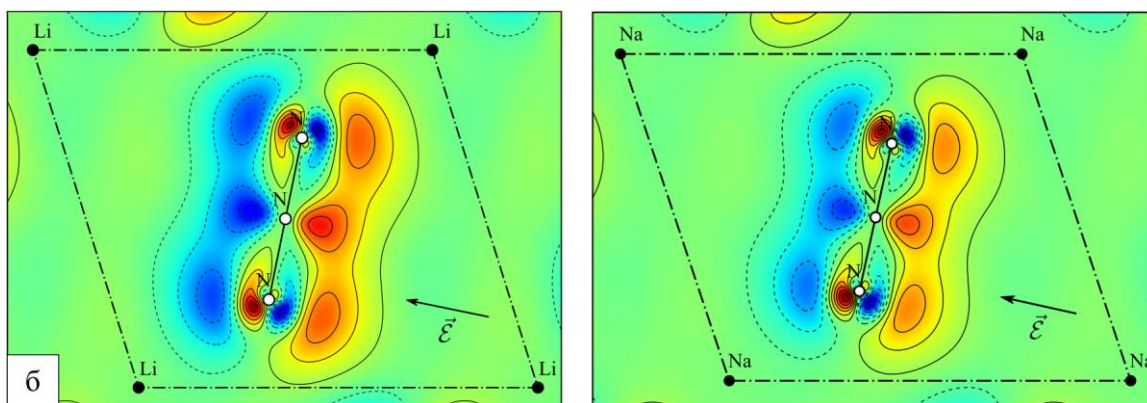


Рисунок 1. Отклик электронной плотности $\partial\rho(\mathbf{r})/\partial\varepsilon_\alpha|_{\varepsilon=0}$ для кристаллов LiN_3 и $\alpha\text{-NaN}_3$ в плоскости $(00\bar{1})$: (а) – вектор возмущения $\vec{\varepsilon}$ направлен вдоль аниона; (б) – вектор возмущения $\vec{\varepsilon}$ направлен перпендикулярно аниону. Сплошными изолиниями и красным цветом обозначены области положительных значений производной электронной плотности, пунктиром и синим цветом – области отрицательных значений.

С другой стороны, для центральных и концевых атомов азота величины диагональных компонент тензора существенно отличаются от предполагаемых зарядов ионов (-1 и -2), а величины недиагональных компонент достаточно велики. Все это указывает на преобладающий ковалентный характер химической связи N–N.

На рис. 1 приведены изображения отклика электронной плотности кристаллов LiN_3 и $\alpha\text{-NaN}_3$ для случаев, когда возмущение электрического поля направлено вдоль молекулярного аниона N_3 и перпендикулярно ему. Видно, что если в первом случае значительная поляризация происходит только в окрестности концевых атомов азота, то во втором изменения электронной плотности происходят вокруг всего молекулярного аниона. Возникающие вокруг N_3 диполи ориентируются параллельно прикладываемому полю, что служит еще одним подтверждением преобладающего ионного характера химической связи у данных соединений.

Таким образом, в настоящей работе была реализована схема вычислений отклика на внешнее однородное электрическое поле в рамках DFPT с использованием базиса PAO и были рассчитаны диэлектрические свойства моновалентных азидов LiN_3 и NaN_3 .

- [1] Baroni S., Giannozzi P., Testa A. Phys Rev. Lett. 58, 1861 (1987).
- [2] Jansen R. W., Sankey O. F. Phys. Rev. B. 36, 6520 (1987).
- [3] Giannozzi P., Baroni S. Handbook of Materials Modeling. Springer Netherlands (2005). 2965 c.
- [4] Pople J. A., Krishnan R., Schlegel H. B., Binkley J. S. Int. J. Quantum Chem. 16, 225 (1979).
- [5] Shang H., Carbogno C., Rinke P. Scheffler M. Comput. Phys. Commun. 215, 26 (2017).
- [6] Perdew J. P., Zunger A. Phys. Rev. B. 23, 5048 (1981).
- [7] Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R., Detraux F., et al. Comput. Mater. Sci. 25, 478 (2002).
- [8] Ramesh Babu K., Vaitheeswaran G. Chem. Phys. Lett. 586, 44 (2013).

ВЫРАЩИВАНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ $\text{Er:KGd}_{0.2}\text{Yb}_{0.15}\text{Y}_{0.65}(\text{WO}_4)_2$

¹Гурецкий С.А.*, ¹Колесова И.М., ¹Кравцов А.В.,
²Дернович О.П., ^{3,4}Курильчик С.В., ²Кисель В.Э., ²Кулешов Н.В., ²Вилейшикова Е.В.

¹ ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

² НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, 220013 РБ, г. Минск,
пр. Независимости, 65, корп. 17

³ Optoelectronics Research Centre, University of Southampton, SO17 1BJ, Southampton,
University Road, United Kingdom

⁴ Казанский федеральный университет, 420008 РФ, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

**crystal2@ifttp.bas-net.by*

Волноводные лазеры сочетают в себе преимущества объемно-кристаллических и волоконных лазеров. Монокристаллические слои калий-редкоземельных вольфраматов, выращенные методом жидкофазной эпитаксии на подложках из неактивированных кристаллов, являются перспективными материалами для создания таких лазеров. Чтобы обеспечить волноводный режим распространения излучения, основанный на эффекте полного внутреннего отражения, необходимо обеспечить достаточный контраст показателей преломления активного слоя и подложки. В случае использования ионов Er^{3+} в качестве активных лазерных центров это требует введения дополнительных инертных ионов, таких как Gd^{3+} и Lu^{3+} [1]. Нами было предложено заменить ионы Lu^{3+} на Yb^{3+} , которые имеют близкий ионный радиус [2] и при этом являются более доступными.

С помощью разработанной математической модели было рассчитано содержание ионов Gd, Y, Yb, обеспечивающее согласованность параметров кристаллической решетки монокристаллического слоя и кристалла $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, используемого в качестве подложки. Рост монокристаллического слоя производился методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Устройство для выращивания монокристаллических пленок является высокотемпературным тепловым узлом, который конструируется таким образом, чтобы реализовать метод ЖФЭ с соблюдением основных технических требований (замкнутости системы, аксиальной симметрии, обеспечения плавления и кристаллизации материалов).

Для совершенствования технологии выращивания монокристаллических пленок методом ЖФЭ с целью получения структур более высокого качества была разработана методика управления внешним воздействием на тепломассобмен в растворе-расплаве

Идея метода и схема основных процессов тепломассопереноса схематически представлена на рисунке 1. Предназначенный для кристаллизации раствор-расплав нагревается в тигле выше температуры насыщения с целью гомогенизации. Далее температура опускается до температуры на один –два градуса выше насыщения, шток с монокристаллической подложкой помещается в раствор-расплав и температура регулируется таким образом, чтобы дальнейший процесс кристаллизации происходил в метастабильной области. Величина переохлаждения зависит от требуемой скорости роста пленки и составляет $1,5-4,0^\circ\text{C}$.

Процессы выращивания из раствора-расплава методом ЖФЭ в зависимости от требуемой толщины пленки могут строиться как на неизотермическом (охлаждение раствора-расплава) создании пересыщения и, как следствие, к образованию градиента концентрации,

обеспечивающего диффузию растворённого вещества в направлении поверхности роста, внесённого в раствор-расплав, так и на изотермическом создании пресыщения раствора-расплава. Градиент концентрации создаётся с помощью температурного градиента между зоной перегретого раствора-расплава и зоной кристаллизации. Шток вращают со скоростью 25-50 об/мин. Вся установка помещается в замкнутый объем, чтобы контролировать параметры среды. Градиенты плотности раствора-расплава в горизонтальном и вертикальном направлениях приводит к возникновению тепловой конвекции, в то же время вращение кристалла приводит к появлению незначительной вынужденной конвекции вблизи фронта кристаллизации, влияние которой на процесс теплообмена вблизи фронта кристаллизации можно пренебречь.

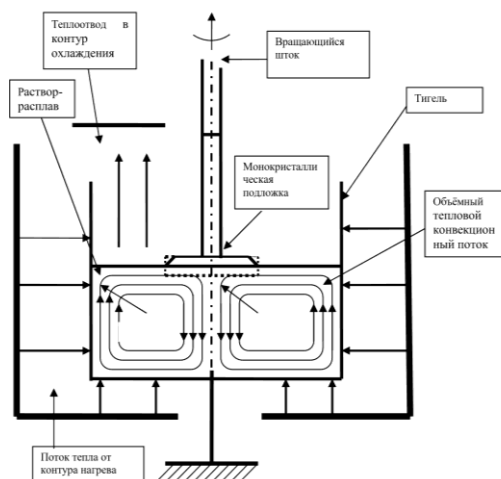


Рисунок 1. Схема выращивания монокристаллических эпитаксиальных пленок методом ЖФЭ и основной механизм теплового конвекционного массопереноса.

Полученный слой $\text{Er:KGd}_{0.2}\text{Yb}_{0.15}\text{Y}_{0.65}(\text{WO}_4)_2$ был отполирован до толщины 180 мкм (вдоль кристаллографической оси b) и вырезан вдоль осей оптической индикатрисы кристалла N_m и N_g . Снимок торца образца, сделанный через микроскоп ЛОМО Полам РП-1 с помощью CCD камеры, представлен на рисунке 2а.

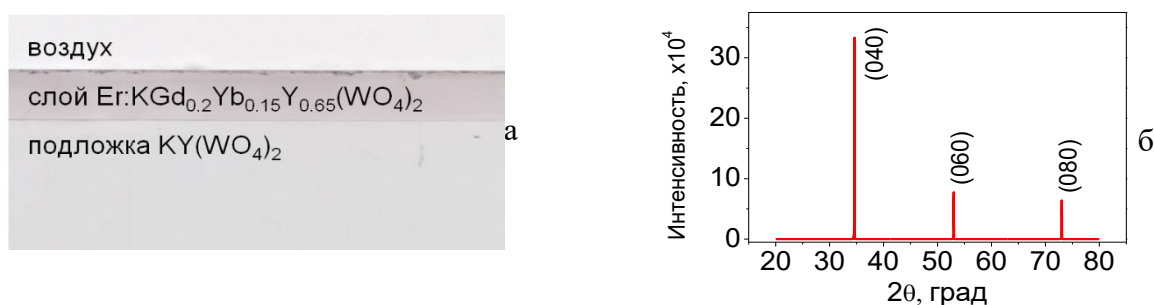


Рисунок 2 – Фотография торца (а) и дифрактограмма (б) монокристаллического слоя $\text{Er:KGd}_{0.2}\text{Yb}_{0.15}\text{Y}_{0.65}(\text{WO}_4)_2$, выращенного на кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$

На дифрактометре Bruker D2 Phaser был проведен рентгеноструктурный анализ эпитаксиального слоя. Так как исследовался объемный ориентированный образец, в дифрактограмме (рис. 2б) присутствуют только рефлексы, относящиеся к дифракции от плоскостей $0b0$, определенный по ним параметр b кристаллической решетки слоя равняется

10,352 Å и рассогласованность с параметром b подложки составила 0,066%. Данное значение находится в допустимом пределе 0,08%, позволяющем растить слои свободные от трещин [2].

Спектр поглощения (рис. 3а), зарегистрированный на спектрофотометре Cary 5000 (Varian), спектр люминесценции образца (рис. 3б) при возбуждении InGaAs лазерным диодом на длине волны 975 нм, записанные в спектральном диапазоне 1,45-1,65 мкм для излучения, поляризованного вдоль осей оптической индикатрисы N_m и N_g , и время затухания люминесценции с уровня ${}^4I_{15/2}$ (рис. 3б, вложение) хорошо согласовываются с данными для объемного кристалла Er:KY(WO₄)₂ [3], что подтверждает изоструктурность и высокое качество полученного слоя. На основании сравнения спектров поглощения слоя и объемного кристалла Er:KY(WO₄)₂, было установлено, что концентрация ионов Er³⁺ в образце составляет ~1.3 ат. %.

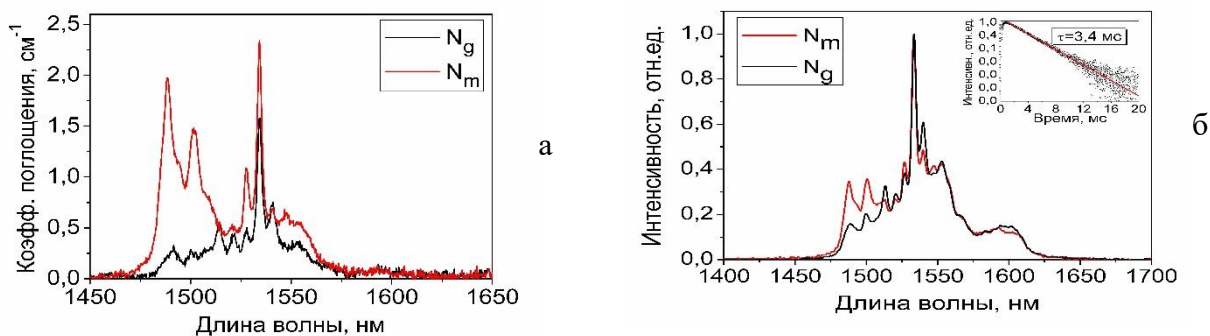


Рисунок 3 – Спектроскопические свойства монокристаллического слоя Er(1.3 ат%):KGd_{0.2}Yb_{0.15}Y_{0.65}(WO₄)₂ в области 1,5 мкм: поглощение (а) и люминесценция (б)

В ходе лазерных экспериментов в четырехзеркальном резонаторе с монокристаллическим слоем Er(1.3 ат. %):KGd_{0.2}Yb_{0.15}Y_{0.65}(WO₄)₂ на подложке KY(WO₄)₂, вырезанным вдоль оси оптической индикатрисы N_g длиной 7,5 мм, который использовался в неволноводном режиме (излучение накачки и генерации проходило внутри слоя без полного внутреннего отражения на границах раздела) получена непрерывная генерация с максимальным значением выходной мощности 16 мВт на длине волны 1606 нм при резонансной лазерной накачке. Дифференциальная эффективность генерации по поглощенной мощности накачки достигала 64%, порог генерации составил 120 мВт.

Полученное значение дифференциальной эффективности генерации превосходит результат, достигнутый ранее с объемным кристаллом Er:KY(WO₄)₂ [3]. Это свидетельствует о высоком оптическом качестве выращенного слоя и демонстрирует его пригодность для применения в планарном волноводном лазере.

Расчет модовой структуры излучения в слое при его использовании в качестве планарного оптического волновода производился на основе анализа распределения электромагнитного поля во внешней среде, слое и подложке [4]. В результате расчета установлено, что для распространения одной моды поперечно-электрической волны (TE₀ моды) на длине волны 1606 нм толщина пленки должна составлять от 3 до 9 мкм.

[1] F. Gardillou, Y.E. Romanyuk, C.N. Borca, R. Salathe, M. Pollnau. Optics Letters 32, 488 (2007).

[2] S. Aravazhi, D. Geskus, K. van Daltsen, S.A. Vázquez-Córdova, C. Grivas, U. Griebner, S.M. García-Blanco, M. Pollnau. Appl. Phys. B 111, 433 (2013).

[3] K.N. Gorbachenya, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, A.A. Pavlyuk, N.V. Kuleshov. Laser Physics 23, 125005 (2014).

[4] C. Pollock. Fundamentals of optoelectronics. Irwin. (1995). 569 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ KTiOPO_4 , ВЫРАЩЕННЫХ СПОСОБОМ НА ЗАТРАВКУ ИЗ РАСТВОРА-РАСПЛАВА

¹Гурецкий С.А. *, ¹Колесова И.М., ¹Кравцов А.В., ²Митьковец А.И.

¹ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
, 220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

²Институт физики имени Б.И. Степанова, 220072, г. Минск, пр-т Независимости, 68

**crystal2@iftt.bas-net.by*

Кристаллы семейства титанил-фосфатов относятся к одним из самых востребованным и перспективным нелинейным и электро-оптическим материалам благодаря высокому значению тензора квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi(2)$. Они широко используются в качестве нелинейных элементов для генерации второй и смешанных гармоник лазерного излучения, в параметрических генераторах света, для создания электрооптических элементов [1]. Однако широкое использование этих материалов сдерживается трудностями получения больших монокристаллов высокого оптического качества [2-3]. Известно, что физико-химические условия получения монокристаллов КТР оказывают определяющее влияние их дефектность и, соответственно, на нелинейно-оптические и электрооптические характеристики [4]. Это, прежде всего, связано с образованием различного рода структурных дефектов, возникающих при отклонении динамических характеристик от оптимальных и приводящих к полидоменизации структуры и соответственно к вариации характеристик по объему кристалла.

Следует также отметить, что поскольку при изменении условий кристаллизации изменяется дефектная структура реального кристалла и, как следствие, его оптические характеристики, то в процессе оптимизации условий кристаллизации необходим постоянный контроль оптических характеристик экспериментальных образцов [5].

В работе изучали нелинейно-оптические свойства кристаллов KTiOPO_4 . Кристаллы данного типа были синтезированы методом управляемой кристаллизации из высокотемпературных растворов-расплавов с объемным затравлением. Нами использовались растворы-расплавы на основе исходных окислов TiO_2 - K_2HPO_4 - KH_2PO_4 , содержащих 40 - 43 мол.% K_2O , 27 – 32 мол. % P_2O_5 и 27 - 32 мол.% TiO_2 . Выращивание кристаллов проводилось в температурном диапазоне 1040 – 940⁰С на ориентированную кристаллическую затравку вдоль кристаллографической оси [100] при скорости охлаждения раствора-расплава 1.0 ÷ 1.2⁰С/сут в начальный период синтеза с пропорциональным увеличением до 8.0÷10.0⁰С/сут в конечный период синтеза. Соответствующим образом по мере увеличения размера кристалла скорость вращения затравочного кристалла изменялась от 110-120 об/мин в начальный период синтеза до 25-30 об/мин в конечный период. Такой режим позволял минимизировать нарушения вынужденных конвективных потоков вокруг растущего кристалла, максимально уменьшая тем самым количество привнесенных в процессе роста структурных дефектов.

В процессе исследований проведено детальное исследование влияния конфигурации теплового поля на состояние раствора-расплава, особенно зоны, непосредственно прилегающей к фронту кристаллизации, где осуществляются все основные процессы, обеспечивающие формирование растущего кристалла. При выбранных химическом составе растворителя и оптимальной концентрации кристаллообразующих дальнейшее управление процессом роста кристалла обеспечивается изменением профиля теплового поля, особенно в зоне локализации затравочного кристалла на начальной стадии разращивания.

Крутизной изотерм вблизи фронта кристаллизации формируется тепловой баланс на фронте роста, оказывая тем самым определяющее влияние на процесс выращивания и качество кристалла. Кристаллы, выращенные при таких динамических режимах кристаллизации, имели характерную правильную огранку и отличались высоким структурным совершенством (рисунок 1).



Рисунок 1. Монокристалл KTiOPO_4

Однородность нелинейного преобразования изучалась по методике, основанной на анализе интерференционной картины волн второй гармоники (ВГ), генерируемой в кристалле КТР сильно расходящимся лазерным пучком. Исследование кристаллических пластинок, вырезанных перпендикулярно направлению синхронизма для генерации второй гармоники (ГВГ), проводилось на стенде (рисунок 2), основными узлами которого являлись одномодовый YAG:Nd^{3+} лазер (1), юстировочный He-Ne лазер (2), короткофокусная рассеивающая линза (3), предметный столик с кристаллом (4), с расположенной на нём двухкоординатной подвижкой, экран и система регистрации изображения (5). Точность измерения углов на стенде была не хуже нескольких угловых минут.

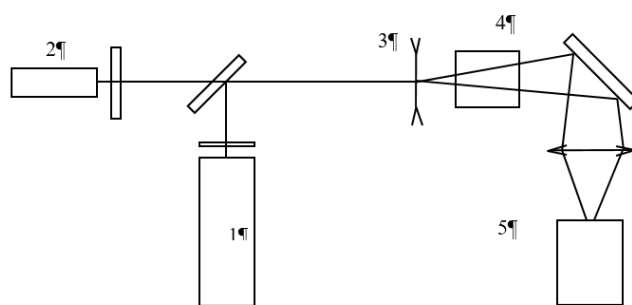


Рисунок 2. Оптическая схема блока
1–лазерный излучатель; 2- юстировочный He-Ne лазер; 3- рассеивающая линза; 4- предметный столик с кристаллом; 5- CCD-камера

На выходе из образца с высокой нелинейно-оптической однородностью, расходящийся луч второй гармоники образует на экране хорошо различимую двумерную картину чередующихся прямых или слегка изогнутых зелёных и тёмных контрастных полос (рисунок 3а), которые можно наблюдать как справа, так и слева от главного (самого яркого) максимума ВГ.

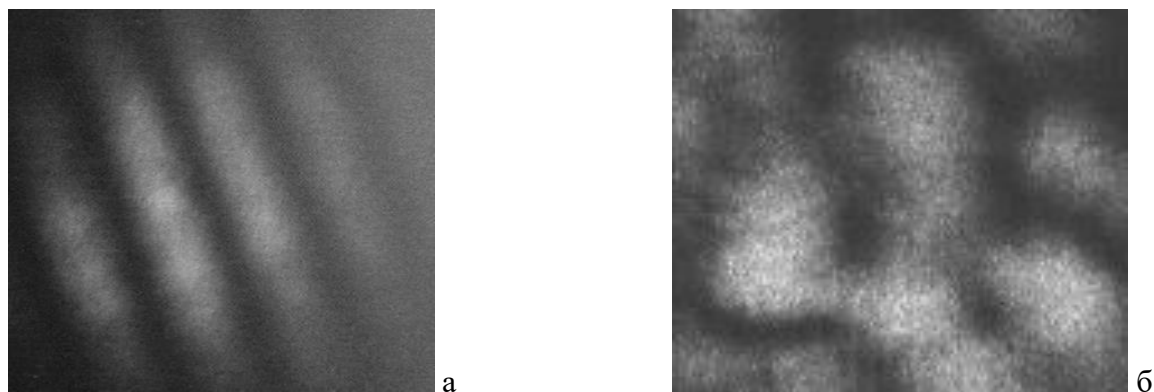


Рисунок 3. Фотографии волн ВГ при их генерации расходящимся пучком: а – в образце кристалла КТР с высокой нелинейно-оптической однородностью; б – в полидоменном образце.

Благодаря высокой нелинейности в кристалле КТР толщиной 7мм была возможна визуализация вторичных максимумов ВГ вплоть до восьмого. В случае прохождения расходящегося ИК лазерного луча через дефектную область кристалла, на экране наблюдается картина в виде искривлённых или разорванных полос или зелёных и чёрных пятен, а также уменьшается контраст между максимумами и минимумами второй гармоники (рисунок 3б). Аналогично тому, как искажение интерференционных полос позволяет оценивать линейную однородность, т.е. величину Δn , так искажение «полос второй гармоники» — локальные неоднородности тензора квадратичной нелинейной восприимчивости $\Delta\chi^{(2)}$.

Изучение эффективности преобразования излучения во ВГ проводилось на образцах размером $5\times 5\times 7\text{мм}^3$ и $7\times 7\times 7\text{мм}^3$ изготовленных из кристаллов КРТ, выращенных как в высокоградиентном так и низкоградиентном температурных полях. Предварительно кристаллы проходили отбраковку по наличию неоднородностей обоих типов, затем подвергались окончательной полировке и нанесению просветляющих покрытий. Возбуждение ВГ осуществлялось излучением YAG:Nd³⁺ лазера с длиной волны 1,064 мкм и плотность мощности излучения до 110 МВт/см². В кристаллах КТР, выращенных модифицированным методом Чохральского в режиме вынужденной конвекции, коэффициент преобразования достигал 55% с гауссовым распределением поля по сечению пучка. При этом выход из одной були пригодных нелинейных элементов значительно выше, чем у кристаллов, выращенных в условиях высокого температурного градиента.

[1] В.Э.Якобсон. Автореферат дис., к.ф.-м.н., Санкт-Петербургский ГУ информационных технологий, механики и оптики (2009).

[2] F.C. Tumsteg, J.D. Bierlein, F.E. Gier J. Appl. Phys., 47, 4980 (1976).

[3] Е.Г.Цветков, В.М.Фатеев Сб.докладов 7-й Всесоюзной конференции по росту кристаллов – М., Т.2 (1988).

[4] В.Н.Войцеховский, И.В.Мочалов, В.Э.Якобсон. Оптический журнал, Т.76, №7, 84 (2009).

[5] Bredirhin V.Q., Galushkina G.L., e.a. J. Of Cryst.Gr. 259, 309 (2003).

ЗАРАСТАНИЕ N-ПОЛЯРНЫХ ИНВЕРСИОННЫХ ДОМЕНОВ В СЛОЯХ ALGAN, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ АММИАКА

^{1,3} Осинных И.В.*, ¹Малин Т.В., ¹Кожухов А.С., ^{1,3}Журавлев К.С., ²Бер Б.Я., ²Казанцев Д.Ю.

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева 13, Россия.

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая д. 26, Россия.

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, проспект Пирогова 2, Россия

* *igor-osinnykh@isp.nsc.ru*

Нитриды металлов III группы и их твердые растворы являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 3.4 до 6.2 эВ, обладающие высокой теплопроводностью, благодаря чему они являются перспективными материалами оптоэлектроники и сильноточной высокотемпературной электроники. Приборные III-нитридные гетероструктуры получают эпитаксиальными методами, такими как газофазная эпитаксия из металлорганических соединений (МОСГФЭ), молекулярно-лучевая эпитаксия из аммиака (NH₃-МЛЭ) и активированного плазмой азота (ПА-МЛЭ). Рост III-нитридов на подложке сапфира связан с рядом технологических трудностей ввиду большого рассогласования параметров кристаллической решетки подложки сапфира и выращиваемой пленки Al_xGa_{1-x}N, а также коэффициентов температурного расширения сапфира. Эпитаксиальные слои Al_xGa_{1-x}N характеризуются высоким содержанием протяженных дефектов (до 10⁹ – 10¹⁰ см⁻²), основными дефектами являются дислокации, дефекты упаковки в базовой плоскости, инверсионные домены. Решением данной проблемы роста является использование буферных слоев AlN или GaN, при этом важно учитывать, что дефекты в буферных слоях влияют на структурное совершенство выращиваемых слоев Al_xGa_{1-x}N, поскольку дефекты в буферном слое могут прорасти до поверхности всей структуры. В рамках данной работы было исследовано влияние инверсионных доменов в буферных слоях AlN на дефектообразование в слоях Al_xGa_{1-x}N. В работе обсуждается смена полярности на участках, занятых инверсионными доменами при переходе от AlN к Al_xGa_{1-x}N.

Была выращена серия структур Al_xGa_{1-x}N/AlN на сапфире методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке фирмы Riber CBE-32. В качестве источника галлия и алюминия использовались стандартные эффузионные ячейки, в качестве источника активного азота использовался аммиак. В качестве подложек использовались (0001) ориентированные односторонне и двусторонне полированных 2" пластины сапфира толщиной 400 мкм. Сапфир нитридизовался в потоке аммиака 25 см³/мин при температуре 960°C в течение 10 минут, после чего на нитридизованную подложку сапфира наносился субмонослой (2 монослоя) металлического алюминия, далее выращивался буферный слой AlN толщиной ~ 200 нм при температуре 985°C и на заключительном этапе исследуемые слои Al_xGa_{1-x}N толщиной ~ 500 нм. Содержание алюминия (x_{Al}) в слоях задавалось соотношением потоков Al/Ga в процессе роста и контролировалось методом спектроскопии пропускания света, по серии оно менялось от 0 до 0.7. Температура роста составила 835 °C для GaN, 930°C для 0<x<0.42 и 965°C для составов с большим содержанием Al. Слои Al_xGa_{1-x}N были легированы кремнием (Si) из газового источника моносилана (SiH₄), разбавленного азотом (N₂) в соотношении 7/1000.

В процессе роста структурное совершенство, тип кристаллической решетки, полярность слоев, скорость и мода роста слоев контролировались дифракцией быстрых электронов на отражении (ДБЭ). Морфология поверхности была исследована методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). АСМ изображения были получены на атомно-силовом микроскопе Solver P-47H (NT MDT) в полуконтактном режиме, обеспечивающем вертикальное разрешение микроскопа, равное 0.05 нм. Для выявления структурных дефектов в глубине слоев было проведено травление на глубину примерно 200 нм медленными ионами кислорода с энергией 400 эВ, снимались СЭМ изображения поверхности слоев до и после травления. Концентрации атомов кремния и фоновых примесей – кислорода, углерода измерялись методом динамической вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использованием вторично-ионного микрозонда SAMESA IMS 7f.

По данным ДБЭ поверхность буферных слоев AlN имеет металлическую полярность, о чем свидетельствуют рефлексы (2×2) поверхностной реконструкции на дифракционной картине, однако на АСМ изображениях видны N-полярные инверсионные домены (ИД) высотой 30-50 нм и диаметром порядка 0.3 мкм, занимающие около 15% площади поверхности слоев. Травление в 5% растворе КОН при температуре 50 С в течение 1 минуты приводит к исчезновению ИД и замене их глубокими провалами такого же диаметра и глубиной порядка 100 нм.

На рисунке 1 показаны характерные АСМ изображения поверхности слоев $Al_xGa_{1-x}N:Si$. Поверхность GaN имеет блочную структуру, диаметр блоков составляет около 0.5 мкм. Блоки отделены друг от друга провалами шириной порядка 0.2 мкм. Диаметр блоков возрастает с повышением доли алюминия до 2.4 мкм при $x_{Al}=0.36$, кроме того блоки начинают смыкаться. Дальнейший рост содержания алюминия (выше 0.42) приводит к повышению шероховатости поверхности, на ней появляются плато высотой 10-15 нм и плотностью около $4 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$. При $x_{Al} = 0.62$ их диаметр около 1.5 мкм, при $x_{Al} = 0.7$ диаметр этих дефектов уменьшается до 1.1 мкм. Эти дефекты проявляются также на СЭМ снимках поверхности слоев $Al_xGa_{1-x}N$ с данным содержанием алюминия. После травливания поверхностного слоя толщиной около 200 нм этот вид дефектов удалось обнаружить в слоях с меньшим содержанием алюминия, $x=0.42$, при этом их размер уменьшается до 0.7 мкм, а плотность возрастает до $1.5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Поскольку исходная поверхность буферного слоя AlN характеризовалась высокой плотностью инверсионных доменов, было предположено, что данные дефекты представляют собой наследие инверсионных доменов. Однако в отличие от инверсионных доменов они не травливаются в КОН и, следовательно, имеют металлическую полярность. Исследование образцов методом послойного травления в совокупности с СЭМ позволяет установить, что процесс заростания инверсионных доменов проходит быстрее при выращивании твердого раствора с большей долей галлия, поскольку обнаружить их наследие в образцах с более высоким составом по Ga, возможно при больших толщинах травливаемого слоя.

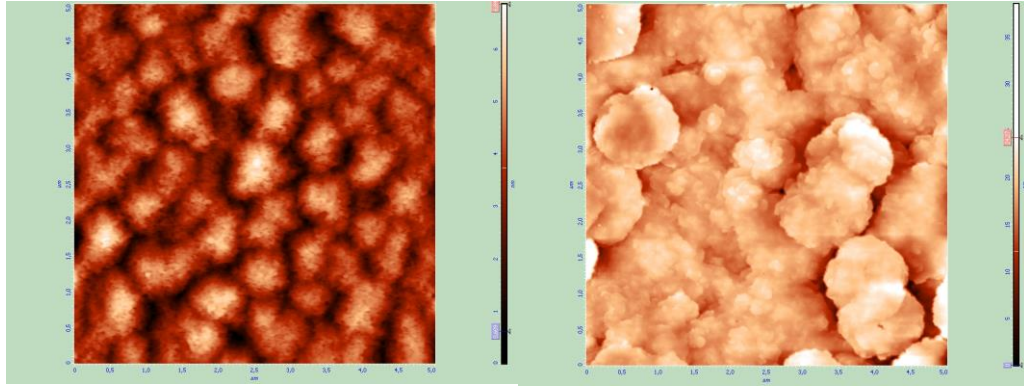


Рисунок 1. Характерные АСМ изображения поверхности слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$: $x=0$ (справа), $x=0.7$ (слева)

На рисунке 2 показаны типичные профили распределения основных химических элементов (Ga, Al), вводимой примеси Si и фоновых примесей (C и O) в слоях структуры с $x=0.38$. Концентрация атомов кремния в серии слоев AlGaN была около $(4.0-8.0) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, концентрация фоновых примесей на порядок ниже. Концентрация C и O в буферном слое AlN выше, чем в слое AlGaN:Si. В GaN:Si концентрация O и C в 10 раз меньше, чем в буферном слое AlN, по мере увеличения содержания Al отношение концентраций кислорода в AlGaN:Si и буферном AlN сокращается до 4 раз при $x=0.7$, а отношение средних концентраций углерода сравнивается при $x \sim 0.36$. Известно, что концентрация атомов O существенно отличается для AlGaN различной полярности, в N-полярных слоях GaN концентрация кислорода более чем на порядок выше, чем в Ga-полярном материале, что отображается на экспериментальном профиле распределения для фоновой примеси кислорода, полученном методом ВИМС. Аппроксимация экспериментального профиля распределения теоретической зависимостью для углерода дала ширину 35 нм, для кислорода значение было большим и составляло 75-80 нм. Была оценена толщина переходного слоя AlGaN 80 нм, в котором зарастают инверсионные домены AlN. Эта величина сопоставима по порядку величины с высотой инверсионных доменов, что означает быструю смену полярности в этих участках.

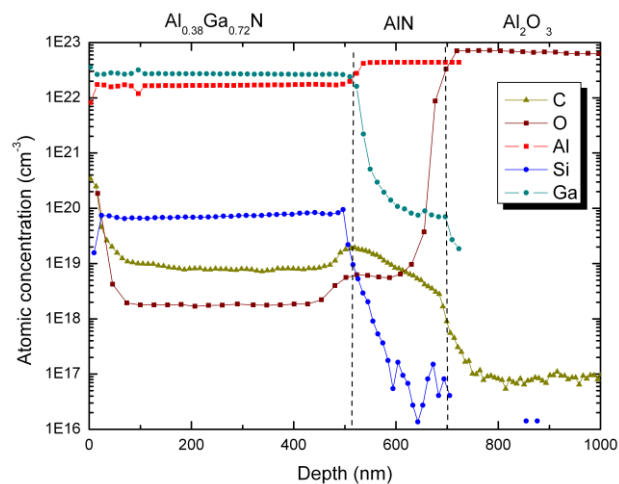


Рисунок 2. Профили распределения концентрации химических элементов в структуре $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.72}\text{N}/\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

РЕЗОНАНСНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ

¹Заворотнев Ю.Д.*, ²Захаров А.Ю., ¹Метлов Л.С.

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина

²Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

*zavorotnev.yurii@mail.ru

Рассмотрим модельный кристалл с дислокациями. Пусть при понижении температуры произошел некоторый фазовый переход (ФП), который может быть как первого, так и второго рода, и кристалл находится в устойчивой фазе. При наложении упругой деформации кручением (УДК) возникает пространственная периодическая спиральная структура. В этом случае в силу наличия взаимодействия между структурным параметром порядка (ПП) и дислокациями изменение первого оказывает влияние и на плотность дислокаций [1]. При отказе от приближения постоянства модулей неприводимых векторов в различных ситуациях возможно возникновение осцилляций плотности дислокаций, имеющих различные распределения. Если к кристаллу приложить пространственно синусоидальное и постоянное во времени одноосное давление (ПОД) по оси OY , то возможно возникновение пространственного резонанса. Такую модель можно описать в рамках феноменологической теории Ландау с помощью следующей плотности термодинамического потенциала

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{\beta_1}{2} q^2 + \frac{\beta_2}{4} q^4 + \frac{\beta_3}{6} q^6 - \gamma_1 M^r \left(q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^s \left(\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right) + \\ & + \gamma_3 q^2 h + \gamma_4 q^2 h^2 + \gamma_5 \left(\frac{\partial h}{\partial z} \right)^2 + \varphi_1 h + \frac{\varphi_2}{2} h^2 + \frac{\varphi_3}{3} h^3 + \frac{\varphi_4}{4} h^4 + \gamma_6 P_y q_y (1 + \gamma_7 \cos(t * z)) \end{aligned} \quad (1)$$

где $\beta_i, \gamma_i, \varphi_i$ – феноменологические коэффициенты; h, \vec{q} – дефектный и структурный ПП соответственно; M – модуль крутящего момента; r, s – показатели степеней, величина которых $r = 6, s = 2$ [2], P_y – модуль одноосного и постоянного во времени давления вдоль оси OY . Варианты $\gamma_5 = 0$ и $\gamma_5 \neq 0$ описывают случаи однородного и неоднородного первоначального распределения плотности дислокаций.

Систему дифференциальных уравнений Эйлера решить аналитически затруднительно. Поэтому с помощью математического пакета MathCad 15 был проведен численный анализ. При этом также был проведен Фурье-анализ полученных решений, который позволил выявить наличие кратных и некратных гармоник.

1) В качестве примера рассмотрим случай $\beta_2 > 0$ (структурный ФП второго рода) и однородное начальное распределение плотности дислокаций $\gamma_5 = 0, \gamma_2 < 0$. Имеет место противофазность колебаний структурного и дислокационного ПП. При достижении резонанса появляются пространственные амплитудная и частотная модуляция обоих ПП. Это приводит появлению чередующихся бездислокационных областей разной длины (рисунок 1). Анализ Фурье показал, что определяющими являются гармоники, расположенные в окрестностях 14-й и 28-й и ответственные за частотную модуляцию. Гармоники, которые сгруппированы в

районах 40-й и 48-й, описывают размах амплитудной модуляции. При увеличении момента кручения возможно двукратное увеличение периода появления областей с идеальной (бездислокационной) решеткой. Если $\gamma_2 > 0$, также имеет место синфазность и появляется пространственная амплитудная модуляция обоих ПП.

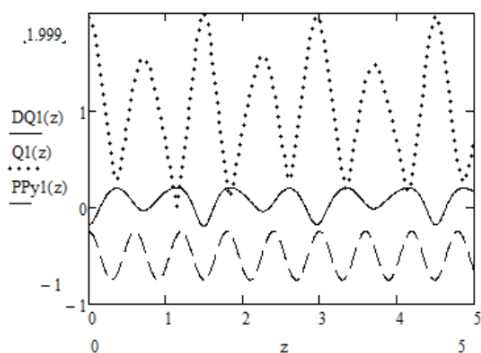


Рисунок 1. Сплошной, точечной и пунктирной линиями представлены пространственные зависимости дислокационного ПП, структурного ПП и ПОД.

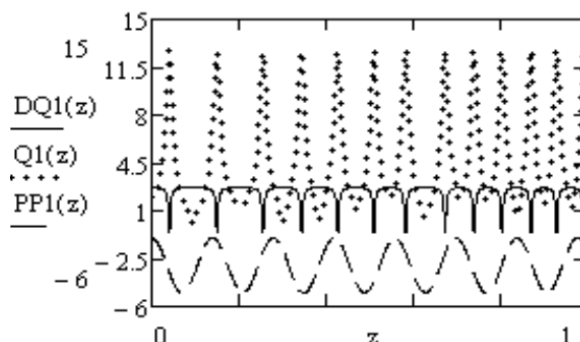


Рисунок 2. Сплошной, точечной и пунктирной линиями представлены пространственные зависимости дислокационного ПП, структурного ПП и ПОД.

2) Пусть $\beta_2 < 0$ – ФП первого рода структурной подсистемы. При отсутствии ПОД возникает сверхрешетка дислокаций. Наложение постоянного давления приводит к появлению пространственной частотной модуляции (рисунок 2). При этом размеры областей с отрицательными значениями плотности (бездислокационные зоны) уменьшаются и увеличиваются величины амплитуды колебаний плотности дислокаций. В случае $\gamma_2 > 0$ в дислокационной решетке возникают слабая амплитудная и сильная частотная пространственные модуляции.

3) $\beta_2 > 0$. В этом случае имеет место структурный ФП второго рода $\gamma_3 = 0, \gamma_4 < 0$. При отсутствии ПОД модуль структурного ПП изменяется по несинусоидальному периодическому закону. В результате при наложении ПОД в случаях совпадения максимумов и минимумов колебаний модуля дислокационного ПП и возмущающего давления возникает пространственный резонанс, проявляющийся в увеличении односторонних пространственных амплитудных колебаний структурного и дислокационного ПП в определенных ограниченных областях пространства (рисунок 3). При этом не возникают бездислокационные зоны.

4). $\beta_2 < 0$. Система находится по температуре ниже ФП первого рода. При отсутствии ПОД возможно появление дислокационной сверхрешетки дислокаций [10]. Если приложить ПОД, то в этой решетке возникают пространственные биения (рисунок 4) с пространственной амплитудной модуляцией большей, чем в предыдущем случае.

Пусть в кристалле создано неоднородное распределение дислокаций, которое подчиняется синусоидальному закону, период которого сравним с периодом внешнего кручения

5) Имеем ФП второго рода $\beta_2 > 0$. Наложение ПОД с периодом примерно равным периоду пространственных колебаний дислокационного ПП приводит к появлению длиннопериодической пространственной амплитудной модуляции (рисунок 5). Верхняя и нижняя составляющие этой модуляции имеют примерно одинаковые амплитуды и находятся

в противофазе. В случае $\gamma_3 > 0$ ПОД в резонансе оказывает более сильное влияние на структурный и дислокационный ПП (рисунок 5).

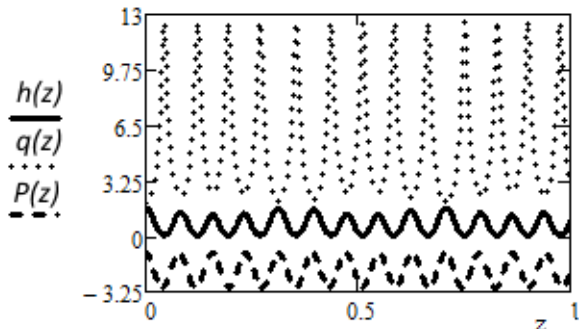


Рисунок 3. Сплошной, точечной и пунктирной линиями представлены пространственные зависимости дислокационного ПП, структурного ПП и ПОД.

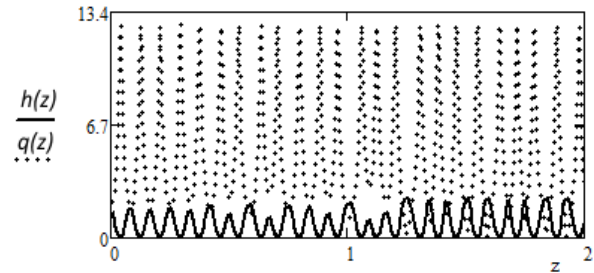


Рисунок 4. Сплошной, точечной и пунктирной линиями представлены пространственные зависимости дислокационного ПП, структурного ПП и ПОД.

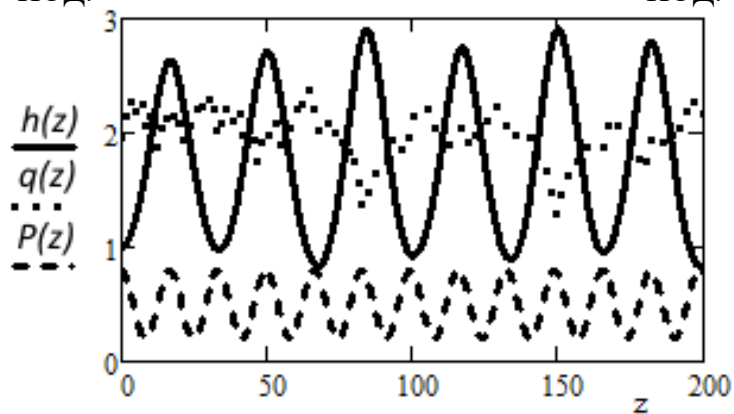


Рисунок 5. Сплошной, точечной и пунктирной линиями представлены пространственные зависимости дислокационного ПП, структурного ПП и ПОД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Госзадания (грант №3.3572.2017).

[1] Заворотнев Ю.Д., Захаров А.Ю., Метлов Л.С. Матер.7ой Междун. науч. конф. “Химическая термодинамика и кинетика”, (2017), С. 103-104.

[2] Zavorotnev Yu.D., Pashinska E.H., Varyukhin V.N., Popova O.Yu. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 349, (2014). С. 244

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ TGS, ПОСЛОЙНО ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЬЮ ХРОМА

¹Толстихина А.Л., ¹Белугина Н.В., ¹Роцин Б.С.,
²Шут В.Н., ²Мозжаров С.Е., ³Кашевич И.Ф.*

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и
фотоника» РАН, Москва, Россия,

²Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь,

³ВГУ имени П.М. Машерова, Витебск, Беларусь

* *kashevich@tut.by*

При исследовании сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (TGS) с периодическим послойным распределением примеси ионов хрома (TGS- TGS+Cr) было показано, что конфигурация доменной структуры и свойства таких кристаллов в большой степени зависят от периода примесной структуры [1]. При выращивании кристаллов TGS – TGS+Cr путем периодического доращивания кристалла из растворов разного состава толщина слоев определяется временем роста в каждом из растворов. Изготовленная для этих целей аппаратура позволяет автоматизировать этот процесс. Однако, как показала практика, получение слоев заданного размера сопряжено с определенными трудностями. Одним из таких важнейших факторов, влияющих на кинетику роста, морфологию и качество выращиваемых кристаллов, является изменение скорости роста кристалла из раствора в присутствии примесей.

Влияние примесей на рост кристаллов – комбинированный эффект различных факторов: растворимости исходного материала и примесной фазы, состояния маточного раствора, взаимодействия между основным веществом и молекулами примеси, их относительными размерами ионов, сходстве кристаллографических структур двух фаз – основной и примеси. Результатом этих эффектов является селективное вхождение примеси в различные сектора кристалла, что в конечном итоге приводит к изменению его скорости по граням, т.е. изменению габитуса кристаллов [2]. Также как и для других кристаллов, выращиваемых из растворов, механизм вхождения примесей ионов хрома в кристалл TGS в процессе роста из допированного раствора носит сложный характер и причины формирования и распределения примеси в объеме кристалла до конца не выяснены. Поэтому для получения «полосатых» кристаллов TGS- TGS+Cr с заданным периодом самостоятельный интерес представляет изучение влияния примесей хрома на скорость роста кристаллов TGS.

Обычно, для выяснения вопроса о влиянии примеси на скорость роста, проводят выращивание кристаллов с различной концентрацией примеси и определяют скорость роста весовым методом. Важным при этом является то, что выращивание исследуемых кристаллов с примесями необходимо проводить соблюдая одинаковые технологические режимы. Для выполнения этого условия был разработан и изготовлен секционный кристаллизатор, позволяющий выращивать четыре кристалла при одинаковых термодинамических условиях. Он состоит из четырех кристаллизационных сосудов объемом по 1 литру. На общей крышке расположены привода мешалок с водяными затворами (в движение мешалки приводятся одним электродвигателем). В этой же крышке имеются четыре герметично закрывающихся окна, на крышечках которых размещены кристаллодержатели. Кристаллизатор помещался в водяной термостат.

Ростовые растворы готовились по методике, применяемой при выращивании кристаллов скоростным методом, температура насыщения растворов составляла 35 °С. Использовались растворы следующих составов – номинально чистый и с примесью хрома с концентрацией 0,1 мол/л, 0,3 мол/л и 0,9 мол/л. Известно, что при концентрациях примеси ионов хрома в кристаллизующем растворе TGS свыше 1 мол.%/л рост кристаллов либо прекращается либо невозможно получить кристалла хорошего качества. В кристаллизационные сосуды заливалось по 0.5 л приготовленных ростовых растворов и помещались затравки одинакового размера и формы.

Было выращено несколько групп кристаллов из растворов с указанным содержанием примеси и исследованы изменение габитуса кристаллов, весовая скорость роста, скорость роста кристаллов в направлениях (010), (001) и их отношение в зависимости от концентрации примеси и пересыщения растворов. В результате проведенных исследований было установлено, что для всех кристаллов, выращенных в присутствии ионов примеси хрома наблюдалось изменение габитуса кристаллов и уменьшалась скорость роста по сравнению с кристаллами, выращенными из номинально чистых растворов. В направлении нормальном грани (001) кристалл с концентрацией примеси свыше 0,3 мол/л почти перестает расти и кристалл приобретает вытянутую в указанном направлении форму.

В целом, характер влияния примеси на скорость роста кристаллов TGS зависел не только от концентрации примеси, но и от пересыщения растворов, которое было примерно одинаковым для всех кристаллов из одной группы. При достаточно высоких пересыщениях и при небольших концентрациях примеси (0,1 мол/л) наблюдалось уменьшение скорости роста и изменение габитуса кристаллов. При дальнейшем увеличении содержания примеси хрома скорость кристаллов скорость роста в направлениях (100) и (010) увеличивалась и снова уменьшалась при высоких концентрациях. При уменьшении пересыщения ростовых растворов, несмотря на значительное снижение весовой скорости роста, колебания в изменениях скорости роста кристаллов становились незначительными, отношение скоростей роста $v_{(010)} / v_{(001)}$ не превышали 3,5 раза. Показано, что кривая уменьшения скорости роста в зависимости от концентрации примеси ионов хрома при небольших пересыщениях имеет гиперболический вид. Кроме того, установлено, что вхождение примеси в кристалл носит инерционный характер – вхождение примеси в кристалл начинается лишь после определенного времени выдержки его в растворе.

Для получения качественных кристаллов TGS с периодической примесной структурой необходимо в растворе с примесью создавать низкое пересыщение, рН растворов должно находиться в пределах 2,0 -2,2, при задании времени роста кристалла в примесном растворе нужно учитывать инерционность процесса вхождения примеси в кристалл (рисунок 1).

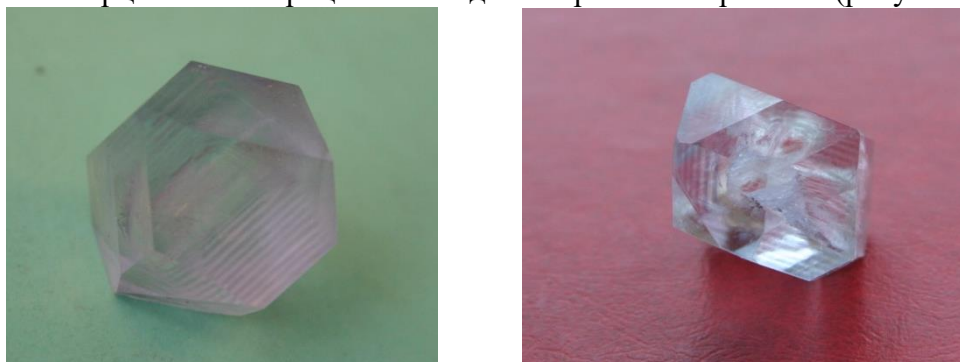


Рисунок 1- Внешний вид кристаллов TGS- TGS+Cr

Исследование профильного распределения примеси ионов хрома в полученных кристаллах TGS – TGS+Cr было выполнено в институте кристаллографии им. А.В.

Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН методом рентгенофлуоресцентного анализа [3]. Этот метод впервые применен для количественного анализа состава сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата с ростовыми примесными полосами. Это позволило в выходящих на поверхность кристалла TGS – TGS+Cr полосах определить с высокой точностью концентрацию ионов хрома и установить периодический характер распределения примеси. Результаты исследования представлены на рисунке 2.

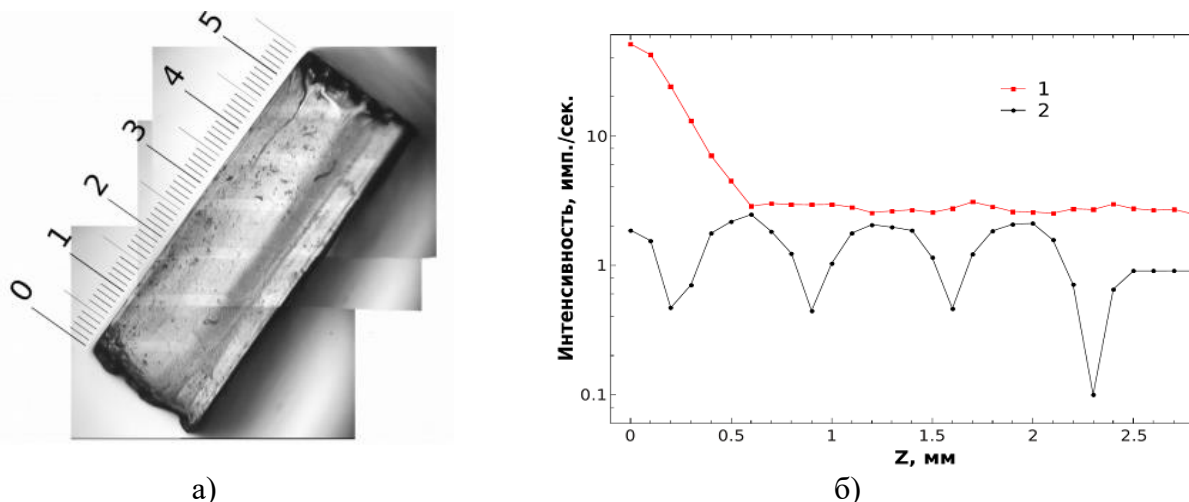


Рисунок 2. Оптическое изображение образца кристалла TGS – TGS+Cr (2×5.5×7.5 мм) (а); зависимости интенсивностей выхода флуоресцентного излучения линии Cr-K α (1) и прошедшего сквозь кристалл TGS – TGS+Cr излучения (2) и от вертикального положения кристалла (б).

Расстояние между минимумами на кривой 2 (рисунок 2б) составляет 0.7 мм, что соответствует периодичности полос роста, наблюдаемой в оптическом микроскопе (рис.2 а). Темные полосы на оптическом изображении соответствуют участкам с примесью хрома, светлые – без хрома. Разница в концентрации хрома номинально «чистых» и примесных полос шириной составила ~ 0,07 вес%. Шаг передвижения рентгеновского пятна по образцу 0,1 мм и его размер 150 мкм по вертикали и 5 мм по горизонтали позволили выявить микроскопическую картину распределения примеси.

Установленный характер распределения примеси позволяет сделать вывод о блочном механизме роста кристаллов TGS – TGS+Cr. Исследование характера пространственного распределения примеси хрома в кристаллах TGS – TGS+Cr с периодической примесной структурой показало, что подобные кристаллы возможно использовать для создания дифракционных фазовых решеток.

[1] Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Сырцов С.Р., Шнайдштейн И.В. Кристаллография. (2010). Т. 55, № 3. С. 495.

[2] Донцова Л.И., Тихомирова Н.А., Булатова Л.Г., Корина Р.В. Кристаллография.- (1988).- Т. 33, Вып. 2.- С. 450-458.

[3] Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Толстихина А.Л. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. (2013). №9. С.13.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПРИМЕСИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

¹Макарова О.В. *, ¹Палатников М.Н., ¹Бирюкова И.В., ¹Сидоров Н.В.

¹ИХТРЭМС КНЦ РАН, 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманской обл., ул. Ферсмана, 26а

**makarova@chemy.kolasc.net.ru*

Ранее в работах [1-3] было показано, что структура расплава ниобата лития (LiNbO_3), как следствие его химического состава, существенным образом влияет на структуру кристалла LiNbO_3 и его физические характеристики. Как правило, кристаллы LiNbO_3 с целью повышения оптической стойкости легируют высокими концентрациями металлических примесей (Zn , Mg , Sc) [3]. При легировании неметаллами существенное изменение свойств кристаллов LiNbO_3 происходит при концентрациях легирующей добавки на порядки меньшей, чем при легировании металлическими примесями [1-2]. Необходимость систематизации разрозненных экспериментальных данных по легированию LiNbO_3 металлическими и неметаллическими примесями сделало актуальным исследование влияния электронного строения примеси на процессы кристаллизации, дефектную структуру, свойства и особенности технологии выращивания кристаллов. В качестве модельных были выбраны элементы с различной электронной конфигурацией: Mg (s- элемент), Zn (d-элемент), B (p-элемент, неметалл) и Ce (f-элемент). В работе исследованы макро- и микроструктура легированных кристаллов LiNbO_3 , изучены спектры пропускания и определены эффективные коэффициенты распределения примеси. Проведен анализ литературных данных по диаграммам состояния тройных систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ -оксид примеси и электронным конфигурациям легирующих элементов.

Ранее [2] было показано, что структура расплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ очень чувствительна к концентрации бора в исходной шихте и его содержание не должно превышать ~ 0.18 мас. %. Важной особенностью бора является то, что, изменяя структуру расплава и, соответственно, структуру и свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, он практически не входит в кристалл и его эффективный коэффициент распределения (K_p) составляет всего $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ [2], табл.1. Согласно квазитройной диаграмме состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ [5], бор и не должен входить в кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, поскольку фаза LiNbO_3 : не имеет области растворимости бора в твердом состоянии [4], что и объясняет столь низкое значение K_p , рис. 1. В то же время, кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выращенный из боросодержащего расплава, по количеству антиструктурных дефектов Nb_{Li} ближе к кристаллу LiNbO_3 стехиометрического состава [5].

Легирование кристаллов LiNbO_3 Mg и Zn , имеющими одинаковое валентное состояние, но разную конфигурацию электронной оболочки, показывает, что коэффициент пропускания кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ лишь на 1-2 % выше, чем у кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, а край поглощения сдвинут в коротковолновую область на 8 нм, таблица 1. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ менее сложна по сравнению с диаграммой системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$. В диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ наблюдается большее количество фаз и они менее стабильны, а концентрационные области существования разных фаз и смесей фаз менее протяженные. В таблице 1 приведены величины эффективных коэффициентов распределения K_p и параметров композиционной однородности ΔC . В определенном диапазоне концентраций примеси в расплаве $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ коэффициент распределения K_p может быть равен 1, и то, что, в целом, физико-химические условия для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ более благоприятны, чем кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и это сильно упрощает технологический процесс их получения.

По мере роста кристалла будет происходить кристаллизация только чистой фазы LiNbO_3 , рис. 1. Но одновременно будет происходить увеличение содержания бора в расплаве и, как следствие, снижение температуры кристаллизации и увеличение вязкости расплава, ограничивающее конвективные потоки, рис. 1. Это, вероятнее всего, и ограничивает максимально возможную концентрацию бора в расплаве 0.18 мас. %. Увеличение содержания бора приводит к ячеистому росту и другим неустраняемым дефектам кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ [3].

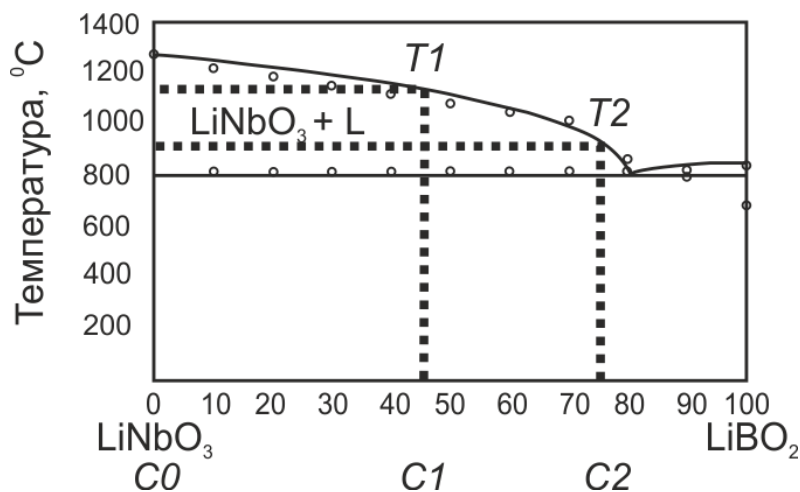


Рисунок 1 Диаграмма состояния системы $\text{LiNbO}_3\text{--LiBO}_2$ [5].

Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ в литературе не обнаружена, но если судить по величине $K_p \approx 0.32$, то растворимость оксида церия в LiNbO_3 в субсолидусной области не велика. Легирование церием приводит к формированию в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}$ регулярной доменной структуры (РДС) с высокой степенью периодичности и сравнительно малой величиной периода ~ 7.5 мкм. По-видимому, это связано с электронным строением РЗЭ, поскольку, как правило, при легировании всеми редкоземельными f-элементами в легированных кристаллах LiNbO_3 формируются РДС [6]. Край поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}$ на несколько десятков нм сдвинут в длинноволновую область относительно спектров кристаллов LiNbO_3 , легированных В, Mg и Zn, таблица 1. В диапазоне длин волн $< \sim 550$ нм коэффициент пропускания кристалла составляет менее 50%. Это обусловлено образованием при легировании кристалла LiNbO_3 церием центров окраски, вносящих вклад в оптическое поглощение.

Параметр композиционной однородности ΔC для всех исследованных кристаллов, кроме кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, имеет весьма малую величину, таблица 1. Это показывает высокую концентрационную однородность распределения примеси вдоль оси роста кристалла при отличном от 1 коэффициенте распределения K_p . Важный для технологии легированных кристаллов ниобата лития вывод, заключается в том, что из расплава методом Чохральского возможно вырастить кристаллы легированного ниобата лития с равномерным распределением примеси по объему лишь при кристаллизации определенной части расплава. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ объем кристаллической були структурно и композиционно однородного кристалла и доля закристаллизовавшегося расплава будет гораздо меньше, чем в случае кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. Поэтому доля закристаллизовавшегося расплава при получении структурно и композиционно однородного кристалла в системе $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO} \leq \sim 20\%$, а в системе $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO} \leq \sim 30\%$ [3].

Таблица 1 Концентрационные характеристики и особенности дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 с примесями разной ЭК

Элемент	[B]=0.12 мас. %	[Mg]=0.93 мас. %	[Zn]=3.04 мас. %	[Ce]=1,1мас.%
Электронная конфигурация	[He] $2s^2 2p^1$	[Ne] $3s^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	[Xe] $4f^2 6s^2$
Радиус иона, пм	23 (+3e)	66 (+2e)	74 (+2e)	103.4 (+3e)
K_p	$3 \cdot 10^{-5}$	0.9	0.77	0.32
ΔC , масс. %	$2.2 \cdot 10^{-6}$	0.01	0.095	0
Край поглощения, нм	317	304	312	381

Полученные результаты дают возможность для предварительного прогнозирования технологических условий выращивания и качества легированных кристаллов ниобата лития на основе электронного строения этой примеси.

При этом р-элементы (неметаллы), имеющие более высокую химическую активность за счет большего, чем у металлов количества валентных электронов, делают расплав более однородным на уровне ионных комплексов. Это позволяет выращивать без вхождения примеси в кристалл из конгруэнтного расплава структурно и композиционно однородные кристаллы ниобата лития, имеющие дефектную структуру, как у стехиометрического кристалла.

Металлы - s- и d-элементы, сходно влияют на расплав и свойства кристаллов LiNbO_3 , формируя при этом неперриодические доменные структуры и схожие типы точечных дефектов. Тем не менее, различие в электронном строении оказывает влияние как на структуру расплава, так и на физические свойства кристалла и технологические условия роста. Так, при легировании цинком кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ обладают повышенной склонностью к неоднородному вхождению примеси и образованию трещин в результате фазовых напряжений, а также характеризуются дополнительными требованиями к условиям выращивания и послеростовой электротермической обработки кристаллических буль.

Металлы f-элементов, благодаря своему электронному строению, формируют структуру расплава таким образом, что для получения композиционно однородного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}$ можно кристаллизовать лишь сравнительно малую долю расплава. В то же время, такая структура расплава делает возможным формирование ростовой регулярной доменной структуры в кристаллах LiNbO_3 , легированных f-элементами.

Список литературы.

- [1] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.Э. Кравченко, С.М. Маслбоева, О.В. Макарова, В.В. Ефремов. ЖНХ 61, 20 (2016).
- [2] О.В. Макарова, М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров. Неорганические материалы 54, 53 (2018).
- [3] M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov J. Cryst. Growth 386, 113 (2014).
- [4] Can Huang, Shichao Wang, Ning Ye Key. Journal of Alloys and Compounds 502, 211 (2010).
- [5] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, Р.А. Титов, Н.А. Теплякова, О.В. Макарова. Перспективные материалы 6, 5 (2018).
- [6] M. Palatnikov, O. Shcherbina, I. Biryukova, N.Sidorov. Ferroelectrics 374, 41 (2008).

ВЛИЯНИЕ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ НА ДВИЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

^{1,2}Малашенко В.В.*, ³Малашенко Т.И., ²Кулага Е.И., ²Ачкасов А.Н.

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72,
83114, Донецк, Украина

²Донецкий национальный университет, 83001, ул. Университетская, 24,
83001, Донецк, Украина

³Донецкий национальный технический университет, ул. Артема, 58,
83000, Донецк, Украина

*malashenko@fti.dn.ua

Бурное развитие науки и техники способствовало повышению интереса к динамическим дислокационным эффектам, поскольку они играют весьма важную роль в таких процессах, как высокоскоростная обработка материалов, эксперименты по пробиванию оболочек, динамическое канально-угловое прессование [5], ударно-волновое воздействие, в частности, создаваемое коротковолновым лазерным излучением огромной мощности и высокоэнергетическими корпускулярными потоками, использование взрыва для обработки и сварки металлов [1, 2]. Интенсивное развитие численных методов, в частности метода молекулярной динамики, позволило получить наглядное представление о происходящих при этом динамических процессах, однако ряд экспериментальных данных не получил теоретического объяснения. Это немонотонная зависимость предела текучести от скорости деформации и, в частности, наличие области отрицательной скоростной зависимости, линейная зависимость константы динамического торможения дислокаций точечными дефектами от их параметра несоответствия и скорости дислокационного скольжения, корневая зависимость этой константы от концентрации этих дефектов. Развитая нами теория динамического взаимодействия структурных дефектов позволяет решить широкий круг задач дислокационной динамики, объясняет упомянутые выше экспериментальные закономерности и предсказывает существование новых динамических эффектов, тем самым стимулируя целенаправленную постановку новых экспериментов [3-5]. Эта теория основана на модифицированной нами струнной модели Гранато-Люкке, в рамках которой дислокация рассматривается как струна с эффективным линейным натяжением и эффективной массой полевого происхождения.

В ходе высокоскоростного деформирования скорость пластической деформации достигает значений $10^3 - 10^8 \text{ s}^{-1}$, а изменение механических свойств кристаллов определяется главным образом движением дислокаций и их взаимодействием с элементарными возбуждениями кристалла и потенциальными барьерами, создаваемыми различными дефектами структуры. При этом дислокации движутся со скоростями $v \geq 10^{-2} c$, где c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, и преодолевают эти барьеры без помощи тепловых флуктуаций. Это так называемая динамическая область скоростей. Механизм диссипации при динамическом взаимодействии со структурными дефектами заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее изгибных колебаний в плоскости скольжения. Этот механизм весьма чувствителен к виду спектра дислокационных колебаний. При высокоскоростной деформации плотность дислокаций достигает весьма больших значений, а взаимодействие дислокаций между собой

приводит к перестройке дислокационного спектра, что в свою очередь облегчает преодоление дислокациями различных точечных дефектов (примесей, междоузельных атомов, вакансий).

Основываясь на подходе, используемом в развитой нами теории динамического взаимодействия структурных дефектов [3-5], мы можем записать выражение для силы динамического торможения движущейся краевой дислокации точечными дефектами в следующем виде

$$F_d = \frac{nb^2}{8\pi^2 m} \int d^3 q |q_x| \cdot |\sigma_{xy}^d(\vec{q})|^2 \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)) \quad (1)$$

где $\omega(q_z)$ – спектр дислокационных колебаний, n – объемная концентрация дефектов, m – масса единицы длины дислокации, b – модуль вектора Бюргерса, $\sigma_{xy}^d(\vec{q})$ – Фурье-образ соответствующей компоненты тензора напряжений, создаваемых дефектом. Величина этой силы определяет динамический предел текучести и другие макроскопические характеристики кристалла.

Поскольку исследуемый механизм диссипации реализуется благодаря возбуждению колебаний дислокации, он оказывается весьма чувствительным к виду дислокационного колебательного спектра, в частности, его эффективность зависит от наличия щели в этом спектре. Наличие спектральной щели означает, что дислокация совершает колебания, находясь в параболической потенциальной яме. Задачи о колебаниях дислокации в потенциальной яме рассматривались и другими авторами, в частности, задача о дислокационных колебаниях в рельефе Пайерлса. Однако в рамках развитой нами теории решаются задачи о движении дислокации, совершающей колебания в потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с ней. Такая яма может быть создана в результате коллективного взаимодействия точечных дефектов с движущейся дислокацией, коллективного взаимодействия дислокаций движущегося ансамбля с каждой отдельной дислокацией, магнитоупругого взаимодействия дислокации с магнитной подсистемой кристалла, действия сил изображения на дислокацию, скользящую в приповерхностном слое. В перечисленных выше случаях спектр дислокационных колебаний имеет вид

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2, \quad (2)$$

где c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, Δ – спектральная щель, которая может быть описана приближенным выражением

$$\Delta = \frac{c}{L}, \quad (3)$$

где L – характерный масштаб взаимодействия, вносящего главный вклад в формирование щели. Именно величина этой щели определяет глубину параболической потенциальной ямы, в которой колеблется скользящая дислокация.

При ударно-волновом воздействии на кристалл, в частности, при использовании мощных лазерных импульсов, при деформации твердых тел методом динамического канально-углового прессования плотность подвижных дислокаций возрастает до значений $\rho = 10^{14} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$. При этом главный вклад в формирование щели в колебательном спектре вносит коллективное взаимодействие дислокаций ансамбля с каждой дислокацией, а сама щель определяется выражением

$$\Delta_{dis} = c\sqrt{\rho} = c/l_{dis}, \quad (4)$$

где l_{dis} – среднее расстояние между дислокациями. Выражение для вклада упругих точечных дефектов в величину динамического предела текучести в этом случае имеет вид

$$\tau_d = G \frac{n_d \dot{\epsilon}}{\rho^2}, \quad (5)$$

где G – коэффициент, зависящий от упругих модулей кристалла, n_d – безразмерная концентрация точечных дефектов, $\dot{\epsilon}$ – скорость пластической деформации.

Весьма важным как с научной, так и с практической точки зрения является исследование высокоскоростной деформации состаренных сплавов, в том числе алюминиевых, которые являются важными конструкционными материалами для авиации и космонавтики. При старении алюминиево-медного сплава в нем образуются зоны Гинье-Престона – дискообразные дефекты толщиной от одного до нескольких атомных слоев и радиусом от нескольких нанометров до десятков нанометров. Препятствуя движению дислокаций, они способствуют повышению прочности сплава. Нами было показано, что возрастание плотности подвижных дислокаций при высокоскоростном деформировании состаренных металлов приводит к возникновению эффекта сухого трения при их динамическом взаимодействии с зонами Гинье-Престона, в результате чего возрастает динамический предел текучести сплава. Эффект сухого трения должен наблюдаться при скоростях

$$v < v_G = cR\sqrt{\rho} = c \frac{R}{l_{dis}} \quad (6)$$

где l_{dis} – среднее расстояние между дислокациями, R – средний радиус зоны Гинье-Престона, ρ – плотность подвижных дислокаций. Вклад торможения дислокаций зонами Гинье-Престона в величину динамического предела текучести состаренного сплава может быть описан выражением

$$\tau_G = \beta \frac{n_G R}{\sqrt{\rho}}, \quad (7)$$

где n_G – концентрация зон Гинье-Престона, β – коэффициент, зависящий от упругих модулей кристалла. Оценки показывают, что вклад данного механизма диссипации в увеличение динамического предела текучести может составлять десятки процентов.

Если же основной вклад в формирование дислокационной щели вносит коллективное взаимодействие точечных дефектов с дислокацией, то зависимость динамического предела текучести от их концентрации становится немонотонной и имеет минимум

$$\tau = \mu \left(\alpha \sqrt{n_d} + \frac{\beta}{\sqrt[4]{n_d}} \right) \quad (8)$$

Оценки показывают, что данный механизм диссипации может оказывать существенное влияние на высокоскоростную деформацию сплава.

- [1] Smith R. F., J. H. Eggert, R. E. Rudd, D. C. Swift, C. A. Bolme, and G. W. Journal of Applied Physics. 110, 123515 (2011).
- [2] Tramontina D., Bringa E., P. Erhart, J. Hawreliak, T. Germann, R. Ravelo, A. Higginbotham, M. Suggit, J. Wark, N. Park, A. Stukowski, Tang Y. High Energy Density Physics. **10**, 9 (2014).
- [3] Malashenko V.V. Physica B: Phys. Cond. Mat. 404, 3890 (2009).
- [4] Малашенко В.В. Журнал технической физики. 87, 791 (2017).
- [5] Малашенко В.В. Письма в ЖТФ. 43, 36 (2017).

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЯ ФЕРМИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ p-ТИПА

^{1,2}Медведева И.Ф.*, ¹Мурин Л.И., ¹Ластовский С.Б., ¹Фадеева Е.А.,
³Маркевич В.П., ¹Коршунов Ф.П.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
П. Бровка 19, 220072 Минск, Беларусь

²Белорусский государственный медицинский университет,
220116, пр. Дзержинского, 83, г. Минск, Республика Беларусь

³The University of Manchester, Manchester M60 1QD, United Kingdom

**medvedeva@iftp.bas-net.by*

Понимание механизмов влияния условий облучения, в том числе температуры облучения ($T_{\text{обл}}$), концентрации и вида легирующих примесей в исходных кристаллах Si на эффективность введения дефектов (ЭВД) относятся к ряду вопросов радиационной физики кремния, не выясненных окончательно до сих пор. Установлено, что с повышением $T_{\text{обл}}$ вакансии и междоузельные атомы (собственные и примесные) образуют все более устойчивые комплексы между собой и примесями. Такие же комплексы, как правило, образуются и при отжиге кристаллов Si, облученных при низкой $T_{\text{обл}}$. Однако, низкотемпературное облучение с последующим отжигом не равноценно облучению при более высоких температурах: ЭВД в обоих случаях могут резко отличаться, причем характер изменения ЭВД зависит от вида и концентрации основной легирующей примеси [1-6].

Однозначного мнения по поводу такого поведения ЭВД нет. Изменение ЭВД с $T_{\text{обл}}$ и положением уровня Ферми связывают в основном с первичными процессами, т.е. с изменением вероятности аннигиляции близких пар Френкеля (БПФ). Достаточно убедительные доказательства для такого вывода были получены в исследованиях влияния условий облучения на процессы радиационного дефектообразования в кристаллах кремния n-типа [4], где детектируются дефекты как вакансионного, так и междоузельного типа. Дополнительное подтверждение этому выводу было получено и в экспериментах по так называемому горячему облучению [3, 5], а также в результате проведенных квантово-химических расчетов зависимости вероятности аннигиляции БПФ от температуры [5]. В то же время в кремнии p-типа одновременный контроль дефектов вакансионного и междоузельного типа весьма затруднен [6].

Поскольку вопрос о роли условий облучения в процессах дефектообразования представляет интерес как в научном, так и в прикладном отношении, нами было проведено более детальное рассмотрение влияния $T_{\text{обл}}$ в интервале температур 80-315 К и степени легирования кремния бором на ЭВД.

Исследовались кристаллы p-Si ($N_{\text{В}} = 7 \cdot 10^{11} \div 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), полученные методом Чохральского (Cz-Si) и методом зонной плавки в вакууме (Fz-Si). Содержание кислорода и углерода в исследуемых материалах определялось оптическим методом по интенсивности соответствующих полос ИК поглощения [1]. Измерения показали, что концентрация кислорода в образцах Cz-Si составляла $(7-10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и была меньше $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в Fz-Si. Концентрация углерода в обоих типах образцов не превышала $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы облучались быстрыми электронами и γ -квантами ^{60}Co в интервале температур 80 - 315 К. Положение энергетических уровней РД и их концентрация определялись из измерений температурных (77 - 400 К) зависимостей концентрации носителей заряда.

Исследовались также диодные p^+-p -структуры, изготовленные на пластине кремния КДБ-5, выращенного по методу Чохральского. P - n -переход формировался диффузией фосфора в p -базу. Облучение образцов проводилось быстрыми электронами (номинальная энергия электронов $E_e = 6$ МэВ) флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{15}$ см^{-2} при комнатной температуре и при $T = 80$ К. Характеристики радиационных дефектов (концентрация, энергия активации, сечение захвата носителей заряда) в базовой p -области облученных диодных p^+-p -структур определялись методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DeepLevelTransientSpectroscopy — DLTS).

Отжиги облученных образцов проводились либо в измерительной кассете (после низкотемпературного облучения), либо в криостате DLTS-спектрометра (при $T < 400$ К).

На рисунке 1 показаны зависимости скорости введения одного из основных РД в p -кремнии – междоузельных атомов углерода C_i ($D_{0,27}$) в высокоомных зонных кристаллах от температуры облучения γ -квантами ^{60}Co . Как видно из представленных данных, с понижением $T_{\text{обл}}$ ЭВД существенно падает. Этот результат подтверждается и данными, полученными методом DLTS (рисунок 2). Если эффективность введения дивакансий (пик у 120 К) при низкотемпературном облучении даже несколько превышает таковую при $T_{\text{обл}} = 300$ К, то скорость формирования комплекса C_iO_i (в дальнейшем $D_{0,35}$) намного выше при комнатном облучении (пик у 200 К).

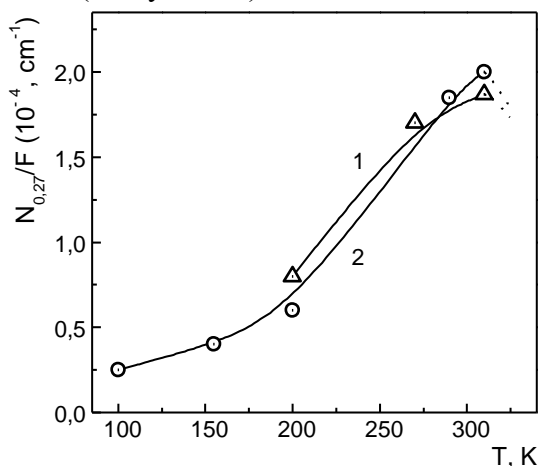


Рисунок 1. Изменение скорости введения $D_{0,27}$ в высокоомном p -Fz-Si с температурой облучения гамма-квантами ^{60}Co : 1- p -Fz-Si ($\rho = 20000$ Ом·см), 2 - зависимость, полученная в работе [2].

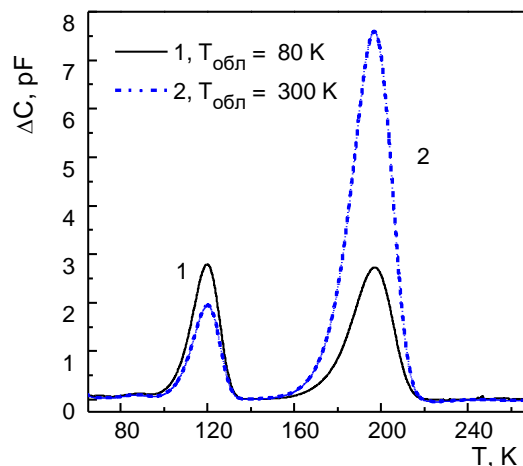


Рисунок 2. DLTS-спектры образцов p -Si, облученных быстрыми электронами ($E = 6$ МэВ, $\Phi = 2 \cdot 10^{15}$ см^{-2}) при 80 К, с последующим отжигом при 375 К, и при 300 К, измеренные при перезарядке ловушек основными носителями заряда.

На рисунке 3 показана зависимость скорости введения основных РД в p -кремнии облученном γ -квантами ^{60}Co при $T_{\text{обл}} = 315$ К ($D_{0,27}$ в высокоомном Fz-Si и $D_{0,35}$ в Cz-Si) от концентрации свободных дырок. В отличие от n -Si [4], в кремнии p -типа скорость введения РД с повышением степени легирования исходного материала падает (в исследованном интервале содержания B_s), что может свидетельствовать об уменьшении сечения образования свободных V и I . Таким образом, из полученных закономерностей следует, что основные легирующие примеси в кремнии могут двояким образом участвовать в процессах радиационного дефектообразования. Во-первых, атомы этих примесей принимают участие в комплексообразовании, что является хорошо установленным экспериментальным фактом. В частности, узловые атомы бора являются эффективной ловушкой для собственных

междоузельных атомов кремния [1]. Во-вторых, поставляя свободные носители и определяя тем самым положение уровня Ферми в кристаллах, а соответственно, и зарядовое состояние первичных РД, легирующие примеси оказывают влияние на вероятность разделения образующихся при облучении близких пар Френкеля.

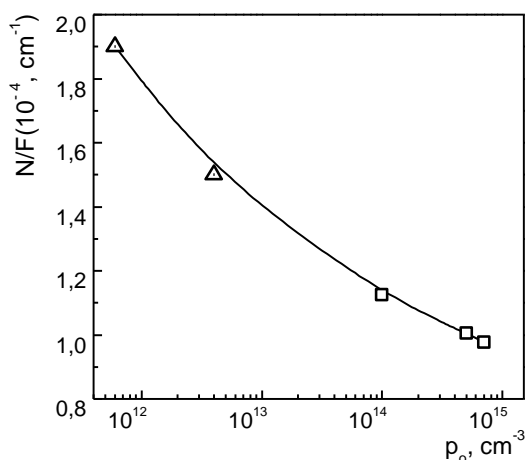


Рисунок 3. Зависимость скорости введения основных РД в p-Si от уровня легирования исходного материала. Δ - D0.27, \square - D0.35.

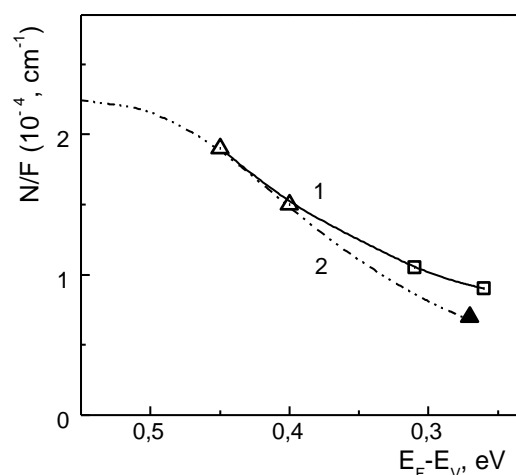


Рисунок 4. Зависимость скорости введения основных РД, введенных облучением γ -квантами ^{60}Co в p-Si, от положения уровня Ферми в облучаемом материале. Тобл = const: 315K, \square - D0.35, Δ - D0.27. $p_0 = \text{const}$: 7-D0.27 (Тобл. = 200 K).

На рисунке 4 показана зависимость скорости введения основных РД в кремнии от положения уровня Ферми в кристаллах при облучении. Положение E_F изменялось как температурой ($p_0 = \text{const}$), так и концентрацией свободных носителей ($T_{\text{обл}} = \text{const}$). Из рисунка видно, что в обоих случаях характер изменения эффективности введения РД с изменением положения E_F одинаков. Данный результат показывает, что именно положение уровня Ферми оказывает определяющее влияние на вероятность разделения близких пар Френкеля, образующихся при облучении γ -квантами ^{60}Co . Следует отметить, однако, что абсолютные значения скорости введения дефектов при одном и том же положении E_F не совпадают: дефектов образуется больше при более высокой температуре облучения, что согласуется с результатами теоретических расчетов [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (проект Ф17МС-022).

- [1] P. Pichler. Intrinsic point defects, impurities and their diffusion in silicon. Springer-Verlag Wien (2004). 554 p.
- [2] H. Djerassi, J. Merlo-Flores, J. Messier. J. Appl, Phys. 37, 4510 (1966).
- [3] V.P. Markevich, A.R. Peaker, S.B. Lastovskii, V.E. Gusakov, I.F. Medvedeva, L.I. Murin. Solid State Phenomena 156-158, 299 (2009).
- [4] Ф.П. Коршунов, И.Ф. Медведева, Л.И. Мурин, А.Г. Литвинко, В.П. Маркевич. Докл. НАН Беларуси 55, 110 (2011).
- [5] Ф.П. Коршунов, С.Б. Ластовский, И.Ф. Медведева, В.Е. Гусаков, Л.И. Мурин. Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. №3, 101 (2013).
- [6] C.R. Cho, N. Yarykin, R.A. Brown, O. Kononchuk, G.A. Rozgonyi, R.A. Zuhr. Appl. Phys. Lett. 74, 1263 (1999).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЯРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОБСТВЕННЫХ ПОЛЯРИЗАЦИЙ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Меркулов В.С.*

ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
220072 Минск, Беларусь

*merkul@physics.by

В поляризационной оптике важное значение имеют элементы или системы, матрицы которых представимы (с точностью до несущественного множителя) в виде унимодулярных матриц. Как известно, они образуют специальную линейную группу $SL(2, \mathbb{C})$. Согласно теореме о полярном разложении [1] матрица Джонса такой оптической системы представима в виде произведения унитарной и эрмитовой матриц $\mathbf{M}=\mathbf{U}\mathbf{V}$, где

$$\mathbf{U}=\sigma_0 \cos u + i (\mathbf{u}, \boldsymbol{\sigma}) \sin u$$

унитарная матрица идеальной фазовой пластинки, а

$$\mathbf{V}=\sigma_0 \operatorname{ch} v + (\mathbf{v}, \boldsymbol{\sigma}) \operatorname{sh} v$$

эрмитовая матрица частичного поляризатора. Здесь $\boldsymbol{\sigma}$ - вектор, составленный из матриц Паули, σ_0 - единичная матрица, \mathbf{u} и \mathbf{v} - единичные действительные векторы, u и v - действительные числа.

Известно, что векторы Джонса собственных поляризаций матриц \mathbf{U} и \mathbf{V} образуют ортогональный базис, т.е. собственные векторы Стокса антипараллельны $\mathbf{s}_\pm = \pm \mathbf{u}$ и $\mathbf{s}_\pm = \pm \mathbf{v}$, соответственно. Траектории изменения нормированного вектора Стокса света на сфере Пуанкаре при прохождении поляризатора (далее слово «частичного» будем для краткости опускать) представляют собой «меридианы», соединяющие «полюса» - точки с собственной поляризацией (рис. 1а), а при прохождении фазовой пластинки - «параллели» (рис. 1б) [2]. Представляет интерес установить связь собственных поляризаций матрицы составной оптической системы с поляризациями унитарной и эрмитовой составляющих, что и является предметом настоящей работы.

Осуществляя перемножение матриц \mathbf{U} и \mathbf{V} , получим результирующую матрицу в следующем виде

$$\mathbf{M}=\sigma_0 [c_u c_v + i s_u s_v (\mathbf{u}, \mathbf{v})] + (c_u s_v \mathbf{v} + i s_u c_v \mathbf{u} - s_u s_v [\mathbf{u}, \mathbf{v}], \boldsymbol{\sigma}),$$

где $c_u = \cos u$, $s_u = \sin u$, $c_v = \operatorname{ch} v$, $s_v = \operatorname{sh} v$. Для вывода последнего равенства использованы правила перемножения матриц Паули $\sigma_\alpha \sigma_\beta = \delta_{\alpha\beta} \sigma_0 + i e_{\alpha\beta\gamma} \sigma_\gamma$ и $\sigma_\alpha \sigma_\beta = \sigma_\beta \sigma_\alpha$, где $\delta_{\alpha\beta}$ - символ Кронекера, $e_{\alpha\beta\gamma}$ - единичный антисимметричный тензор третьего ранга.

Для собственных значений имеем: $\lambda_\pm = \exp(\pm i\delta) \equiv \cos \delta \pm i \sin \delta$, где $\cos \delta = c_u c_v + i s_u s_v (\mathbf{u}, \mathbf{v})$, $\sin \delta = (1 - \cos^2 \delta)^{1/2}$. Как показано в [3], собственные поляризации в общем случае могут быть эллиптическими и неортогональными.

Рассмотрим условия совпадения собственных значений и собственных векторов. Необходимым и достаточным условием такой ситуации является условие $\delta = 0$, откуда следует $c_u c_v = 1$, а также $(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = 0$, т.е. собственные векторы Стокса поляризатора и фазовой пластинки должны быть взаимно перпендикулярны. Выражение для единственного собственного вектора будет следующим [3]

$$\mathbf{s} = s_u \mathbf{v} + c_u [\mathbf{u}, \mathbf{v}],$$

где использовано равенство $s_u = s_v / c_v$, вытекающее из условия $c_u c_v = 1$.

Траектории изменения нормированного вектора Стокса на сфере Пуанкаре при прохождении света через такую вырожденную структуру представляют семейство окружностей, имеющих общую касательную в точке с собственной поляризацией (рис. 1в, сфера Пуанкаре для удобства повернута соответствующим образом). Данная ситуация эквивалентна среде с сингулярной осью имеющей произвольную, в общем случае эллиптическую, поляризацию.

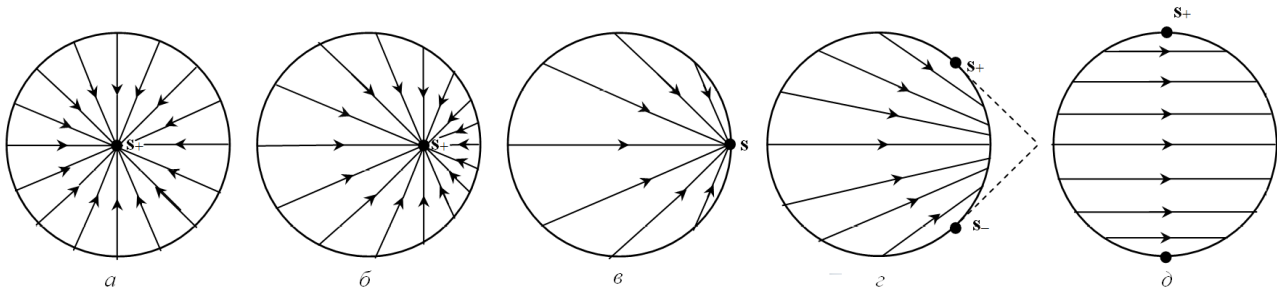


Рисунок 1 - Траектории изменения нормированного вектора Стокса на сфере Пуанкаре при прохождении волны через комбинацию фазовой пластинки и частичного поляризатора: а) только частичный поляризатор, б) неортогональный дихроизм, в) вырожденный случай, г) неортогональное двупреломление, д) только фазовая пластинка.

Посмотрим, как изменяются собственные значения и векторы в окрестности точки вырождения при изменении параметров u и v при сохранении условия $(\mathbf{u}, \mathbf{v})=0$, т.е. перпендикулярности собственных векторов Стокса фазовой пластинки и поляризатора.

1) Случай неортогонального двупреломления при $c_u c_v < 1$, δ - действительное число и волны с собственной поляризацией имеют разные фазы, но одинаковое поглощение. Вычисление собственных поляризаций согласно [3] дает

$$\mathbf{s}_{\pm} = (s_u s_v \mathbf{v} \pm s \mathbf{u} + c_u s_v [\mathbf{u}, \mathbf{v}]) / s_u c_v$$

здесь $s = \sin \delta$.

Угол ψ между собственными векторами определяется выражением $\sin \psi / 2 = s / s_u c_v$. Траектории изменения нормированного вектора Стокса на сфере Пуанкаре в результате действия всей системы имеют вид замкнутых окружностей (рис. 1г). Эти окружности получаются путем сечения сферы Пуанкаре семейством плоскостей, проходящих через одну ось, находящуюся вне сферы.

2) Случай неортогонального дихроизма при $c_u c_v > 1$, δ - чисто мнимая величина, волны с собственной поляризацией имеют различное поглощение, но одинаковые фазы. Вычисление собственных поляризаций дает

$$\mathbf{s}_{\pm} = \mathbf{v} (s_u^2 c_v \pm s'' c_u) / s_v + [\mathbf{u}, \mathbf{v}] (s_u c_u c_v \mp s'' s_u) / s_v$$

здесь $s'' = \operatorname{sh} \delta$.

Собственные векторы \mathbf{s}_{\pm} ориентированы в плоскости перпендикулярной \mathbf{u} , причем для угла между собственными векторами имеем $\sin \psi / 2 = s'' / s_v$. Траектории изменения нормированного вектора Стокса на сфере Пуанкаре имеют вид дуг окружностей, соединяющих точки, соответствующие собственным поляризациям (рис. 1б). Эти окружности

получаются путем сечения сферы Пуанкаре семейством плоскостей, проходящих через одну ось, пересекающую сферу и сдвинутую относительно ее центра.

Можно показать, что угол ψ между собственными векторами и собственные значения λ_{\pm} испытывают «корневые» зависимости при изменении сдвига фаз u при фиксированном значении v . Заметим, что разворот собственных векторов в области неортогонального двупреломления происходит в плоскости перпендикулярной по отношению к случаю неортогонального дихроизма (см. рис.1б и з).

Если собственные векторы Стокса поляризатора и фазовой пластинки составляют угол θ отличный от $\pi/2$, то для угла ψ между собственными векторами всей структуры имеет место следующее выражение

$$\sin \psi/2 = \{2/[1+(1+a)^{1/2}]\}^{1/2},$$

$$\text{где } a = (2s_u s_v \sin\theta)^2 / [(1 - c_u^2 c_v^2 + s_u^2 s_v^2 \cos^2\theta)^2 + (2c_u c_v s_u s_v \cos\theta)^2].$$

Минимальное значение угла ψ , характеризующего степень близости собственных векторов, достигается при $\theta = \pi/2$, т.е. при строгой перпендикулярности векторов $\mathbf{u} \perp \mathbf{v}$.

Таким образом, в общем случае собственные поляризации всегда не ортогональны друг другу, за исключением тривиального случая, когда $\mathbf{u} \parallel \mathbf{v}$, т.е. собственные поляризации поляризатора и пластинки совпадают. Картина изменения нормированного вектора Стокса имеет вид спиралей, в фокусах которых расположены точки с собственной поляризацией.

Заметим, что путем преобразования базиса поляризаций (или поворотом сферы Пуанкаре) всегда можно ориентировать \mathbf{u} и \mathbf{v} в экваториальной плоскости, и с математической точки зрения ситуация аналогична частному случаю комбинации линейной фазосдвигающей пластинки и линейного частичного поляризатора. Рассмотренный выше случай строгой перпендикулярности векторов \mathbf{u} и \mathbf{v} соответствует пластинке и поляризатору, повернутым относительно друг друга на угол $\pi/4$ в лабораторной системе координат. Если \mathbf{u} - направлен к полюсу сферы Пуанкаре, а \mathbf{v} - в экваториальной плоскости, то имеем комбинацию циркулярной фазовой пластинки и частичного линейного поляризатора. Если \mathbf{u} и \mathbf{v} поменять местами, т.е. \mathbf{v} направлен к полюсу, а \mathbf{u} - на экваторе, имеем комбинацию циркулярного частичного поляризатора и линейной фазовой пластинки.

Полученные результаты показывают, что в общем случае произвольной ориентации фазосдвигающей пластинки и частичного поляризатора собственные поляризации их комбинации не ортогональны друг другу. Чем сильнее различаются собственные поляризации эрмитовой и унитарной составляющей, тем ближе собственные векторы всей структуры. Вырожденная структура реализуется при строгой перпендикулярности собственных векторов Стокса и определенных фазовых сдвигах составляющих компонент.

Список литературы:

- [1] Гантмахер Ф. Р. Теория матриц. Наука, М. (1967). 576 с.
- [2] Шерклиф У. Поляризованный свет. Мир, М. (1965). 264 с.
- [3] Меркулов В.С. Оптика и спектроскопия 120, 1009 (2016).

ПОРОГОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КРИСТАЛЛАХ LiNbO₃:ZnO

¹Палатников М.Н.* , ¹Макарова О.В., ²Кадетова А.В., ¹Сидоров Н.В., ³Панасюк С.Л.,
⁴Иванова Е.В.

¹ ИХТРЭМС КНЦ РАН, 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманской обл., ул. Ферсмана, 26а

²ПетрГУ, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, ул. Университетская, 10а

³С-ПБГТИ(ТУ), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр.2

⁴ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 26

**palat_mn@chemy.kolasc.net.ru*

Поиск стойких к оптическому повреждению материалов отражен, в частности, в публикациях, посвященных исследованиям кристаллов LiNbO₃:ZnO [1-3]. Влияние легирующего элемента на свойства кристаллов LiNbO₃:ZnO носит скачкообразный характер [1,3], что определяется термином концентрационный порог (КП). КП в кристаллах LiNbO₃:ZnO больше одного [3]. В работах [4] при исследовании условий кристаллизации кристаллов LiNbO₃:ZnO было уточнено значение основного КП (~ 5.2 мол. % ZnO в кристалле), а при концентрации ~ 4.0 мол. % ZnO в кристалле обнаружен еще один КП, где свойства системы расплав-кристалл меняются не так существенно. Еще один концентрационный порог при существенно меньших концентрациях ZnO был обнаружен при исследовании спектров КРС кристаллов LiNbO₃:ZnO с концентрацией легирующей добавки < 1.6 мол.% ZnO в кристалле. При этом обнаружена область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен порядок чередования основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси, а кислородные октаэдры близки к идеальным октаэдрам кристалла LiNbO₃стех. Концентрационные зависимости ширины многих линий в спектре кристаллов LiNbO₃:ZnO имеют минимум в области концентрации ~ 0.07÷1.12 мол.% в кристалле, а затем в области концентраций ~ > 1.12 мол. % ZnO – ширины многих линий спектра КРС возрастают. Это свидетельствует о высокой степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов LiNbO₃:ZnO при концентрациях ~ 0.07÷1.0-1.12 мол. % ZnO и структурной перестройке, то есть КП, расположенном в области концентраций ~ 1.12 - 1.17 мол. % ZnO. Прохождение порога сопровождается разупорядочением структуры и, соответственно, увеличением ширины линий спектра КРС при концентрациях ~ 1.17 < ZnO < 1.6 мол. %.

В работе методами оптической спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), катодolumинесценции (КЛ), полнопрофильного анализа рентгенограмм исследованы структурные, оптические характеристики и радиационная стойкость кристаллов LiNbO₃:ZnO ([ZnO] ~ 0.07 – 5.9 мол. % ZnO в кристалле). Показана взаимосвязь аномалий концентрационных зависимостей структурных, оптических характеристик и радиационной стойкости с пороговыми эффектами в кристаллах LiNbO₃:ZnO.

Рентгенограммы исследованных образцов соответствовали рентгенограмме LiNbO₃ с пространственной группой симметрии R3c. В таблице 1 представлены зависимости периодов элементарной ячейки от концентрации ZnO в расплаве и кристалле. Из анализа данных табл. 1 видно, что по достижении концентрации ZnO в кристалле до ~ 5.2 мол. % оба периода элементарной ячейки образцов LiNbO₃:ZnO резко уменьшаются. При дальнейшем росте

концентрации периодов до значений, соответствующих концентрации примеси в кристалле ~ 5.2 мол. % ZnO, табл. 1.

Таблица 1 Периоды и объем элементарной ячейки кристаллов LiNbO₃:ZnO, концентрации ZnO в расплаве и кристалле

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8
a, Å	5.151(0)	5.151(4)	5.151(5)	5.150(4)	5.150(0)	5.148(7)	5.147(9)	5.150(3)
c, Å	13.863(3)	13.864(9)	13.864(4)	13.862(0)	13.860(0)	13.855(1)	13.854(7)	13.861(4)
Ср, мол %	4.03	5.38	6.12	6.67	6.76	6.88	6.99	7.8
Скр, мол %	3.43	3.95	4.54	5.07	5.19	4.68	4.76	5.19

Таким образом, прохождение основного концентрационного порога сопровождается существенными аномалиями структурных характеристик. То есть основной КП (~ 5.2 мол. % ZnO) отчетливо проявляется на концентрационных зависимостях как физико-химических [4], так и структурных характеристик, табл. 1. В то же время, концентрационный порог вблизи ~ 4.0 мол. % ZnO в кристалле слабо заметен на концентрационных зависимостях физико-химических свойств [4] и не проявляется на зависимостях структурных характеристик. Тем не менее, он отчетливо наблюдается при исследовании КЛ кристаллов LiNbO₃:ZnO, рис. 1.

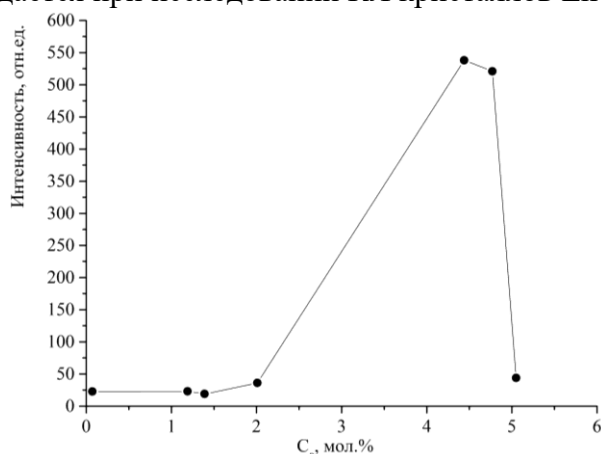


Рисунок 1 Зависимость интенсивности катодолюминесценции кристаллов LiNbO₃:ZnO от концентрации ZnO в кристалле.

Интенсивность КЛ кристаллов LiNbO₃:ZnO с малыми концентрациями примеси в десятки раз меньше, чем интенсивность КЛ кристаллов с концентрацией примеси ~ ≥ 4 мол. % ZnO в кристалле, а на концентрационных зависимостях интенсивности КЛ в области концентрационного порога при ~ 4.0 мол. % ZnO в кристалле наблюдается заметная аномалия, рис. 1.

Ранее в работе [5] показано, что процессы перестройки структуры в кристаллах LiNbO₃:ZnO, обуславливающие повышение оптической и радиационной стойкости кристаллов при легировании тесно взаимосвязаны. Кроме того, установлено, что изменение оптического пропускания кристаллов LiNbO₃:ZnO при β- и γ-облучении существенно и немонотонно зависит от концентрации легирующей добавки [5]. При этом, уменьшение оптического пропускания при облучении ионизирующим излучением (ИИ) происходит в

широкой области длин волн $\sim 350-700$ нм с максимальным изменением вблизи ~ 400 нм. При исследовании оптических характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ после β - и γ -облучения обнаружены заметные концентрационные аномалии оптических свойств, соответствующие различным концентрационным порогам. Так, пороговый эффект в области низких концентраций ($\sim 1.12 - 1.17$ мол. % ZnO в кристалле) радикально изменяет дозу насыщения радиационной окраски (ДНРО – доза, при которой перестает увеличиваться поглощение кристалла под воздействием ИИ) в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$. Так, для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ с концентраций примеси ~ 1.17 мол.% ZnO в кристалле ДНРО почти на два порядка больше, чем для «допорогового» кристалла с концентраций примеси ~ 0.07 мол.% ZnO . Концентрационные аномалии радиационных эффектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ четко обнаруживают как пороговый эффект в области низких концентраций ($\sim 1.12 - 1.17$ мол. % ZnO в кристалле), так и основной КП ~ 5.2 мол. % ZnO в кристалле. При этом, резкие аномалии наблюдаются как на зависимости ДНРО, так и на зависимости уменьшения пропускания ΔT облученных ИИ (β - и γ -излучение) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ от концентрации ZnO в кристалле, рис. 2.

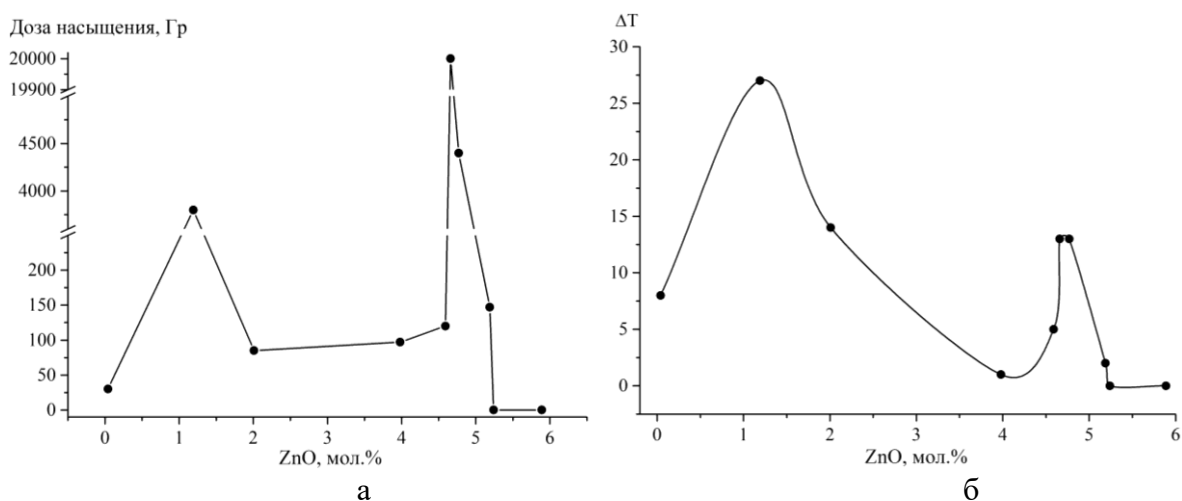


Рисунок 2 Зависимость дозы насыщения радиационной окраски (а) и уменьшения пропускания ΔT (б) облученных β - и γ - излучением кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ от концентрации ZnO в кристалле.

Таким образом, методами рентгеноструктурного анализа рентгенограмм, оптической спектроскопии и катодоллюминесценции установлена тесная взаимосвязь аномалий концентрационных зависимостей структурных, оптических характеристик и радиационной стойкости с пороговыми эффектами в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$.

Список литературы

- [1] Н.В.Сидоров, Т.Р.Волк, Б.Н.Маврин, В.Т.Калинников. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. Наука, М. (2003). 255 с.
- [2] U. Schlarb, M. Woehlecke, B. Gather, A. Reichert, K. Betzler, T. Volk, and N. Rubinina. *Optical Materials* 4, 791 (1995).
- [3] Т.С. Черная, Т.Р.Волк, И.А. Верин, В.И.Симонов. *Кристаллография* 53, 612(2008).
- [4] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, O.V. Makarova, L.A. Aleshina,, A.V. Kadetova. *J. of Amer. Cer. soc.*100, 3703 (2017).
- [5] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, С.Л. Панасюк, Е.Р. Куркамгулова, И.В. Юдин. *Неорганические материалы* 54, 59 (2018).

МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ GaSb/Si(001): ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЗАРОЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ

Петрушков М.О.*, Лошкарев И.Д., Василенко А.П., Гутаковский А.К.,
Емельянов Е.А., Путьято М.А., Преображенский В.В.

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия

* *maikdi@isp.nsc.ru*

В последнее время уделяется большое внимание созданию различных оптоэлектронных приборов ИК диапазона на основе $A^{III}Sb$, таких как лазеры, светодиоды, фотодиоды и др. Структуры для устройств на основе $A^{III}Sb$ обычно выращивают на подложках GaSb, которые являются дорогими и хрупкими. В этой связи разработка технологии получения тонких высококачественных слоев GaSb на дешевых и прочных подложках Si, так называемых альтернативных подложек, является актуальной задачей. Применение альтернативных подложек GaSb/Si позволит значительно снизить стоимость оптоэлектронных приборов на основе $A^{III}Sb$ и обеспечить им широкий круг применений.

Из-за различия постоянных решеток и коэффициентов термического расширения кремния с материалами $A^{III}Sb$ в выращиваемых эпитаксиальных пленках возникают механические напряжения, которые релаксируют путем образования дислокаций. В идеальном случае при релаксации напряжений дислокации несоответствия (ДН) формируются исключительно в границе раздела пленка-подложка, а пронизывающие дислокации (ПД) практически отсутствуют. Однако в ходе пластической релаксации пленок образуются в основном подвижные 60° ДН, что влечет за собой появление в пленке большой плотности ПД. Сетка ДН в гетероструктуре GaSb/Si начинает формироваться при росте первых монослоев, поэтому от выбора условий проведения этого процесса зависит преимущественный тип вводимых дислокаций. В работе обсуждается влияние состава и условий формирования переходных слоев между подложкой Si(001), отклоненной на 6° к плоскости (111), и эпитаксиальными слоями GaSb на их кристаллические свойства и морфологию поверхности.

Зарождение GaSb инициировалось методом атомно-слоевой эпитаксии как непосредственно на поверхности Si, так и на поверхности Si, терминированной атомами As. В зависимости от условий осаждения As, согласно данным [1], атомы As либо замещают верхний слой атомов Si, либо осаждаются на него. Таким образом, связь As-As в димерах оказывается расположенной либо параллельно ($As_{||}$), либо перпендикулярно (As_{\perp}) краям террас. Выбор условий осаждения As позволил сформировать пленки GaSb с ориентациями (00-1) и (001) - образцы S2 и S3, соответственно. Также были выращены пленки GaSb с использованием слоев GaP и AlSb с различными ориентациями. Согласно данным из работы [2], ориентация пленки GaP зависит от того, какой слой первым осаждается на поверхность Si. Если на поверхности подложки Si первым был сформирован слой атомов галлия, то будет расти пленка с ориентацией (001). В противном случае вырастет пленка GaP (00-1). Использование слоев GaP различной ориентацией позволило получить пленки GaSb с ориентациями (00-1) и (001) - образцы S6 и S7. По аналогии со слоем GaP мы попытались задать ориентацию пленки через слой AlSb, формируя на подложке первым либо слой атомов Sb (образец S1), либо слой атомов Al при температуре 200 и 400°C (образцы S4 и S5). Но, как оказалось, в обоих случаях слой AlSb имели ориентацию (00-1), согласно данным ДБЭО. После слоя зарождения методом МЛЭ при $T_s = 400^\circ C$ выращивался основной слой GaSb, толщиной 500 нм. После роста образцы подвергались процедуре циклического отжига. В

процессе одного цикла отжига температура менялась от 250°C до 520°C. Всего было проведено по 5 циклов для каждого образца.

Полученные образцы были исследованы методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеновской дифрактометрии (РД) и высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). В таблице 1 представлены результаты измерений образцов с различными слоями зарождения: среднеквадратичная шероховатость поверхности (S_q), ПШПВ рентгеновских кривых качания до и после отжига (W и W_a , соответственно), углы поворота решетки пленки (α), расчетная доля краевых ДН (Δ).

Таблица 1. Результаты измерений образцов.

Номер образца	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Слой зарождения	AlSb	As \perp	As \parallel	AlSb	AlSb	GaP	GaP
Ориентация пленки GaSb	(00-1)	(00-1)	(001)	(00-1)	(00-1)	(00-1)	(001)
S_q , нм	8,2	1,15	2,39	1,95	3,07	1,39	3,26
W , угл.сек.	1635	938	1464	1741	1494	1155	957
W_a , угл.сек.	962	670	885	865	884	630	684
α , угл.сек.	+2170	-246	+1687	+443	+1834	+809	+2302
Δ , %	99,26	92,49	97,91	94,44	98,32	95,46	99,62

Сравнивая значения среднеквадратичной шероховатости (S_q) пленок GaSb с разной ориентацией: S2 с S3, выращенных с использованием As, и S6 с S7, выращенных с использованием GaP, видно, что меньшая шероховатость поверхности наблюдается у пленок GaSb с ориентацией (00-1).

Из таблицы 1 видно, что структурное качество пленок существенно различается. Значения ПШПВ рентгеновских кривых качания в рефлексе (004) от неотожженных пленок лежат в диапазоне 938'' - 1741''. Ориентация пленки существенно не влияет на значение ПШПВ. После циклического отжига структурное качество заметно улучшается: ПШПВ от 630'' до 962''. Угол поворота решетки пленки после отжига практически не меняется.

Известно, что в результате пластической релаксации напряжений несоответствия кристаллическая решетка пленки может поворачиваться вокруг направления ступеней $\langle 110 \rangle$ на отклоненной подложке Si(001). Методом рентгеновской дифрактометрии (РД) по методике [3] определялся угол поворота кристаллической решетки пленки относительно подложки. Поворот сформирован сеткой ДН и его величина зависит от соотношения плотностей дислокационных семейств [4], сформировавшихся вблизи границы раздела пленка-подложка. Таким образом, зная величину разворота, степень релаксации (в исследуемых образцах 100%), упругие постоянные и несоответствие параметров кристаллических решеток, были определены плотности семейств ДН для каждого образца.

Пара 60°ДН с противоположными винтовыми проекциями вектора Бюргерса могут образовать одну краевую энергетически более выгодную 90° ДН (дислокацию Ломера). При отжиге вероятность данного процесса увеличивается. Методика определения доли краевых ДН (в таблице 1, Δ) основана на предположении, что все парные 60°ДН образовали 90° ДН, либо находятся на расстоянии нескольких межатомных расстояний, что эквивалентно краевой ДН. Идеальная полная релаксация посредством исключительно таких дислокаций в системе GaSb/Si привела бы к развороту +2440'' при расстоянии между дислокациями 37,2А. Из

таблицы видно, что к этим расчетным значениям наиболее близка величина поворота для образца S7, в котором доля краевых ДН наибольшая (99,62%).

Поскольку краевые дислокации наиболее эффективно снимают несоответствие, при этом внося минимальные искажения в объем растущей пленки, доля снятого ими несоответствия представляется одной из ключевых характеристик завершеного процесса релаксации. На рисунке 1 представлено ВРЭМ изображение поперечного среза неотожженного образца S7 вблизи границы раздела GaSb-Si. Тонкими стрелками указаны экстраплоскости 60° ДН, которые в процессе отжига образуют краевые дислокации Ломера, что согласуется с данными анализа плотности ДН и величины разворота пленки. В соответствии с данными РД и ВРЭМ, наилучшее кристаллическое качество имеет пленка GaSb/Si, выращенная с использованием переходного слоя GaP(001).

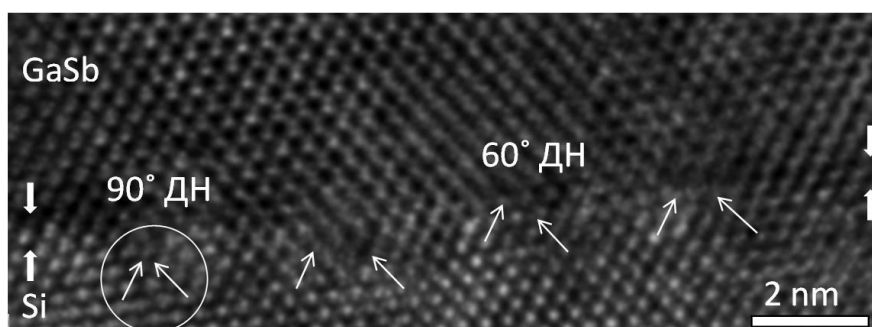


Рисунок 1. ВРЭМ изображения поперечного среза неотожженного образца, выращенного через слой GaP(001). Тонкие стрелки, лежащие вдоль плоскостей (111) и (11-1), указывают окончание экстраплоскостей, толстыми стрелками показано положение границы раздела GaSb-Si.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (16-32-60087, 18-32-00125) и СП-749.2016.1.

- [1] R.D. Bringans, D.K. Biegelsen, L.E. Swartz. Phys. Rev. B 44, 3054 (1991).
- [2] М.А. Пулято, Б.Р. Семягин, Е.А. Емельянов, Д.Ф. Феклин, А.П. Василенко, В.В. Преображенский. Изв. ВУЗов. Физика 53, 293 (2010)
- [3] А.В. Колесников, А.С. Ильин, Е.М. Труханов, А.П. Василенко, И.Д. Лошкарев, А.С. Дерябин. Изв. РАН, серия физическая 75, 652 (2011)
- [4] И.Д. Лошкарев, А.П. Василенко, Е.М. Труханов, А.В. Колесников, М.А. Пулято, М.Ю. Есин, М.О. Петрушков. ПЖТФ 43, 64 (2017).

ПРИМЕНИМОСТЬ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ АНОМАЛЬНО СИЛЬНОГО КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ШТАРКОВСКОЙ СТРУКТУРЫ МУЛЬТИПЛЕТОВ ИОНА Tm^{3+}

¹Фомичёва Л.А.*, ²Корниенко А.А., ²Дунина Е.Б., ²Григорьева М.В.

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 РБ, Минск, ул. П. Бровки, 6

² Витебский государственный технологический университет, 210035 РБ, Витебск, Московский пр., 72

**Fomicheva_L_A@mail.ru*

Существенное влияние на спектроскопические характеристики лантаноидов оказывают возбужденные конфигурации. Важную роль играют конфигурации противоположной четности и эффекты ковалентности, которые дают значительный вклад в интенсивности f-f переходов. В связи с этим, в данной работе анализируется влияние возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$ и конфигураций с переносом заряда на штарковскую структуру мультиплетов иона Tm^{3+} в различных кристаллических системах.

Ионы Tm^{3+} имеют незаполненную 4f-оболочку, состояния которой распределены по тринадцати мультиплетам. Характер расщепления мультиплетов и количество компонент зависит от симметрии поля.

Для кристаллических систем $YAl_3(BO_3)_4:Tm^{3+}$ [1], $YVO_4:Tm^{3+}$, $GdVO_4:Tm^{3+}$ и $LuVO_4:Tm^{3+}$ [2], а также для эльпасолитов $Cs_2NaYCl_6:Tm^{3+}$, Rb_2NaTmF_6 и Cs_2NaTmF_6 [3] был выполнен расчет в приближении слабого конфигурационного взаимодействия:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^k \quad (1)$$

О качестве описания судят по значению среднеквадратичного отклонения теоретических результатов от экспериментальных данных:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [S_{\text{exp}}(i) - S_{\text{calc}}(i)]^2}{N - N_p}}, \quad (2)$$

где N – количество экспериментальных значений, N_p – число подгоночных параметров.

Результаты расчетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия приведены в таблице 1.

Таблица 1. Среднеквадратичное отклонение теоретических результатов, полученных в приближении слабого конфигурационного взаимодействия (1) и в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (3)

	σ (1)	σ (3)	улучшение описания в %
$YAl_3(BO_3)_4:Tm^{3+}$	16.4	11.7	29
$GdVO_4:Tm^{3+}$	16.9	11.7	31
$LuVO_4:Tm^{3+}$	22.9	14.7	36

$\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$	19.4	15.0	23
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tm}^{3+}$	46.2	13.3	48
$\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$	17.6	6.1	65
$\text{Cs}_2\text{NaTmF}_6$	17.2	11.5	33

Для улучшения согласии теоретических расчетов с экспериментальными данными был использован модифицированный гамильтониан, полученный в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [1,4]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \right. \\ \left. + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k \quad (3)$$

Здесь Δ_d и Δ_{ci} – энергии возбужденной конфигурации противоположной четности типа $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда соответственно; $\tilde{G}_q^k(d)$, $\tilde{G}_q^k(c)$ – параметры, задающие величину вкладов соответствующих возбужденных конфигураций.

Величину вкладов возбужденной конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$ в \tilde{G}_q^k можно оценить по формуле [5]:

$$\tilde{G}_q^k(d) = -\frac{2k+1}{2\langle f \| C^k \| f \rangle} \sum_{p',p''} \sum_{t',t''} (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix} \langle f \| C^{p'} \| d \rangle \langle d \| C^{p''} \| f \rangle \frac{B_{t'}^{p'}(d)}{\Delta_d} \frac{B_{t''}^{p''}(d)}{\Delta_d} \quad (4)$$

где $\langle f \| C^k \| f \rangle$, $\langle f \| C^p \| d \rangle$ – приведенные матричные элементы сферических тензоров, $\begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix}$, $\begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix}$ – 3j и 6j коэффициенты векторного сложения углового момента, $B_{t'}^{p'}(d)$, $B_{t''}^{p''}(d)$ – параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Величина вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [5]:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b) \quad (5)$$

Здесь суммирование осуществляется по лигандам ближайшего окружения; Θ_b , Φ_b – сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b .

Для расчета параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [5]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{J}^2(b) \approx \frac{5}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 + 3\gamma_{\pi f}^2] \\ \tilde{J}^4(b) \approx \frac{3}{14} [3\gamma_{\sigma f}^2 + \gamma_{\pi f}^2] \\ \tilde{J}^6(b) \approx \frac{13}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 - 3\gamma_{\pi f}^2] \end{array} \right. , \quad (6)$$

где γ_{if} ($i = \sigma, \pi$) – параметры ковалентности, соответствующие перескоку электрона из i -оболочки лиганда в f -оболочку лантаноида.

Обычно определяющий вклад в параметры \tilde{G}_q^k дают конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда. Но поскольку эльпасолиты обладает кубической симметрией, то слагаемое $\left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d)$, соответствующее конфигурации противоположной четности, равно нулю и в этом случае необходимо учитывать только вклад от процессов с переносом заряда.

В результате применения гамильтониана (3) для описания штарковских уровней рассматриваемых кристаллических систем, было заметно улучшено согласие экспериментальных и теоретических данных (таблица 1).

На основе экспериментальных данных по штарковской структуре были определены параметры ковалентности (таблица 2)

Таблица 2. Параметры ковалентности

	$\gamma_{\sigma f}$	$\gamma_{\pi f}$
$YAl_3(BO_3)_4:Tm^{3+}$.	-0.0295	0.0201
$GdVO_4:Tm^{3+}$.	-0.0119	0.0137
$LuVO_4:Tm^{3+}$	-0.0115	0.0159
$YVO_4:Tm^{3+}$	-0.0092	0.0114
$Cs_2NaYCl_6:Tm^{3+}$	-0.0267	0.0136
Rb_2NaTmF_6	-0.0207	0.0108
Cs_2NaTmF_6	-0.0203	0.0131

Выполненные расчеты позволяют утверждать, что предложенная теория кристаллического поля может быть успешно применена для описания штарковской структуры кристаллических систем, активированных ином Tm^{3+} , поскольку наблюдается заметное уменьшение среднеквадратичного отклонения теоретических данных от экспериментальных. Кроме того, хорошее согласие определенных при таком описании параметров ковалентности с параметрами ковалентности, полученными с помощью микроскопических моделей [6], также свидетельствует в пользу применяемой теории.

- [1] А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина, Л.А. Фомичева. Оптика и спектроскопия 116, 739 (2014)
- [2] Л.А. Фомичева, Е.В. Павлова, А.А. Корниенко. Весці БДПУ 4(82), 18 (2014)
- [3] Л.А. Фомичева, А.А. Корниенко, Е.Б. Дунина. ЖПС 77, 173 (2010)
- [4] E.V. Dunina, A.A. Kornienko, L.A. Fomicheva. Cent. Eur. J. Phys. 6, 407 (2008)
- [5] А.А. Корниенко. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. ВГУ, Витебск. (2003) 128с
- [6]. D.J. Newman, M.M. Curtis. J. Phys. Chem. Solids 30, 2731 (1969)

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИН МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ПРОТОНАМИ И ОБРАБОТАННЫХ В ПЛАЗМЕ ВОДОРОДА

Францкевич Н.В., Францкевич А.В.*, Шеденков С.И.

Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости 65, 220063, Минск, Беларусь,

**a.frantskevich@rambler.ru*

Главная тема данной работы – исследование методом оптической микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, возможного дефектообразования, на поверхности пластин монокристаллического кремния, происходящего в результате комбинированного воздействия имплантации протонов и последующей обработке в плазме водорода. Проведенные исследования показали, что обработка в плазме водорода при температурах 200 и 300 °С, приводит к образованию значительного количества поверхностных дефектов, с плотностью распределения и структурой зависящих от дозы пред имплантированных протонов. В то же время, при температурах плазменной обработки 150 °С, согласно данным оптической микроскопии и комбинационного рассеяния, дефектов на поверхности пластин не наблюдается. Данные комбинационного рассеяния показывают, что в зависимости от температуры плазменной обработки, в дефектах наблюдаются напряжения сжатия или растяжения, или отсутствие таковых.

Введение

Возможность образования протяженных дефектов в решетке кремния в присутствии водорода с концентрацией 5-10 атомных процентов [1], применяется при создании структур кремний на изоляторе по технологии Smart-Cut и методу предложенному в [2], а так же для очистки объема кремния от примесей. Для достижения данной концентрации водорода на глубине используется ионная имплантация протонов, с дозами порядка $(4-6) \times 10^{16}$ ат./см². Поэтому, с точки зрения удешевления данных технологий, интерес представляет возможность управляемой трансформации дефектного слоя, путем предварительной имплантации водорода или гелия дозами менее 1×10^{16} ат./см². В дальнейшем, развитие слоя происходит в результате геттерирования на нем водорода, вводимого из плазмы, и последующих отжигов, при определенных температурах и соответствующей длительности. Главная цель данной работы – представление экспериментальных данных подтверждающих возможность сохранения бездефектной поверхности кремния, после ионной имплантации и плазменной обработки.

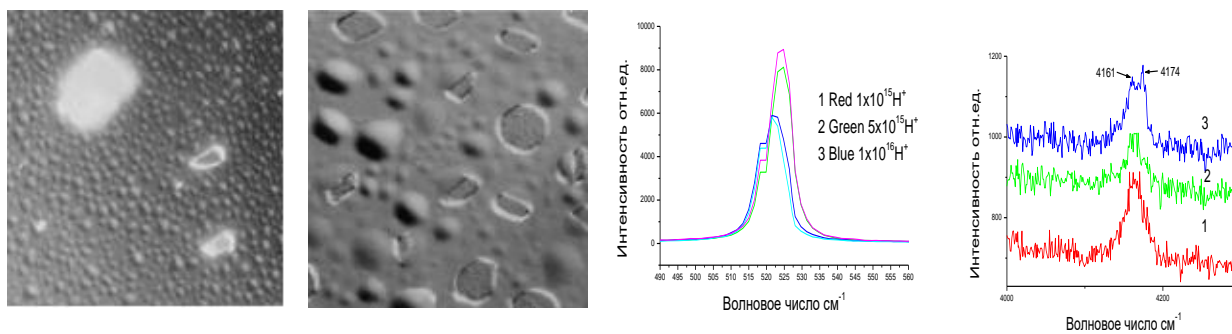
Эксперимент

Стандартные пластины Cz кремния n-типа 4.5 Ω·см имплантировались ионами водорода при комнатной температуре с энергией 100 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ат./см². R_p имплантированных ионов составляет 0,9 мкм. После этого, водород вводился в кремний из DC плазмы при 150, 200 и 300 °С. Энергия ионов во время плазменной обработки составляла 2 кэВ, длительность обработки 30 минут при плотности тока 3 мкА/см². Обработка образцов для каждой из температур, проводилась одновременно для всех образцов имплантированных разными дозами. Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимались при комнатной температуре на микроспектрометре с использованием Ar⁺ лазера с длиной волны 488 нм и выходной мощностью 20 мВт. Лазерное излучение фокусировалось на образце с использованием микроскопа (увеличением x100). Рассеянный сигнал анализировался с

использованием дифракционной решетки (1800 мм^{-1}) и охлаждаемой ПЗС матрицы. Изучение поверхности проводилось при помощи оптического микроскопа ($\times 100$).

Результат и дискусия

На рисунке 1 представлен образ поверхности полученный с помощью оптического микроскопа (а,б) и результаты КР (с,д), полученные от пластин кремния имплантированных водородом с энергией 100 кэВ, дозой $(0.1, 0.5, 1) \times 10^{16} \text{ ат}\backslash\text{см}^2$ и обработанных в плазме водорода при 300°C .



а) б) в) д)

Рисунок.1(а,б,с,д) Образ поверхности, полученный в оптическом микроскопе ($\times 100$) и данные КР для образцов кремния n-типа, 4.5 Ом , имплантированных водородом дозами $(0.1, 0.5(\text{а}) \text{ и } 1(\text{б})) \times 10^{16}$, и обработанных в плазме водорода при 300°C .

Как видно из представленных данных, при выбранных условиях обработки, на поверхности пластин происходит образование дефектов разного типа, и их тип зависит от дозы предварительно имплантированного водорода.

Снятие спектров комбинационного рассеяния проводилась в различных областях - на бездефектной поверхности и на дефектах. Проведенные исследования в бездефектных областях (рис 1 а,б), на полусферических вздутиях (рис 1б), а так же на не имплантированном, но обработанном в плазме водорода образце с бездефектной поверхностью, показали практически полное отсутствие изменения интенсивности сигнала КР, в областях спектра сопоставляемых положению водорода в решетке кремния или его дефектах (4161 см^{-1}). Гораздо более информативными оказались данные КР, представленные здесь, снятые в дефектных областях типа кратер.

Основную линию кремния можно разложить на две составляющих[3], обусловленных сигналом от бездефектного кремния (521 см^{-1}), и сигнала от дефектных областей с напряжениями сжатия (527 см^{-1}). Сигнал, сопоставляемый молекуле водорода в решетке кремния [4], так же можно разложить на две составляющих, обусловленных орто (4161 см) и пара (4174 см) состояниями водорода. Заметим, в газообразном водороде соотношение между орто\пара состояниями составляет $3\backslash 1$. В то же время из данных, представленных на рис.2 б спектр 3, соотношение между орто\пара состояниями составляет $1\backslash 1$, что вероятно обусловлено значительными напряжениями сжатия в решетке кремния.

Данные оптической микроскопии и комбинационного рассеяния, для образцы Si имплантированных и обработанных в плазме водорода при 200°C , представлены на рис. 2.

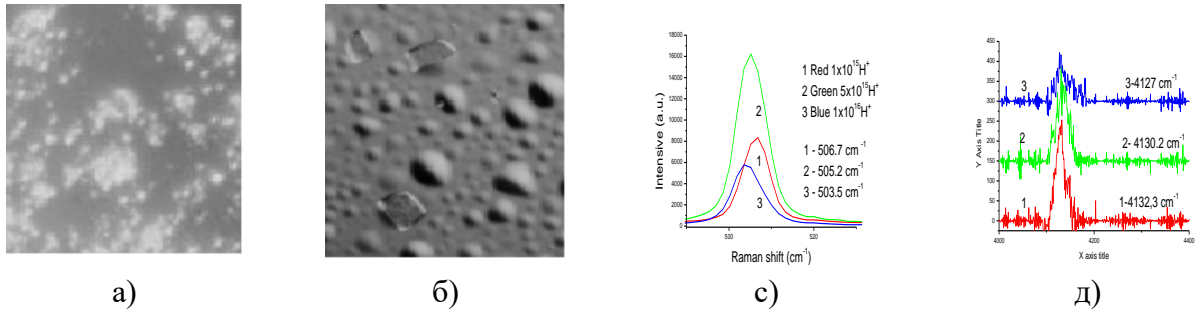


Рисунок 2. Образ поверхности, полученный в оптическом микроскопе (а,б) и данные комбинационного рассеяния (с,д), для образцов Si n type, 4.5 Ом, и имплантированных водородом дозами 0.5 (1), 1 (2) или 2×10^{16} (3) ат\см², и обработанных в плазме водорода при 200 °С

Как видно из представленных данных, так же как и для образцов обработанных в плазме водорода при 300 С, для Si обработанного в плазме при 200 С наблюдается зависимость типа образующихся поверхностных дефектов, от дозы пред имплантированного водорода. В тоже время, из данных комбинационного рассеяния, следует, что наблюдается растягивающие напряжения в решетке Si, что вероятно объясняется амортизацией поверхности кремния,

Результаты комбинационного рассеяния, для образцов Si имплантированных разными дозами протонов и обработанных в плазме водорода при 150 °С, представлены на рис. 3. Результаты микроскопии не приводятся, вследствие не информативности данных снимков из-за незначительного количества дефектов на поверхности.

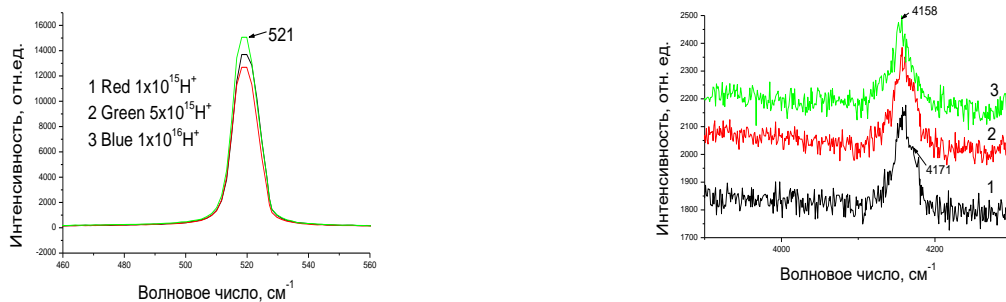


Рисунок 4 Результаты комбинационного рассеяния, для образцов Si n type, 4.5 Ом, имплантированных водородом дозами 0.1×10^{15} (1), 5×10^{15} (2) 1×10^{16} (3) ат\см², и обработанных в плазме водорода при 150 °С.

Как видно из представленных данных, максимальная интенсивность основной линии кремния имеет значение 521 см^{-1} , что может свидетельствовать об отсутствии дефектов. Данные микроскопии подтверждают этот результат, В то же время, наблюдается линия со значением максимальной интенсивности 4158 см^{-1} , сопоставляемая молекуле водорода в решетке кремния. В итоге имеем – результаты исследований свидетельствуют о накоплении водорода в решетке Si, но при этом значительных дефектов на поверхности пластин не наблюдается.

Заключение

Оптимальные температуры плазменной обработки, для введения водорода в кремний и модификации первичного дефектного слоя, созданного имплантацией протонов дозами меньше 1×10^{16} ат.\см² лежат в диапазоне ниже 150°C .

[1] Bernard Terreault, Phys. stat. sol. (a). 204. 2129. (2007).

[2] N. V. Frantskevich, A. V. Frantskevich, A. K. Fedotov, A. V. Mazanik. Solid State Phenomena. 156-158. 91. (2009).

[3] Ingrid De Wolf, Semicond. Sci. Technol. 11. 139. (1996).

[4] E. V. Lavrov, J. Weber, Phys. Rev. Lett. 89. 215501. (2002).

СВЕРХТВЕРДЫЕ И ТУГОПЛАВКИЕ МАТЕРИАЛЫ

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Cu-B-S

Желудкевич А.Л.*, Игнатенко О.В., Гончаров В.С.,
Коновалова А.В., Шелковая Т.В., Рыжиков Е.В.

Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр
Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь,

*zheludkevich27@gmail.com

Интенсивное развитие электроники и ее многочисленных ответвлений стимулирует поиск и детальное исследование новых перспективных материалов, обладающих совокупностью свойств, позволяющих, с одной стороны, значительно улучшить параметры существующих устройств, а с другой - создать элементы принципиально нового типа. В этой связи весьма привлекательными являются многокомпонентные полупроводниковые материалы, в состав которых входит три и более химических элементов, характеризующиеся большим разнообразием и шириной диапазона изменений электрофизических и оптических свойств по сравнению с элементарными и бинарными полупроводниками. Ацентричность структуры, значительные двулучепреломление и величина компонент тензора нелинейной оптической восприимчивости, прозрачность в широкой спектральной области, оптическая однородность, устойчивость к объемному и поверхностному повреждению в активных средах - все это обуславливает возможность применения таких материалов в квантовой электронике и нелинейной оптике (генерация гармоник, смешение частот и т.д.), а также в оптическом приборостроении и полупроводниковой технике. Сложный энергетический спектр электронов и анизотропия оптических свойств позволяют создавать на основе халькопиритных кристаллов фотодетекторы, когерентные и некогерентные источники поляризованного излучения.

В последнее время весьма привлекательными являются тройные халькогенидные соединения типа $A^I B^{III} C^{VI}_2$ (где A^I - Cu, Ag; B^{III} - Fe, Ga, В; C^{VI} - S, Se) со структурой халькопирита. Тройные полупроводниковые соединения класса $A^I B^{III} C^{VI}_2$ кристаллизуются в структуре типа халькопирита $CuFeS_2$ [1]. Кристаллическая структура халькопирита принадлежит к пространственной группе $D_{2d}^{12} (\bar{4}2m)$ и является сверхрешеткой структуры сфалерита ZnS (пространственная группа $T_d^2 (\bar{4}3m)$). Элементарную ячейку халькопирита можно рассматривать как усложненный вариант решетки сфалерита [2]. Как и в решетке сфалерита, катионы (по 2 атома элементов I и III группы периодической системы) образуют правильный тетраэдр, в центре которого находится анион (халькоген VI группы), соответственно, каждый анион тетраэдрически окружен четырьмя катионами, то есть в решетке халькопирита каждый атом имеет четырех, ближайших соседей и координационное число равно 4. Прimitивная ячейка халькопирита содержит 8 атомов, т. е. две формульных единицы. Химическая связь в полупроводниках $A^I B^{III} C^{VI}_2$ по своей природе является промежуточной между гомеоплярной (ковалентной) и гетероплярной (ионной) [3].

Не так давно появилось сообщение [4] о синтезе под высоким давлением (3GPa) и при высокой температуре (700–900°C) нового кристалла из семейства халькопирита ($CuFeS_2$) с химической формулой $CuBS_2$ (тиоборат меди). Особенностью данного соединения является наличие катионных тетраэдров BS_4 . Также авторами [4] с помощью спектров отражения в видимом и прилегающем к нему ультрафиолетовом диапазоне была определена оптическая

ширина запрещенной зоны $E_g = 3.61$ eV, что характеризует кристалл CuBS_2 как широкозонный кристалл семейств $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$.

В данной работе рассматривается способ получения CuBS_2 при воздействии высокого давления (до 5 ГПа) и температуры (до 1500 °С) из простых соединений.

Установка для синтеза соединения CuBS_2 при высоком давлении и температуре включает в себя гидравлический пресс ДО 137 А, аппарат высокого давления (АВД), силовой трансформатор для электрического нагрева реакционного объема камеры высокого давления и программатор синтеза «OPTRON». Синтез осуществлялся в АВД с твердосплавными матрицами типа «наковальня с лункой».

Внутри матриц помещается контейнер, изготавливаемый из литографского камня или пиррофиллита с графитовым нагревателем и таблеткой реакционной смеси. При нагрузке в контейнере создается квазигидростатическое состояние, оцениваемое в единицах гидростатического давления. Нагрев реакционной смеси осуществляется пропусканием электрического тока через графитовый нагреватель. Большая плотность теплового потока, проходящего через твердосплавные матрицы, находящиеся в тепловом и электрическом контакте с нагревательным элементом, приводит к быстрому их разогреву. Поэтому для термостатирования аппарат помещали в корпус с водяным охлаждением (стрелками указано направление входа и выхода воды). Это обеспечивает стабильность теплового режима в реакционном объеме.

Исследования проводились с использованием дифрактометра ДРОН-3М в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучениях при комнатной температуре. Для отсека K_β компонент излучений использовался графитовый монохроматор. Шаг сканирования составлял не более 0.03 градуса, время экспозиции - не менее 5 секунд. Фиксация данных производилась автоматически. Исследования кристаллической структуры проводились методом полно профилевого анализа Ритвельда рентгеноструктурных данных. Уточнение спектров проводилось с помощью программного комплекса FullProf.

Нами был синтезирован ряд образцов соединений системы Cu-B-S. Синтез проводился при давлении 5 ГПа (с учетом термического прироста давления, равного ~0,8 ГПа), при температурах от 500 °С до 1500 °С и в временных рамках синтеза от 60 до 300 секунд в твердосплавных камерах высокого давления типа «наковальня с лункой» в контейнерах из литографского камня. Подобранные условия синтеза позволили получить тройное халькогенидное соединение с высокой степенью фазовой чистоты.

Синтез проводили из элементарных составляющих, таких как: Cu – порошок меди, чистота 99,99%, размер частиц <50 мкм; В – порошок бора, чистота 99,9%; S – порошок серы, чистота 99,99%. Исходное стехиометрическое соотношение шихты равнялось $\text{Cu}+\text{B}+\text{S}_2=1:1:2$ (CuBS_2).

По результатам проведенных синтезов определена зависимость процессов фазообразования и физические характеристики в системе Cu-B-S от температуры и продолжительности синтеза. Начиная с 500 °С начинает образовываться тройное халькогенидное вещество CuBS_{2-x} (рисунок 1). Наряду с CuBS_{2-x} в образце присутствуют двойные сульфиды CuS_2 и BS .

При увеличении времени синтеза и температуры идет процесс диффузии и перераспределения, в образце начинает доминировать CuBS_{2-x} с незначительным присутствием примесей (не до конца прореагировавших исходных веществ и продуктов предреакций двойных соединений системы Cu-B-S₂) (рисунок 1).

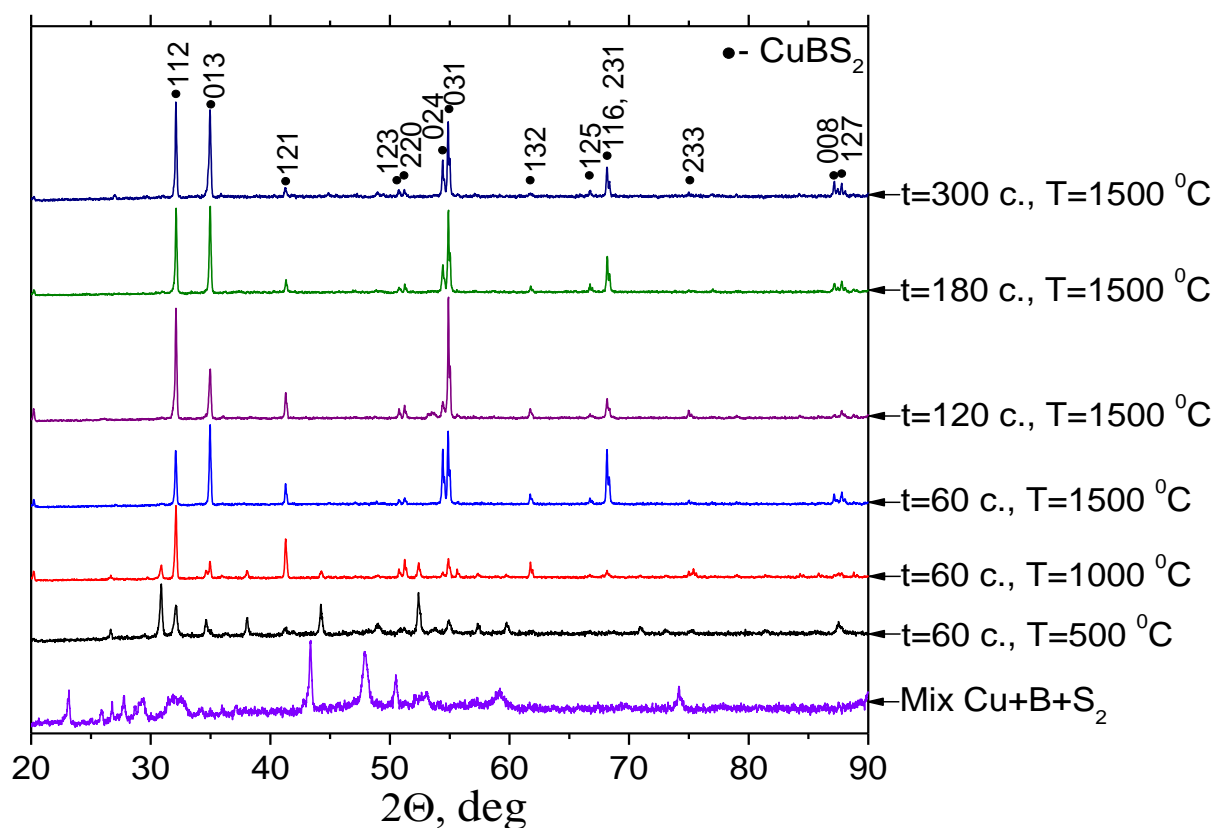


Рисунок 1. Спектры рентгеновской дифракции образцов полученных под высоким давлением 5.0 ГПа

Полученное тройное полупроводниковые соединения CuBS_{2-x} имеет тетрагональную сингонию (типа халькопирит). Элементарную ячейку CuBS_{2-x} можно рассматривать как усложненный вариант решетки сфалерита CuS_2 (кубическая сингония), в которой произошла упорядоченная замена металла, имеющего валентность Z , атомами двух металлов, валентность которых в среднем также равна Z . Такая замена ведет к приблизительно двукратному увеличению вдоль оси c размеров ячейки, так что $c/a \approx 2$ (a , c - параметры элементарной ячейки). По методу Ритвельда были установлены параметры тетрагональной кристаллической ячейки CuBS_2 $a = 0.5011$ нм и $c = 0.8929$ нм.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф17PM-048, T17D-004, исследовательской и инновационной программы Horizon 2020 Европейского Союза в рамках грантового соглашения Marie Skłodowska-Curie № 778070, ГПИ МАТТЕХ 1.11.

Литература:

- [1] Hahn H., Frank G., Klinger W. u. a. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur// Z. Anorg. Und Allgem. Chemie.-1953.-Bd.271, №3/4.-S.153-170.
- [2] Wagner S. Chalkopyrites// Topics in Applied Physics.-1977.-Vol. 17. P.171-196.
- [3] Кошкин В.М., Комник Ю.Ф., Орлова С. Д. Некоторые особенности химической связи в многокомпонентных полупроводниковых соединениях//Сб. Химическая связь в полупроводниках и твёрдых телах. Мн.:1965.-С.304-310.
- [4] Takahiro Kajiki, Yamato Hayashi, Hirotsugu Takizawa //High-pressure synthesis of a new copper thioborate, CuBS_2 // Materials Letters 61 (2007) 2382–2384

ИССЛЕДОВАНИЕ СИГНАЛА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА P1-ЦЕНТРА В МОНОКРИСТАЛЛЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

¹Игнатенко О.В.*, ¹Коновалова А.В., ²Азарко И.И., ¹Ластовский С.Б., ¹Карпинский Д.В.,
¹Желудкевич А.Л., ³Алексеенок Ю.В., ³Фронтасьева М.В.

¹ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки 19

²Белорусский государственный университет,
220030 РБ, г. Минск, пр-т Независимости 4

³Сектор нейронного активационного анализа и прикладных исследований,
Отделение ядерной физики, ЛНФ им. И.М. Франка ОИЯИ, ул. Жолио Кюри, 6, Дубна,
Московская область, Россия

**ignatenko@physics.by*

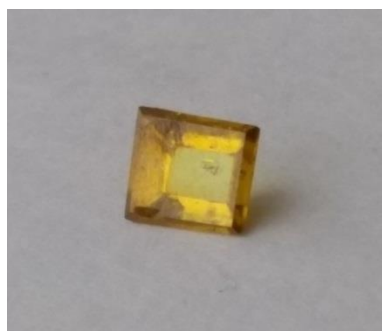
Алмаз является уникальным природным минералом и незаменим в некоторых приложениях электроники, атомной энергетики, биологии, медицины и приборостроения. Требованиям этих отраслей науки и техники отвечают крупные (более 0,1 карата) синтетические и природные монокристаллы алмаза, обладающие совершенной структурой и высокой прозрачностью в ультрафиолетовом (УФ), видимом и инфракрасном (ИК) диапазонах. Природные кристаллы необходимого качества редко встречаются и имеют высокую стоимость.

В связи с этим, широко распространен синтез алмазов с использованием различных методик, а также различные методы «облагораживания». Работы в данной области имеют фундаментальное значение для расширения сфер практического использования алмазов, производства крупных синтетических монокристаллов с заранее заданными свойствами, а также для развития уже имеющихся и создания новых методов облагораживания алмазов.

В ходе эксперимента было исследовано 3 монокристалла синтетического алмаза и 5 вырезанных из разных монокристаллов пластин. Синтез алмазов осуществлялся в системе Fe-Ni-C методом высоких давлений и высоких температур (НРНТ-метод) в области термодинамической стабильности алмаза (температуре 1600 °С и давлении 5 ГПа) путем постепенной перекристаллизации углерода, растворенного в расплавленном металле, в течение 85 часов.



а)



б)

Рисунок 1. Фото синтезированного монокристалла алмаза массой 1.65 кар (а) и алмазной пластины (б)

Синтезированные монокристаллы имели насыщенный коричневато-желтый цвет (рисунок 1) и, согласно физической классификации [1], относились к типу Ib (алмазы, содержащие одиночные атомы азота (азот в С-форме или P1-центр) как примесь замещения).

Монокристаллы алмаза и алмазные пластины исследовались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР-спектроскопия). Концентрация парамагнитных центров определялась по спектрам ЭПР, регистрируемых на спектрометре «VarianE-112». Регистрация проводилась в фазе с модуляцией магнитного поля при комнатной температуре и значениях СВЧ-мощности 0.01, 0.2, 1, 5 и 15 мВт, ориентация внешнего магнитного поля $H_0 \parallel \langle 100 \rangle$. Один из зарегистрированных спектров ЭПР исходного алмаза (до облучения и термической обработки) представлен на рисунке 2.

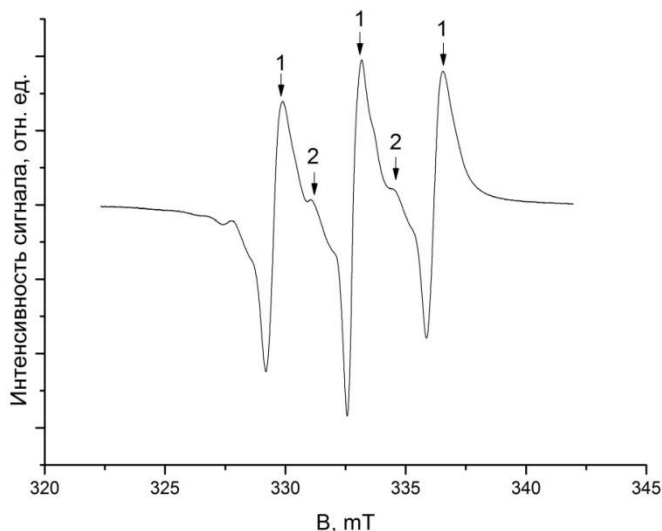


Рисунок 2. Типичный спектр ЭПР исходного алмаза (до облучения и термической обработки): 1 – азот в С-форме (P1-центр), 2 – обменно-связанные атомы азота.

Во всех исходных кристаллах и пластинах синтетического алмаза регистрировались парамагнитные сигналы двух типов: от одиночных изолированных атомов азота в положении замещения (P1-центр) и от обменно-связанных атомов азота [2]. Наличие сигнала от обменно-связанных атомов азота свидетельствует о высокой концентрации атомов азота в образцах ($5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), когда проявляются их обменные взаимодействия [3].

Для всех исследованных образцов алмаза максимальное значение интенсивности сигнала P1-центра наблюдалось при мощности 1 мВт. При этом ширина сигнала для одних образцов – не зависела от мощности измерения, для других – немного увеличивалась (на 30-50 %) с увеличением подводимой к образцу СВЧ-мощности и была максимальной при 15 мВт. Возможно, это связано с наложением на центральный пик P1-центра еще одного сигнала, который дают собственные дефекты в алмазе (дислокации, вакансии и междоузельные атомы). Этот сигнал не насыщается с увеличением мощности и может проявляться уширением центральной линии при больших значениях мощности.

Далее образцы подвергались облучению ускоренными электронами с энергией 6 МэВ. Кристаллы и пластины алмаза располагались перпендикулярно пучку электронов. Набранная доза составила $1 \cdot 10^{18} \text{ эл/см}^2$. В результате алмазы приобрели темно-зеленый цвет (рисунок 3).

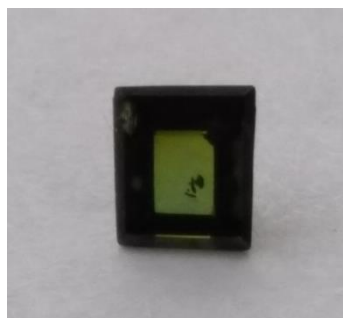


Рисунок 3. Фото алмазной пластины после облучения высокоэнергетическими электронами

В облученных образцах интенсивность ЭПР сигналов от P1-центра увеличилась в 5-10 раз, при этом боковые компоненты по-прежнему имели максимальную интенсивность сигнала при мощности 1 мВт, а интенсивность центральной компоненты увеличивалась с увеличением подводимой СВЧ-мощности. Интенсивность ЭПР сигналов от обменно-связанных атомов азота также увеличилась примерно на порядок. Ширина линий спектров ЭПР уменьшилась в несколько раз.

Термическая обработка образцов проводилась при температуре более 1000 °С в течение нескольких часов, в результате чего кристаллы алмаза приобрели уникальные фантазийные розово-красные и пурпурные цвета (рисунок 4).



Рисунок 4. Фото синтезированных алмазов после облучения высокоэнергетическими электронами и термической обработки

В спектрах ЭПР полученных образцов наблюдалось уменьшение интенсивностей регистрируемых сигналов, а также наложение сигналов в области центральной компоненты P1-центра.

Таким образом, используя различные методики «облагораживания» можно значительно изменять структуру и цвет НРНТ-алмазов, синтезированных в системе Fe-Ni-C.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф17PM-048, T17D-004), исследовательской и инновационной программы Horizon 2020 Европейского Союза в рамках грантового соглашения Marie Skłodowska-Curie № 778070, ГПИ МАТТЕХ 1.11.

[1] В.Г. Винс, А.П. Елисеев, В.А. Сарин. Журнал «Драгоценные металлы. Драгоценные камни», №12(180), с. 155, 2008 г.

[2] Н.А. Поклонский. Письма в ЖТФ, том 32, выпуск 7, с. 61, 2006 г.

[3] The properties of natural and synthetic diamonds / Ed. by J.E. Field. London: Academic Press, 1992. p. 710.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ОТОЖЖЕННЫХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И БЕЗ ДАВЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ Ib ТИПА

¹Казючиц Н.М.*, ¹Русецкий М.С., ¹Казючиц В.Н., ¹Королик О.В., ²Зайцев А.М.

¹Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск,

²The College of Staten Island / CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA

* *Kazuchits@bsu.by*

Высокотемпературный отжиг алмазов проводят, как правило, под давлением, обеспечивающим термодинамическую стабильность алмазной фазы (НРНТ отжиг). Однако его техническая реализация требует сложного, дорогостоящего оборудования. Стремление устранить технические проблемы НРНТ отжига стимулирует разработку методов отжига алмазов без давления (ЛРНТ отжиг). При ЛРНТ отжиге принимаются меры для минимизации графитизации – отжиг в вакууме или в атмосфере водорода. Ниже приведены результаты сравнения трансформации дефектов в идентичных образцах синтетического алмаза, подвергнутых НРНТ и ЛРНТ отжигам в одинаковом температурно-временном режиме.

Для исследований были использованы две соседние пластины, вырезанные вдоль плоскости (100) из центральной части монокристалла алмаза Ib типа, синтезированного в АдамасИнвест. После механической полировки толщина пластин составляла около 500 мкм. Одна пластина была отожжена в аппарате БАРС при давлении 5.2 ГПа и температуре 1870 °С в течение 4 часов (НРНТ отжиг), другая – в графитовой печи НТТ-G10 [1] при той же температуре в атмосфере водорода в течение 3.5 часов (ЛРНТ отжиг). После отжига обе пластины химически травились в растворе дихромата калия в серной кислоте.

Спектры комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции (КРС/ФЛ) регистрировали с помощью конфокального микрорамановского спектрометра Nanofinder High End (LOTIS ТП, Беларусь-Япония). Для возбуждения КРС/ФЛ использовали твердотельные лазеры с длиной волны 355 и 473 нм, мощностью 4 и 8 мВт, соответственно. Излучение лазеров фокусировали на поверхность образца в пятно диаметром около 1 мкм. Регистрацию спектров проводили по схеме обратного рассеяния охлаждаемой до минус 60 °С кремниевой ПЗС-матрицей в диапазоне рамановских сдвигов частоты 50 –7200 см⁻¹. Использование дифракционных решеток с числом 600 и 75 (решетка Эшелле) штрихов на мм обеспечивало спектральное разрешение 3 и 0.25 см⁻¹, соответственно. Образцы находились в вакууме 3·10⁻⁶ мбар при температуре 80 К.

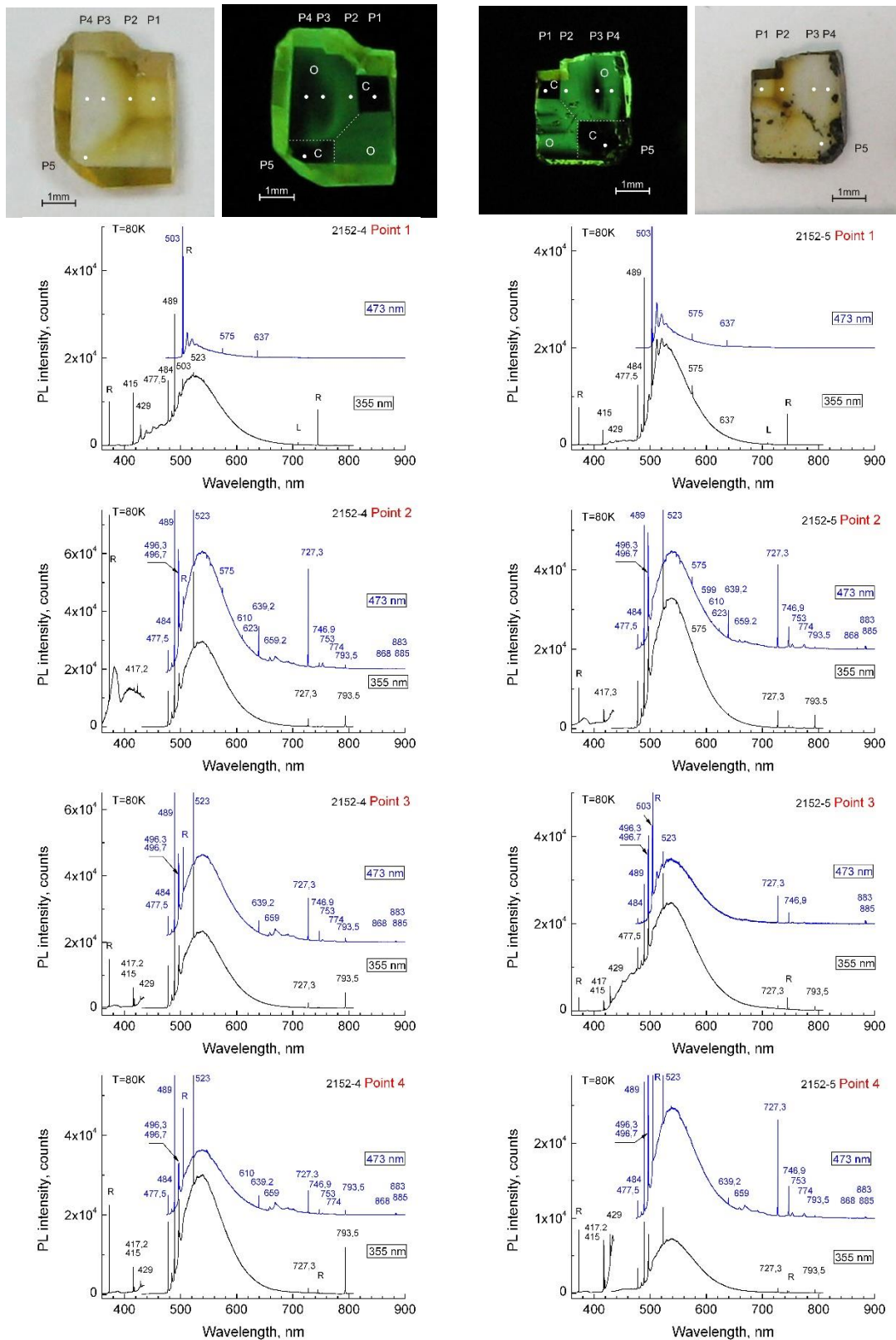
Фотографии исследованных пластин 2152-4 и 2152-5 после НРНТ и ЛРНТ отжигов, соответственно, показаны в таблице 1. Фотографирование проводилось на белом фоне при дневном освещении и на черном нелюминесцентном фоне при освещении излучением лазера с длиной волны 337 нм. В последнем случае получены ФЛ изображения с хорошо различимыми кубическими (обозначенные «с») и октаэдрическими (обозначенные «о») секторами роста. После НРНТ отжига никаких серьезных повреждений не произошло: поверхность пластины стала слегка матовой, но без следов графитизации. ЛРНТ отжиг оказался более разрушительным: откололись кусочки пластины вдоль её периметра, видны следы графитизации, особенно существенной на границах секторов и на плоскостях (111).

До отжига октаэдрические сектора пластин были желтого цвета, кубические – светло-желтого. После НРНТ и ЛРНТ отжигов цвет кубических секторов практически не изменился. Цвет октаэдрических секторов стал светло-желтым или почти бесцветным. Зелёная ФЛ распространилась по всем октаэдрическим секторам роста. Распределение интенсивности ФЛ неоднородно и отражает распределение никеля, захваченного во время роста кристалла.

Таблица 1. Фотографии и спектры ФЛ алмазных пластин после отжига. Кубические и октаэдрические сектора обозначены символами «с» и «о», соответственно, границы секторов показаны белыми штриховыми линиями, области возбуждения ФЛ – белыми точками.

после **НРНТ** отжига (обр. 2152-4)

после **ЛРНТ** отжига (обр. 2152-5)



Никель меньше захватывается кубическими секторами роста и зеленая ФЛ в них отсутствует. Данные спектроскопии поглощения [2] позволили связать изменения цвета отожженных пластин с агрегацией азота, которая оказалась ускоренной в октаэдрических секторах роста, но приблизительно одинаковой, как при НРНТ, так и при ЛРНТ отжигах.

Спектры ФЛ в таблице 1 можно выделить в две группы: записанные при возбуждении (i) кубических (P1, P5) и (ii) октаэдрических (P2-P4) секторов роста. Октаэдрические сектора, захватывающие больше примесей при росте кристалла, отличаются от кубических большим количеством и разнообразием центров излучательной рекомбинации. Как видно из таблицы 1, независимо от вида отжига (НРНТ или ЛРНТ), спектры ФЛ из близко расположенных областей кристалла имеют практически одинаковый вид.

После обоих видов отжига спектры ФЛ кубических секторов роста содержат азот-вакансионные центры с бесфононными линиями 415, 503, 575 и 637 нм и никельсодержащие центры с бесфононными линиями 477.5, 484, 489 и 523 нм. В октаэдрических секторах роста доминирует излучение с линиями 415, 417.2, 477.5, 489, 496.3, 496.7, 523, 575, 639.2, 727.3, 746.9, 793.5, дуплет 883-885 нм. Атомная структура указанных центров приведена в [3]. В структуре центров ФЛ 415, 477.5, 489, 496.3, 503, 523, 793.5 содержится более одного атома азота, что является свидетельством агрегации азота как при НРНТ, так и при ЛРНТ отжигах.

Характерная для никельсодержащих октаэдрических секторов более высокая скорость агрегации азота, по-видимому, находит отражение в некоторых отличиях спектров ФЛ октаэдрических и кубических секторов роста. Например, в кубических секторах наблюдается НЗ центр (503 нм) и отсутствует центр Н4 (496.3 нм). В октаэдрических секторах, наоборот, везде наблюдается Н4 центр и отсутствует (за исключением точки P3 в ЛРНТ отожженном образце) центр НЗ. Наличие Н4 центра свидетельствует о более глубокой агрегации азота в октаэдрических никельсодержащих секторах, чем в обедненных никелем кубических секторах кристалла. Одновременная регистрация НЗ и Н4 центров в точке P3 октаэдрического сектора (где отсутствует зеленая ФЛ) является отражением незавершенного процесса трансформации центров НЗ в Н4 в области с пониженным содержанием никеля.

При одинаковой структуре спектров отожженных образцов, ширина линий ФЛ после НРНТ отжига не изменилась. После ЛРНТ отжига все линии ФЛ от азот-вакансионных центров (415, 503, 496.3, 575 и 637 нм) и линии 429, 793.5 нм уширились в 1,3-2 раза. Ширина линий остальных (никельсодержащих) центров увеличилась незначительно.

Рассматривая этот вопрос, следует отметить неодинаковое уширение линий ФЛ в пределах каждого образца, независимо от отжига. Например, в октаэдрическом секторе роста в окрестности границы секторов (точка P2) линии ФЛ всегда шире, чем на периферии этого сектора (точка P4). Это независимое от вида отжига уширение линий ФЛ, связанное, по-видимому, с количеством примесей азота и никеля в исследуемой области образца, учитывалось при сравнении характеристик линий излучательной рекомбинации.

Уширение линий ФЛ не может быть отнесено к изменению всей решетки алмаза после ЛРНТ отжига. Ведь ширина линии КРС при 1332 см^{-1} , отражающая степень совершенства кристаллической решетки алмаза, не изменилась после ЛРНТ отжига и составляла около 1.80 см^{-1} . Уширение некоторых линий ФЛ после ЛРНТ отжига, по-видимому, связано с процессами дефектно-примесной перестройки в локальном окружении соответствующих центров излучательной рекомбинации.

[1] http://www.freudlabs.com/high_t_equipment

[2] N.M. Kazuchits, M.S. Rusetsky, V.N. Kazuchits, V. Kumar and A.M. Zaitsev, Comparison of НРНТ and ЛРНТ annealing of Ib synthetic diamond. In print.

[3] A.M. Zaitsev, Optical Properties of Diamonds: A Data Handbook, Springer, Berlin, 2001.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРИРОДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

¹Коновалова А.В.*, ¹Игнатенко О.В., ²Азарко И.И.,
¹Точилин В.К., ¹Точилин Е.В., ¹Паршутич С.Ф., ¹Пыск А.В.

¹ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки 19
²Белорусский государственный университет,
220030 РБ, г. Минск, пр-т Независимости 4

**konovalovaalex@gmail.com*

Алмаз - это минерал с уникальными свойствами, которые ценятся в физике, химии и других науках, а также в ювелирной промышленности. Самыми ценными для ювелирной промышленности являются природные бриллианты фантазийных цветов. Однако такие кристаллы встречаются крайне редко и имеют высокую стоимость.

В связи с этим, изучение трансформации дефектов в алмазе при воздействии облучения высокоэнергетическими электронами имеет фундаментальное значение для расширения сфер практического использования алмазов.

В ходе эксперимента был исследован 21 монокристалл природного алмаза светло-желтого и зеленовато-желтого цветов с круглой огранкой и весом 0,30 карат (рисунок 1).



Рисунок 1. Фото исходных природных алмазов (до облучения)

Все образцы исследовались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР-спектроскопия). Концентрация парамагнитных центров определялась по спектрам ЭПР, регистрируемых на спектрометре «VarianE-112». Регистрация проводилась в фазе с модуляцией магнитного поля при комнатной температуре и значениях СВЧ-мощности 0.01, 0.2, 1, 5 и 15 мВт, ориентация внешнего магнитного поля $H_0 \parallel \langle 100 \rangle$.

В зависимости от парамагнитных свойств все образцы были разделены на две основные группы: к первой группе относились бриллианты, на спектрах ЭПР которых регистрировались боковые компоненты P1-центра (азот в C-форме, т.е. одиночный изолированный атом азота в положении замещения), для второй группы образцов было характерным отсутствие боковых компонент (либо наличие с очень низкой амплитудой сигнала на уровне шумов) при регистрации спектров ЭПР. Типичные спектры ЭПР, характерные для 1 и 2 групп образцов, представлены на рисунках 2а и 2б, соответственно.

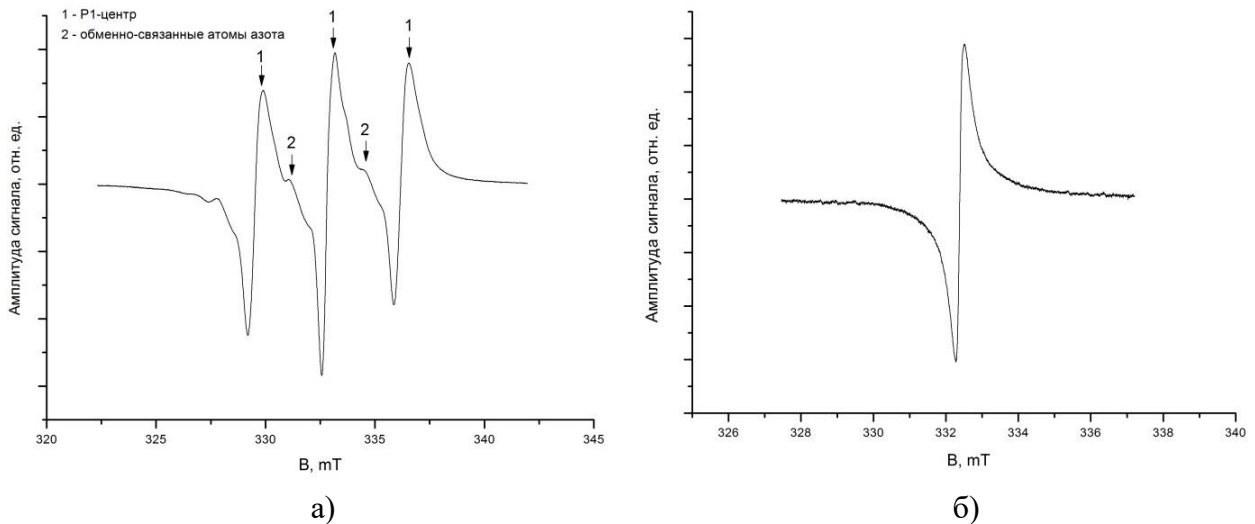


Рисунок 2. Типичные спектры ЭПР для первой (а) и второй (б) групп исходных природных алмазов (до облучения).

Для образцов из первой группы бриллиантов регистрировались сигналы от P1-центра в виде триплета или пентета линий, для некоторых образцов также наблюдались сигналы от обменно-связанных атомов азота [1]. Максимальные значения амплитуды центральной и боковых компонент P1-центра наблюдались при 0.01 мВт подводимой к образцу СВЧ-мощности, и дальше уменьшались при увеличении мощности (рисунок 3а). Для всех образцов была характерна малая ширина сигнала (1.5-2 Гс). Сигналы от обменно-связанных атомов азота проявлялись при мощности более 1 мВт.

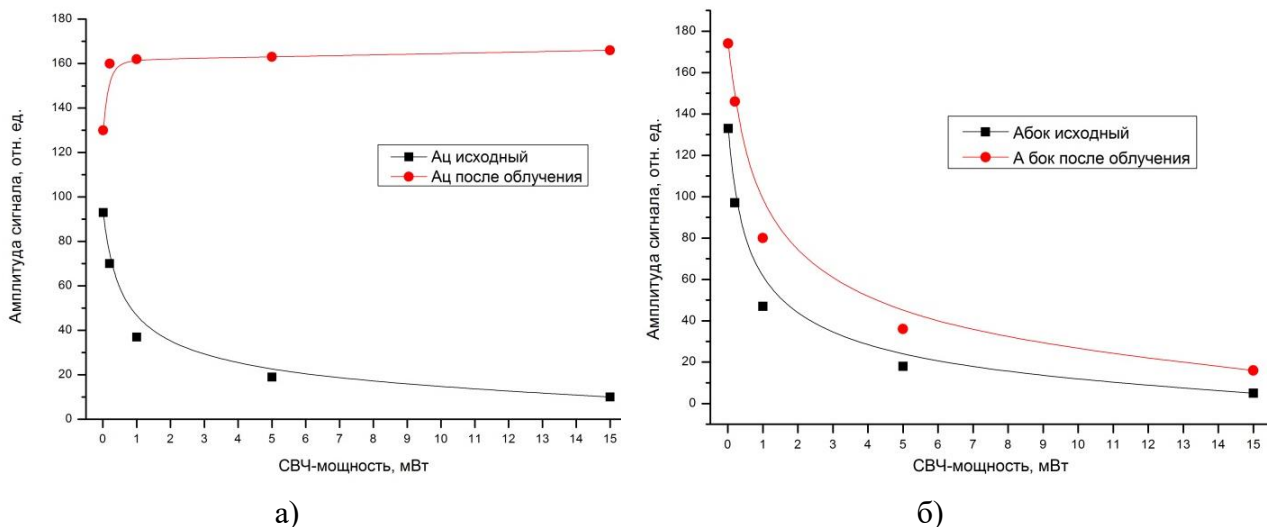


Рисунок 3. Изменение амплитуды центральной (а) и боковой (б) компонент P1-центра при различной мощности СВЧ до и после облучения бриллиантов из первой группы.

Для бриллиантов из второй группы регистрировалась лишь центральная компонента P1-центра, амплитуда сигнала которой медленно увеличивалась при увеличении подводимой к образцу мощности (рисунок 4).

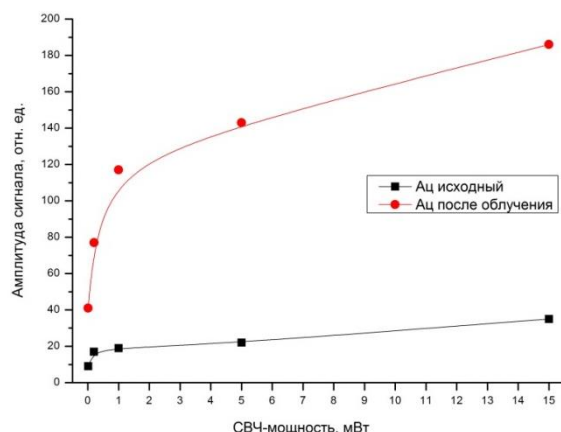


Рисунок 4. Изменение амплитуды центральной компоненты Р1-центра при различной мощности СВЧ до и после облучения бриллиантов из второй группы.

Далее все образцы подвергались облучению высокоэнергетическими электронами с энергией 6 МэВ. Кристаллы алмаза располагались перпендикулярно пучку электронов. Набранная доза составила $1 \cdot 10^{18}$ эл/см². В результате бриллианты приобрели различные оттенки фантазийных желтовато-зеленого и зеленого цветов (рисунок 5).



Рисунок 5. Фото природных алмазов после облучения высокоэнергетическими электронами

В спектрах ЭПР всех облученных образцов наблюдалось увеличение амплитуды сигналов, ширина линий не изменилась. Амплитуда центральной компоненты Р1-центра первой группы бриллиантов увеличивалась на 30 % для мощности 0.01 мВт, затем еще на 30 % - для мощности 0.2 мВт, и далее еще на 5-10 % при увеличении мощности до 15 мВт (рисунок 3а). Амплитуда сигнала боковых компонент увеличилась примерно на 30 % на всем исследуемом диапазоне СВЧ-мощности, максимальное значение по-прежнему регистрировалось при 0.01 мВт (рисунок 3б). Наибольшее изменение амплитуды сигнала регистрировалось для бриллиантов из второй группы (рисунок 4).

Таким образом, изучая уже ограненные алмазы методом ЭПР-спектроскопии, можно подобрать наиболее подходящий способ воздействия на дефектную структуру алмаза для получения кристаллов с заданными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф17PM-048, Т17Д-004), исследовательской и инновационной программы Horizon 2020 Европейского Союза в рамках грантового соглашения Marie Skłodowska-Curie № 778070, ГПИИ МАТТЕХ 1.11.

[1] Н.А. Поклонский. Письма в ЖТФ, том 32, выпуск 7, с. 61, 2006 г.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА С РАЗЛИЧНЫМ ПРИМЕСНЫМ СОСТАВОМ

Гусаков Г.А.*, Шаронов Г.В.

НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, г. Минск, Беларусь

**gga68@rambler.ru*

Последние годы благодаря развитию технологий синтеза монокристаллов алмаза отмечается устойчивый рост потребления алмазных материалов в электронике, оптике и других областях. Создание различных приборных структур на алмазе требует использование материала исключительно высокого качества. Одним из основных параметров, определяющих применимость алмаза в качестве материала электронной техники, является теплопроводность кристалла. Для природных алмазов установлена четкая связь между теплопроводностью кристаллов и содержанием в них различных примесных дефектов [1]. Для синтетических алмазов систематические исследования в этом направлении не проводились. Таким образом, изучение влияния примесного состава кристаллов синтетического алмаза на теплопроводность является весьма важным с точки зрения расширения областей их применения. Важным также является и изучение возможности улучшения характеристик синтетических алмазов путем различных постростовых обработок.

В настоящей работе проведены исследования влияния термобарической обработки (ТБО), заключающейся в высокотемпературном отжиге образцов при стабилизирующем давлении, на теплопроводность монокристаллов синтетического алмаза с различным примесным составом. Синтез и термобарическая обработка монокристаллов алмаза проводились на аппаратах высокого давления (АВД) типа «разрезная сфера». Для проведения исследований были отобраны 3 кристалла, выращенных в системе Ni-Fe-C в интервале температур от 1480 до 1550 °С. Из отобранных кристаллов были изготовлены подложки в форме плоскопараллельных пластин с ориентацией (001) и линейными размерами порядка 4,5x4,5x0,6 мм. Подложки были подвергнуты термобарической обработке при $T = 2173\text{K}$ и стабилизирующем давлении $P = 6,7\text{ ГПа}$ в течение 4 часов. Оптические характеристики кристаллов исследовались методом поглощения света в спектральной области от 0,2 до 25 мкм. Регистрация спектров поглощения в спектральной области от 0,2 до 0,9 мкм проводилась на двулучевом спектрофотометре Cary 300 (США). Спектры ИК поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм регистрировались при помощи Фурье-спектрометра “Nicolet 460” (США). Измерения теплопроводности проводились на приборе УКТ-3 по методике [2]. В процессе измерений температура подложки составляла 320 К.

В спектрах ИК-поглощения исходных кристаллов (рисунок 1 спектр 1) регистрируются широкие полосы поглощения в спектральной области $1500 - 3500\text{ см}^{-1}$, обусловленные собственными колебаниями атомов решетки алмаза. Кроме того, регистрируется группа полос в диапазоне частот $1000 - 1400\text{ см}^{-1}$, связанная с колебательными модами примеси азота, входящего в состав различных дефектов. Доминирует полоса поглощения 1130 см^{-1} , связанная с одиночными атомами азота в положении замещения (С-дефект), и полоса 1280 см^{-1} , связанная с парами атомов азота в соседних узлах решетки (А-дефект) [3]. Кроме того, для всех исследованных образцов регистрируется узкая линия 1333 см^{-1} , которая может быть связана с дефектом N^+ (положительно заряженный ион азота в узле решетки). Считается, что концентрация дефектов N^+ пропорциональна содержанию примеси никеля в кристаллах [3].

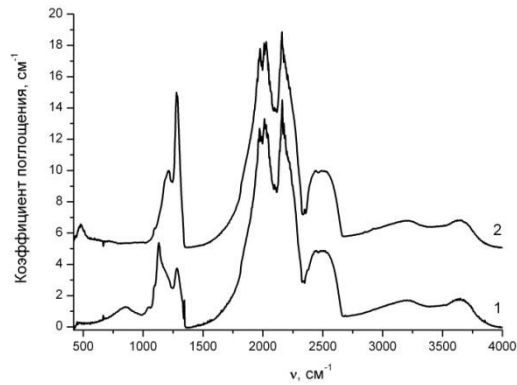
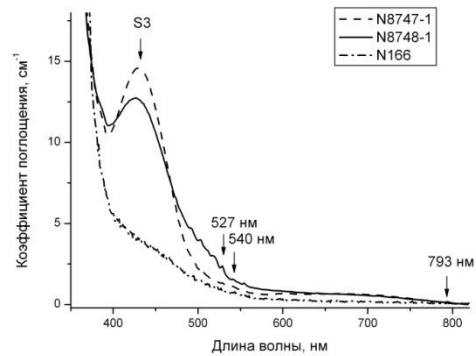
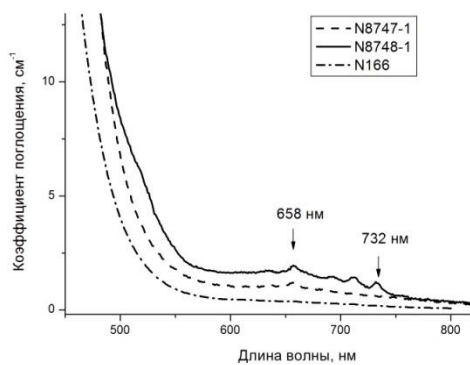


Рисунок 1 Характерные спектры ИК-поглощения монокристаллических подложек из синтетического алмаза (образец №8748-1): 1 – исходный; 2 – после термобарической обработки



а)

б)

Рисунок 2 Спектры поглощения в видимом диапазоне для монокристаллических подложек из синтетического алмаза: (а) – исходные; (б) – после термобарической обработки

Таблица Оптические и теплофизические характеристики монокристаллических подложек из синтетического алмаза до и после термобарической обработки

	Номер образца	Коэффициенты поглощения, см ⁻¹				Коэффициенты теплопроводности, Вт/(м•К)	
		α_{1280}	α_{1130}	α_{1332}	$\alpha_{658\text{nm}}$	Эксперимент	Расчет по формуле (1)
Исходные образцы	8747-1	4,6	3,6	2,8	0,36	885	910
	8748-1	2,2	4,6	1,4	0,72	743	735
	8748-2	1,3	6,6	1	0,32	732	728
	166-1	0,9	3,1	0,6	0,06	1064	1151
Образцы после ТБО	8747-1a	11	0	0,4	0	1654	1667
	8748-1a	9,3	0,1	0,5	0	1400	1640
	8748-2a	11,4	0,1	0,3	0	1671	1633
	166-1a	5,6	0,1	0,2	0	1749	1737

Общее содержание примеси азота в исходных кристаллах, определенное по интенсивности поглощения в полосах дефектов С, А и N⁺, находится в интервале от 93 до 202 ppm. Доля азота в форме А-дефекта колеблется от 15 до 40%. В видимом диапазоне спектра

(рисунок 2а) в диапазоне 500...800 нм наблюдаются дополнительные относительно слабые полосы (система 658 нм), связанные с примесью никеля в форме отрицательного иона в узлах решетки [3]. Для образца №8748-1 наблюдается также система полос 732 нм, которая соответствует сложному комплексу, содержащему атомы азота, никеля и вакансии. Судя по интенсивности поглощения в полосе 658 нм (см. таблицу), содержание примеси никеля в исследованных образцах различается на порядок. Измеренная теплопроводность исходных подложек находится в интервале от 732 до 1064 Вт/(м•К). Эти значения заметно отличаются от теплопроводности «беспримесных» кристаллов типа Па, которая при T = 320 К составляет 1930 Вт/(м•К) [1]. Таким образом, подтверждаются данные о существенном влиянии примесей на теплопроводность алмаза.

В процессе ТБО происходит практически полная агрегация С-дефектов в А-форму (рисунок 1 спектр 2). В видимом диапазоне (рисунок 2б) наблюдается смещение края примесного поглощения в ультрафиолетовую область спектра. Поглощения в системе 658 нм полностью исчезает. В спектре появляется дополнительная широкая полоса с максимумом ~ 420 нм, соответствующая дефекту S3, и слабая полоса 793 нм. Для образца №8748-1 регистрируются также системы полос 540 и 527 нм. Все эти дефекты представляет собой сложные комплексы, содержащий атомы азота, никеля и вакансии. Интенсивность этих полос коррелирует с интенсивностью полосы 658 нм в исходных кристаллах. В результате ТБО наблюдается значительный (в 1,6 – 2,3 раза) рост теплопроводности образцов.

Согласно существующей в настоящее время теоретической интерпретации механизмов рассеяния фононов в алмазе, различные дефекты кристаллической решетки вносят аддитивный вклад в тепловое сопротивление кристаллов [3]. Кристаллы алмаза, исследованные в настоящей работе, содержали примеси азота в формах С- и А-дефектов, а также примесь никеля в форме отрицательного иона в узлах решетки. Исходя из этого, по аналогии с данными [3] для этих кристаллов можно записать следующее выражение, описывающее их тепловое сопротивление

$$W = W_{\text{Па}} + k_1 \cdot \alpha_A^{0,8} + k_2 \cdot \alpha_C + k_3 \cdot \alpha_{658\text{нм}}, \quad (1)$$

где W и W_{Па} – тепловые сопротивления исследуемого кристалла и кристалла типа Па; α_A , α_C и α_{658} – коэффициенты поглощения, связанные с различными примесями. В Таблице приведены результаты расчетов теплопроводности образцов с использованием выражения (1) при значениях коэффициентов $k_1 = 0,000012$, $k_2 = 0,00010$ и $k_3 = 0,0005$. Видно, что при этих значениях выражение (1) дает удовлетворительное согласие с экспериментом как для исходных, так и для отожженных образцов. Отличие экспериментальных и расчетных значений теплопроводности для образца №8748-1а, по-видимому, связано с присутствием в нем азотно-никелевых комплексов 527 и 540 нм, которые не учитывались в выражении (1).

Отсюда следует, что наиболее сильное влияние на теплопроводность синтетических алмазов оказывают примеси азота и никеля в форме одиночных атомов в положении замещения. Агрегация одиночных атомов азота и никеля в комплексы в процессе ТБО приводит к существенному снижению вклада этих примесей в тепловое сопротивление кристалла алмаза. По абсолютным значениям теплопроводность отожженных образцов приближается к теплопроводности кристаллов типа Па. Таким образом, термобарическая обработка является весьма перспективной технологией для изготовления алмазных подложек электронного качества.

Список литературы:

- [1] Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, В.И. Непша и др. ЖФХ 56, 524 (1982).
- [2] Т. Д. Оситинская, В. А. Цендровский, А. С. Вишневский. ИФЖ 32, 620 (1977).
- [3] А.М. Zaitsev. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook (Berlin, Springer, 2001).

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\alpha BN-Ti$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ И ЕЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кузнецов Д.А.*, Игнатенко О.В., Желудкевич А.Л., Коновалова А.В., Комар В.А.,
Гончаров В.С., Шемпель Н.А.

Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь,

*k.denis1980@gmail.com

Кубический нитрид бора (КНБ) является гетероатомным аналогом алмаза. Он превосходит алмаз по термической, химической, радиационной стойкости. Кроме того, являясь представителем класса соединений $A(III)B(V)$ он перспективен для микроэлектроники. В природе данное соединение отсутствует. Получается КНБ при фазовом переходе из гексагонального нитрида бора. Прямой фазовый переход требует давлений $8-10$ ГПа и температур $2000-2200$ К, что является достаточно трудоемкой задачей. Для понижения давления до 5 ГПа и температуры до $1500-1700$ К используют различные катализаторы растворители [1]. Однако, в результате данного превращения образуются монокристаллические порошковые материалы. Для формирования монолитного изделия необходимо дополнительное спекание со связкой. В качестве компонента связки часто выступает титан и его соединения [2]. Кроме того, ряд исследователей пытались совместить две стадии в одном процессе [3].

Нитрид титана – твердый керамический материал с кристаллической структурой $NaCl$. Параметр решетки нитрида титана равен $4,24$, а структура состоит из ковалентных, металлических и ионных связей. Ковалентная связь является объяснением высокой твердости приблизительно 20 ГПа, измеренной на монокристаллах. Когда нитрид титана осаждается дуговым испарением, метод, используемый в данной работе, твердость достигает примерно $26 - 30$ ГПа в связи с дефектами решетки, индуцированными условиями осаждения. Материал можно получить как в результате физического осаждения из паровой фазы (PVD), так и химического. Он имеет блестящий внешний вид и золотой цвет, как и большинство других керамических материалов, относительно хорошие механические и тепловые свойства.

Целью исследования являлась разработка способов получения новых связующих компонентов на основе соединений системы гексагональной модификации кубического нитрида бора и титана ($\alpha BN-Ti$) с использованием высокого давления (до 5 ГПа) и температур (до 2000 К), исследование их физических характеристик для создания на их основе инструментальных материалов на основе кубического нитрида бора.

Получение образцов системы $\alpha BN-Ti$ проводилось из элементарного Ti (40 мкм) и гексагонального BN (в соотношении $25_{BN}:75_{Ti}\%$ по массе) при давлениях от 2 до 5 ГПа при температуре $1000 - 2000$ °С и продолжительностью синтеза от 2 до 5 минут в твердосплавных камерах высокого давления типа «наковальня с лункой» в контейнерах из литографского камня. Продолжительность синтеза была установлена экспериментальным путем.

Данные рентгеновской дифракции полученных образцов системы $\alpha BN-Ti$ свидетельствуют, что, начиная с 2 ГПа и температурах 1000 °С и выше, идет образование фазы Ti_xN_y и присутствует фазовый переход гексагонального BN в кубическую форму. Наряду с фазой Ti_xN_y в образцах присутствуют другие соединения системы $B-N-Ti$, это обусловлено не стехиометрическим соотношением исходной шихты.

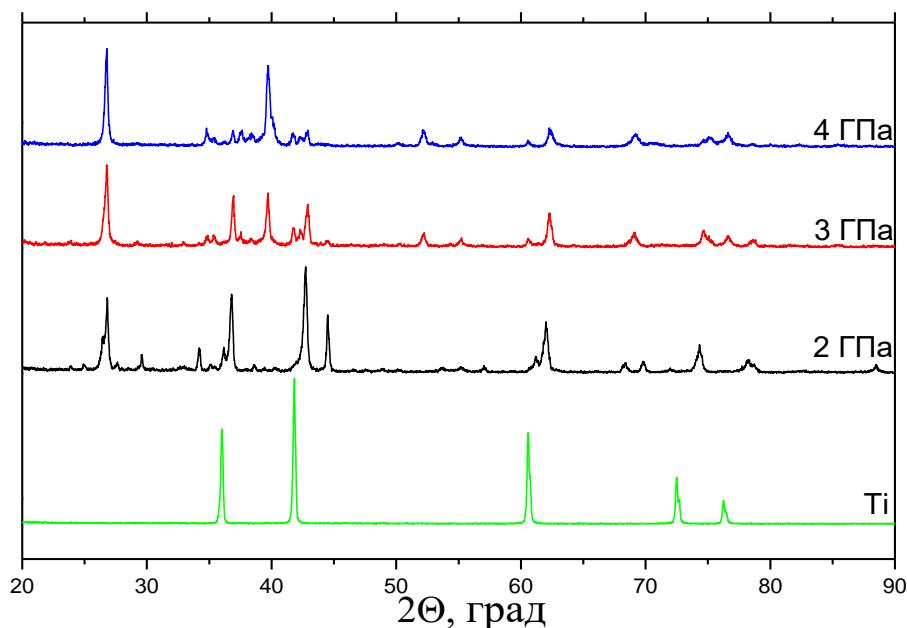


Рисунок 1. Спектры рентгеновской дифракции полученных образцов системы $\alpha BN-Ti$ полученные при давлении от 2 ГПа до 4 ГПа при температуре 2000 °С

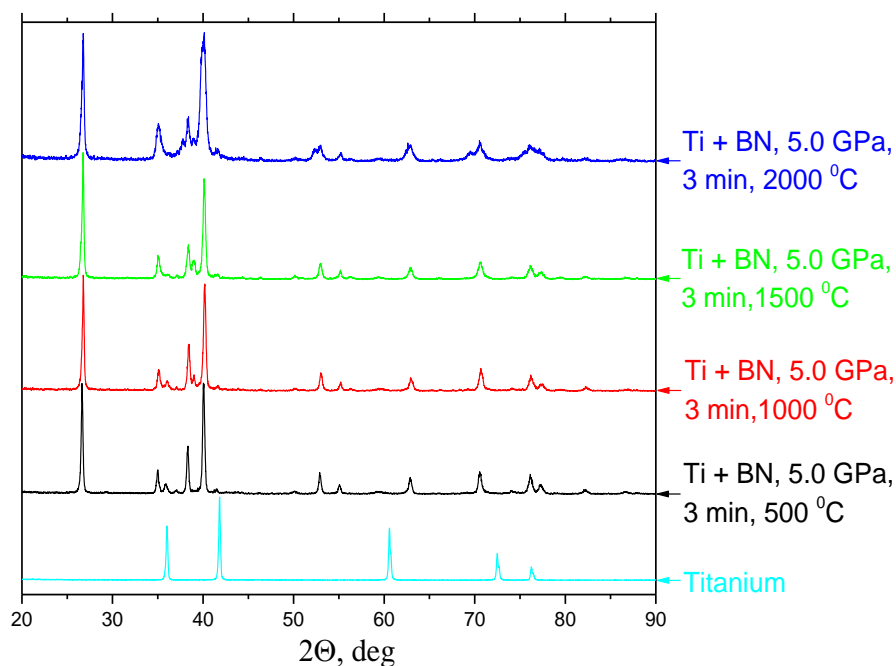


Рисунок 2. Спектры рентгеновской дифракции полученных образцов системы $\alpha BN-Ti$ полученные под давлением 5 ГПа при температурах 500 - 2000 °С с продолжительностью синтеза 3 минуты

Данные рентгеновской дифракции полученных образцов системы $\alpha BN-Ti$, полученные под давлением 5 ГПа при температуре 2000 °С с продолжительностью синтеза от 2 до 5 минут, свидетельствуют, что в образце начиная с 1 минуты идет образование фазы Ti_xN_y и присутствует фазовый переход гексагонального BN в кубическую модификацию. На ряду с фазой Ti_xN_y в образцах присутствуют другие соединения системы $B-N-Ti$. Отличительной

особенностью данной зависимости является уменьшение содержания гексагонального нитрида бора. Причем, количество кубической фазы нитрида бора не увеличивается.

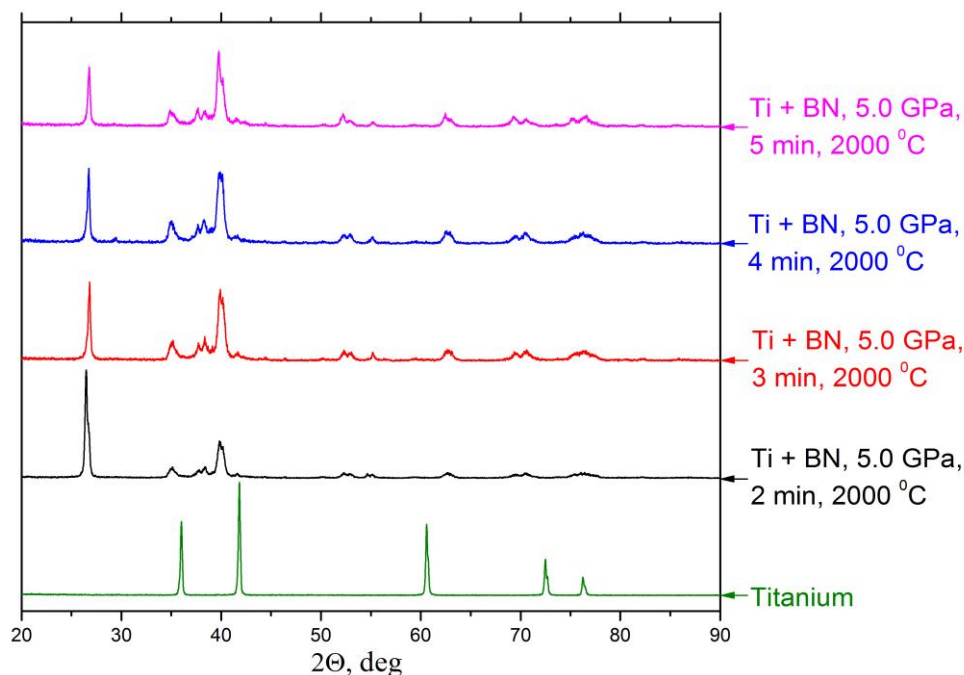


Рисунок 3. Спектры рентгеновской дифракции полученных образцов системы α BN-Ti полученные под давлением 5 ГПа при температуре 2000 °С с продолжительностью синтеза от 2 до 5 минут

Таким образом, при увеличении температуры свыше 1000 °С идет образование фазы переменного состава Ti_xN_y . При увеличении времени синтеза свыше 1 минуты уменьшается содержание гексагонального нитрида бора.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф17РМ-048, Т17Д-004, исследовательской и инновационной программы Horizon 2020 Европейского Союза в рамках грантового соглашения Marie Skłodowska-Curie № 778070, ГПНИ МАТТЕХ 1.11.

- [1]. В.Б. Шипило, О.В.Игнатенко, Н.А. Шемпель, И.И. Азарко, С.А. Лебедев. Неорган. Материалы, (2008), Т. 44, № 3, С. 310–314.
- [2]. А.М. Мазуренко, М.М. Жук, Т.И. Ульянова. ПМ, (1979), № 5, С. 65–68.
- [3] O. Fukunaga. J. Phys.: Condens. Matter, (2002), Vol. 14, P. 10979–10982.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР СПЕКАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДА БОРА

¹Урбанович В.С., ¹Шипило Н.В.*, ²Jaworska L., ²Cygan S., ²Rosmus M., ³Matovic B.

¹ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland

³Vinca Institute of Nuclear Sciences, Serbia

**shipilo@ifttp.bas-net.by*

Карбид бора обладает широким спектром физических, физико-механических и химических свойств и является перспективным материалом для различных отраслей промышленности [1]. Известно, что для достижения высоких эксплуатационных характеристик изделий из В₄С необходимо наличие плотной мелкозернистой структуры [2]. Традиционными методами спекания и горячего прессования трудно достичь высокоплотного состояния и одновременно сохранить малый размер зерна в структуре полученного материала. Спекание под высоким давлением позволяет получить беспористую керамику из В₄С без активирующих добавок с мелкозернистой структурой и высокими физико-механическими свойствами [3 – 5].

Ранее нами было изучено влияние дисперсности и стехиометрического состава исходных порошков карбида бора на плотность и твердость образцов, спеченных под давлением 4 ГПа [6 – 9]. Было установлено, что наиболее высокую твердость имеют образцы, спеченные из более крупнозернистого порошка В₄С производства «Н.С. Stark» с оптимальным стехиометрическим составом, соответствующим отношению В/С ~ 4 [9]. Поэтому, данный порошок был использован нами для дальнейшего проведения исследований.

В настоящей работе изучено влияние величины давления спекания на микроструктуру и физико-механические свойства образцов В₄С. Спекание образцов проводили при давлениях 4 и 7,7 ГПа и температурах 1200-2000 °С. Время спекания составляло 60 с. Скорость нагрева достигала 2000 °С/мин. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Твердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере МНТ – 240 LECO при нагрузке 10,0 Н. Исследования микроструктуры образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе S-4800 фирмы «Hitachi» в НПЦ «Белмикросистемы» НПО «Интеграл».

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1-3. На рис. 1 показаны электронно-микроскопические изображения исходного порошка карбида бора.

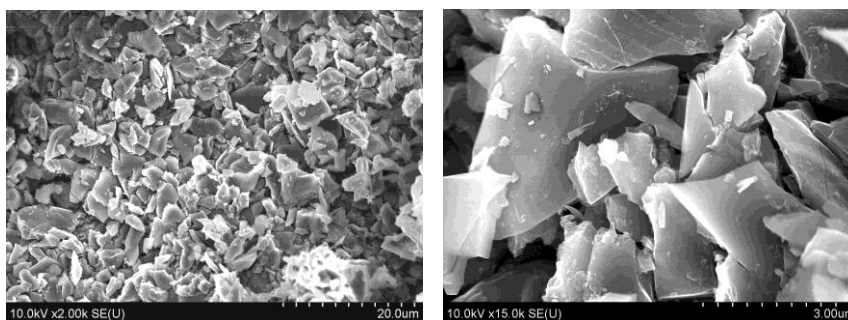


Рисунок 1. Электронно-микроскопические изображения порошка карбида бора при различном увеличении: а – х 2000, б – х 15000

Видно, что порошок карбида бора содержит частицы осколочной формы с размерами от 3,0 до 12,0 мкм, а также небольшое количество значительно более мелких осколков со средним размером $\sim 0,2$ мкм. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии порошок имел следующий химический состав в ат. %: 79,52 В; 20,02 С; 0,46 О.

На рис. 2 представлена микроструктура образцов карбида бора, спеченных при различных давлениях и температурах спекания. Зеренная структура образцов, полученных при давлении 4 ГПа является неоднородной во всем диапазоне температур (рис. 2 а, б, в). В образцах, спеченных при 1600 °С, наблюдается первичная рекристаллизация: на межзеренных границах деформированных зерен со средним размером $d_{cp} \sim 1,5$ мкм видны зародыши новых зерен с размером $\sim 0,1 - 0,2$ мкм и поры. С повышением температуры спекания до 1800 °С в процессе собирательной рекристаллизации происходит увеличение размеров мелких зерен. Формируется практически беспористая структура с размером зерен 0,5 – 2,1 мкм (рис. 2 б). При увеличении температуры спекания до 2000 °С наблюдается дальнейший рост зерен до размеров 1,0 – 3,1 мкм, а на стыках происходит порообразование (рис. 2 в). Микроструктура образцов, спеченных при большем давлении 7,7 ГПа, достаточно однородная (рис. 2 г, д, е) и более плотная с незначительным количеством нанопор. С повышением температуры спекания наблюдается рост зерен: $\sim 0,6 - 1,5$ мкм (при 1600 °С), $\sim 0,8 - 1,5$ (при 1800 °С), $0,9 - 3,0$ мкм (при 2000 °С). Характер разрушения у образцов, спеченных при температуре 1800 °С и давлении 4 ГПа – интеркристаллитный, т.е. является хрупким, а при 7,7 ГПа – транскристаллитный.

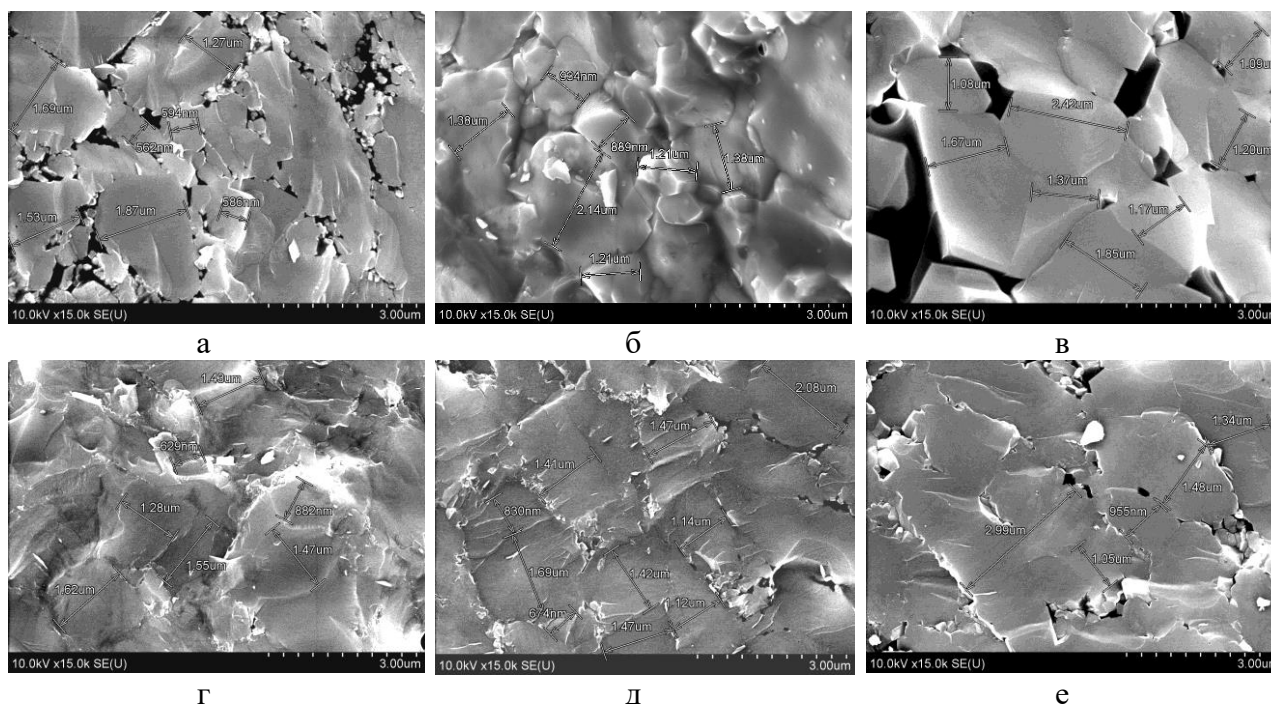


Рисунок 2. Микроструктура образцов карбида бора, спеченных при давлениях 4 ГПа (а, б, в) и 7,7 ГПа (г, д, е) и температурах, °С: а, г – 1600; б, д – 1800; в, е – 2000

Изменения зеренной структуры в зависимости от режимов спекания оказывают влияние на свойства спеченного материала. Используя более высокое давление при спекании, можно повысить плотность материала за счет большего уплотнения исходного порошка, его дробления и уменьшения пор в структуре материала. Установлено, что с увеличением температуры спекания до 1800 °С твердость керамики возрастает практически монотонно

вместе с плотностью, а с повышением давления спекания от 4 до 7,7 ГПа происходит их увеличение (рис. 3). При этом формируется плотная структура (рис. 2 б, д) и достигаются максимальные значения плотности - 2,49 и 2,51 г/см³, твердости - ~ 40 и ~ 47 ГПа, соответственно для давлений 4 и 7,7 ГПа. Для более высокого давления величина относительной плотности составляет 99,6% от теоретического значения. Дальнейшее увеличение температуры спекания приводит к некоторому снижению свойств, что связано с процессами рекристаллизации материала.

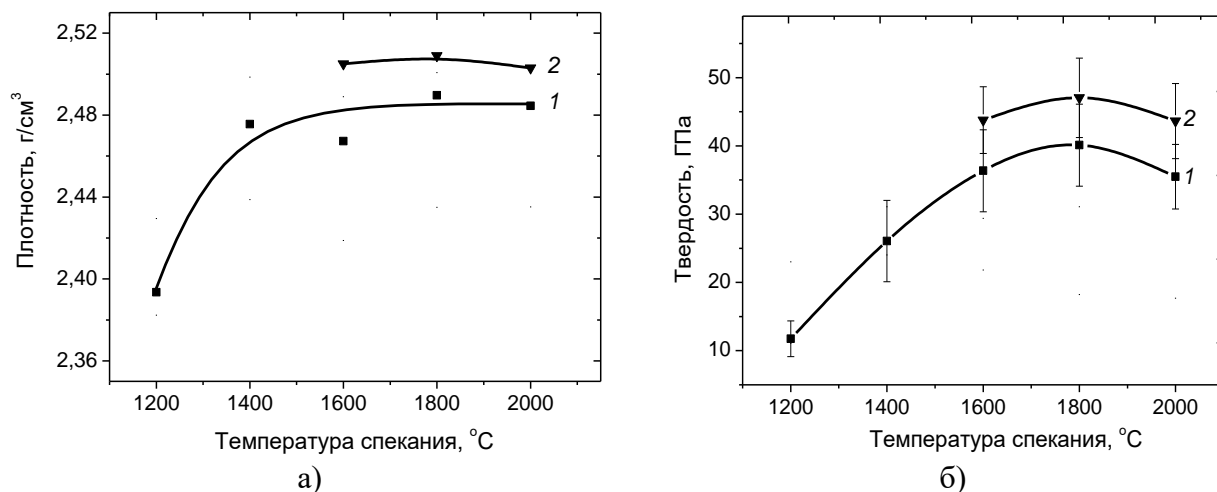


Рисунок 3. Зависимость плотности (а) и твердости (б) образцов карбида бора от температуры спекания при давлениях 4 ГПа (1) и 8 ГПа (2).

Полученное значение твердости 40 ГПа для давления спекания 4 ГПа хорошо согласуется с результатами работ других авторов [3-5], хотя для давления 7,7 ГПа твердость значительно выше (47 ГПа). Можно полагать, что более высокая, чем в работе [5], твердость наших образцов карбида бора при одинаковой плотности, близкой к теоретическому значению, обусловлена большим давлением спекания, обеспечивающим большую прочность межзеренных границ.

[1] Р.А. Андриевский. Успехи химии. 81, №6, 549 (2012).

[2] М.В. Кременчугский, Г.Г. Савкин и др. Рос. Нанотехнологии. 3, № 3-4, 141 (2008).

[3] А.А. Shul'zhenko, D.A. Stratiichuk et al. Powder metallurgy and metal ceramics. 44, Nos. 1-2, 75 (2005).

[4] Д.А. Стратийчук. В сб.: «УкрНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного». Харьков. (2010). С. 119.

[5] L. Liu, X. Li, Q. He et al. J Am Ceram Soc. 101, 1289 (2017).

[6] V. Urbanovich, N. Shipilo et al. The book of abstracts «2CSCS-2013», Belgrade. 85 (2013).

[7] В.С. Урбанович, Н.В. Шипило и др. Сб. материалов V Всеросс. конф. по наноматериалам «НАНО 2013». Звенигород. 23-27 сент. 2013 г.— М: ИМЕТ РАН (2013). С. 277.

[8] В.С. Урбанович, Н.В. Шипило и др. В сб. докл. «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск. (2013). С. 186.

[9] В.С. Урбанович, Н.В. Шипило и др. В сб.: Материалы IV Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы-2014: Беларусь-Россия-Украина», Беларуская навука, Минск. (2014). С.193.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХТВЕРДОГО НАНОКОМПОЗИТА «БЕЛАНИТ» НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДОВ

¹Урбанович В.С.*, ¹Маликина Т.Д., ¹Лавыш Е.О., ²Jaworska L., ²Cygan S., ³Григорьев С.В.,
³Нисс В.С., ⁴Алтунин С.В., ⁴Шемет А.Д., ⁵Матюшевский С.И.

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, Беларусь,
²Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», г. Минск, Беларусь,
³The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland
⁴Оршанский инструментальный завод, г. Орша, Беларусь
⁵ОАО «БЕЛАЗ», г. Жодино, Беларусь

*urban@physics.by

Сверхтвердые композиционные материалы на основе кубического нитрида бора широко используются в металлообработке [1,2]. Большинство таких материалов имеет микрокристаллическую структуру. В последнее время возрос интерес к нанокристаллическим материалам в связи с перспективой достижения более высоких физико-механических характеристик. В настоящее время свойства и условия получения сверхтвердых композиционных материалов на основе кубического нитрида бора с нанокристаллической микроструктурой изучены недостаточно [3].

Целью настоящей работы являлось исследование физико-механических свойств композитов на основе кубического нитрида бора и состава Q из нитридов кремния и титана, содержащего до 10 масс.% смеси оксидов иттрия и алюминия [4] в зависимости от температуры термобарической обработки. Ранее нами было показано, что спекание указанной композиции Q на основе нитрида кремния под высоким давлением 3-4 ГПа обеспечивает получение керамики с высокой трещиностойкостью [4-5].

Исходную порошковую смесь cBN-Q готовили в соотношении 50:50 (масс. %). Для ее приготовления использовали нанопорошок кубического нитрида бора cBN. Смешивание проводили в шаровом смесителе в среде этилового спирта в течение 10 часов. Для приготовления смесей использовали полимерную емкость и шары из диоксида циркония. Спекание композитов диаметром 10 мм и высотой 4 мм проводили при давлении 5 ГПа и температурах 1200-1600 °С в модернизированном аппарате высокого давления типа наковальни с углублениями [6], на прессовой установке ДО137А, оснащенной контроллером спекания КС-5 [7]. Плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде. Для анализа фазового состава композитов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с монохроматизированным Cu-K α -излучением (шаг 0,03°, экспозиция 3 с). В качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Упругие свойства композитов определяли по скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн в соответствии с методикой, описанной в [8]. Твердость по Виккерсу и Кнупу измеряли с помощью микротвердомера МНТ-240 фирмы LECO (США) при нагрузке 10 Н.

Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 и в таблице. На рис. 1 приведены зависимости плотности и твердости образцов по Виккерсу и Кнупу, а в таблице – результаты измерения их модуля Юнга, модуля сдвига, модуля объемного сжатия и коэффициента Пуассона. На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов композита, спеченных при различных температурах.

Как следует из рис. 1, значения плотности и твердости композита с увеличением температуры спекания изменяются немонотонно. Сначала они повышаются до максимального значения за счет уменьшения пористости вследствие уплотнения спекаемого порошка, а затем снижаются. При этом максимальные значения твердости *HK1* 26,1–27,6 ГПа и *HVI* 42,7–46,6 композита на основе нанопорошка *cBN* достигаются при температурах спекания 1370–1430°C.

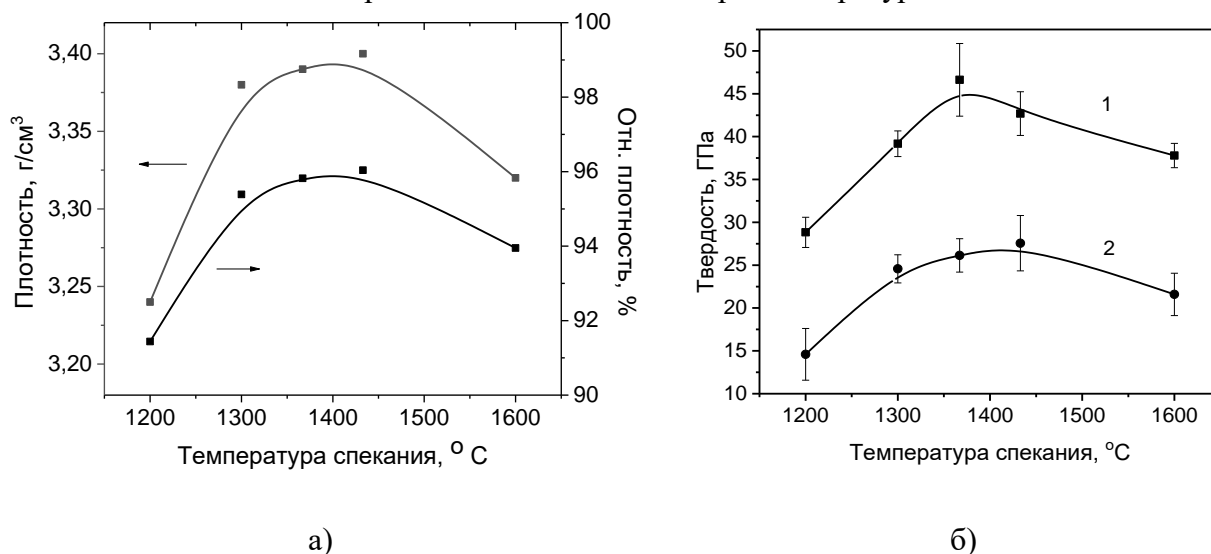


Рисунок 1. Зависимость плотности и относительной плотности (а), твердости по Виккерсу *HVI* (1) и Кнупу *HK1* (2) (б) композитов *Q-cBN* от температуры спекания.

Результаты определения модуля Юнга *E*, модуля сдвига *G* и модуля объемного сжатия *K* образцов композита *Q-cBN*, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что с увеличением температуры спекания до 1430 °C их значения возрастают симбатно с возрастанием плотности и твердости композита (рис. 1), что связано с уменьшением пористости образцов и упрочнением контактов между частицами порошка в процессе спекания.

Упругие свойства образцов композита *Q-cBN*, спеченных при давлении 5 ГПа и различных температурах. Время спекания 60 с

Номер образца	Температура спекания, °C	Модуль Юнга <i>E</i> , ГПа	Модуль сдвига <i>G</i> , ГПа	Модуль объемного сжатия <i>K</i> , ГПа	Коэфф. Пуассона μ
SNB-14	1200	290 ± 5	127,2	134,3	0,14
SNB-15	1300	462 ± 7	204,4	208,1	0,13
SNB-18	1370	519 ± 1	221,8	262,1	0,17
SNB-16	1430	534 ± 8	226,3	278,1	0,18
SNB-19*	1430	519 ± 5	221,8	262,1	0,17

* время спекания 30 с

Анализ дифрактограмм композита, представленных на рис. 2, показывает, что его фазовый состав изменяется вследствие полиморфных превращений в нитридах кремния и бора, а также частичного окисления всех нитридных компонентов при высоких температурах спекания. В нитриде кремния превращение одной гексагональной α -фазы в другую, более плотную β -фазу, происходит при температуре спекания 1600 °C и сопровождается уменьшением параметра *c* кристаллической решетки вдоль гексагональной оси почти в 2 раза, от 0,5557 до 0,2898 нм. В нитриде бора фазовый переход из кубической модификации в гексагональную также

начинается при 1600 ° С. Появление гексагональной α -фазы нитрида бора обуславливает снижение плотности и твердости композита (рис.1).

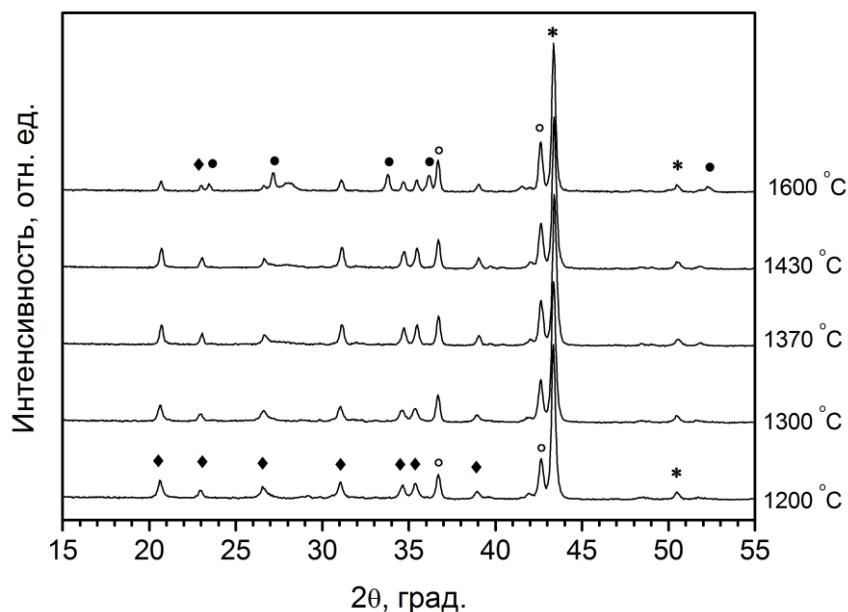


Рисунок 2. Дифрактограммы образцов композита Q-cBN, спеченных при различных температурах. \blacklozenge – α -Si₃N₄; \bullet – β -Si₃N₄; \circ – TiN; * – cBN

Выводы.

Исследовано влияние температуры спекания в интервале 1200-1600 ° С при давлении 5 ГПа на плотность, твердость и упругие характеристики композита из шихты на основе 50 масс. % нанопорошка кубического нитрида бора и 50 масс. % композиции из нитридов кремния и титана, содержащей до 10 масс. % смеси оксидов иттрия и алюминия.

Установлено, что наиболее высокие значения плотности, твердости и упругих характеристик имеют образцы композита, спеченные при температурах 1370-1430 ° С. Фазовые превращения в нитридах бора и кремния при более высоких температурах спекания приводят к снижению их физико-механических характеристик.

Получен новый сверхтвердый материал «Беланит» с высокими физико-механическими характеристиками: плотностью 3,40 г/см³, твердостью по Виккерсу до 46,6 ГПа, по Кнупу – до 27,6 ГПа, модулем упругости до 534 ГПа и величиной коэффициента Пуассона 0,17–0,18.

Авторы выражают признательность к.ф.-м.н. Гамеза Л.М. за предоставление нанопорошка кубического нитрида бора для проведения исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы» (задание 2.3.02) и ГНТП «Ресурсосбережение, новые материалы и технологии - 2020» (х/д №84/3.69).

[1] В.З. Туркевич, Н.П. Беженарь, И.А. Петруша. Физико-технические проблемы современного материаловедения / Под ред. И.К. Походня. НАН Украины. К: Академперіодика. (2013). В 2-х т. Т. 2. С. 254-282.

[2] Ю.О. Мельничукэ, І.А. Петруша, С.А. Петруша, С.А. Клименко та інш. Інструментальний світ. (2015). № 1-4 (61-64). С. 13-16.

- [3] П.А. Витязь, В.С. Урбанович. Наноструктурные материалы: Беларусь-Россия-Украина: НАНО-2014: сб. пленар. докл. IV Междунар. науч. конф., Минск, 7-10 окт. 2014 г. / редкол.: П. А. Витязь (отв. ред.), В.С. Урбанович, Е.Н. Шлома. Минск: Бел. наука. (2015). С. 19-35.
- [4] В.С. Урбанович, М.Д. Vlajić, V.D. Krstić, А.В. Чуевский, С.С. Турбинский, В.В. Ничипор. Актуальные проблемы физики тверд. тела. Тез. докл. Междунар. науч. конф. Отв. ред. Н.М. Олехнович. Минск: Издательский центр БГУ. (2003). С. 249.
- [5] V.S. Urbanovich, M.D. Vlajić, V.D. Krstić, Ch. Zhou. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (Euromat 2015), 20-24 September, 2015, Warsaw, Poland. www.euromat2015.fems.org. 2513.
- [6] В.С. Урбанович, Е.О. Лавыш, Т.Д. Солоненко, В.Ф. Лутай, С.И. Матюшевский, И.Н. Белякович, Л.М. Гамеза. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника, технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. Вып. 16. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. (2013). С. 368-372.
- [7] V.S. Urbanovich, G.G. Shkatulo. NATO ARW "Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications eds. Y.G. Gogotsi and I.V. Uvarova, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003). P. 229-238.
- [8] P. Klimczyk, P. Figiel, I. Petrusza, A. Olszyna. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 44, № 2. P. 198. (2011).

НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ON A METHOD OF QUICK NUMERICAL EVALUATION OF CERTAIN PHYSICAL PROPERTIES OF VAN DER WAALS STRUCTURES

¹ Koziół Zbigniew*, ² Gawlik Grzegorz, ^{1,2} Jagielski Jacek

¹National Center for Nuclear Research, Materials Research Laboratory,
ul. Andrzeja Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk, Poland

²Institute of Electronic Materials Technology, 133 Wólczyńska Str.,
01-919 Warszawa, Poland

**zbigniew.koziol@ncbj.gov.pl*

A simple method of fast numerical modeling, convenient for accurate estimation of a set of physical properties of graphite and other similar van der Waals homo/heterostructures is proposed. It reproduces experimental values of compressibility along c-axis under broad pressure range, Raman frequencies for bulk shear and breathing modes under pressure, layer binding energies.

It is argued that anisotropic Kolmogorov-Crespi [1] and Lebedeva [2] equations of interlayer potential are best suited for accurate self-consistent description.

The method of computation we use is based on observation that in graphite there are two types of ordering of atom between two neighboring planes, as shown in Figure 1. Atoms are formed in equi-distant rings. The radius of these rings is known analytically, We do not know a method to predict theoretically the number of atoms in rings. These numbers can however be found by using algorithms that analyze the structure of single plane of graphene, and can be tabulated. We sum contribution to potential energy of inter-plane interaction by adding contributions from rings. The method is found to converge quickly with adding larger and larger rings.

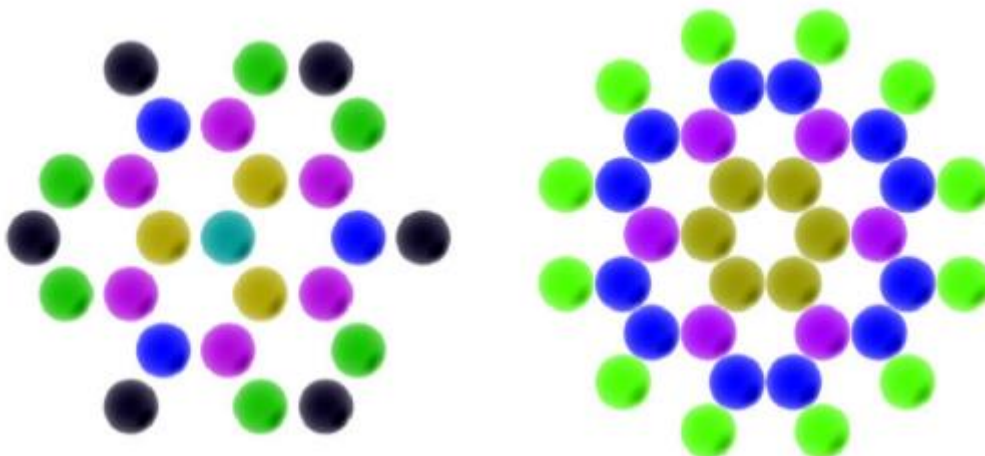


Figure 1. Rings of equi-distant atoms on neighboring planes of graphite. On the left is type I ordering, present for AA and AB stacking, on the right type II ordering, present in AB stacking, only.

Once we know potential energy of a structure of planes, we are able to compute its several physical properties. As an example, Figure 2 shows pressure dependence of compressibility of graphite found for several models of interatomic potential, and compared with experimental data.

The model is readily extendable to more complex situations, for instance to the case of h-BN/graphene structures.

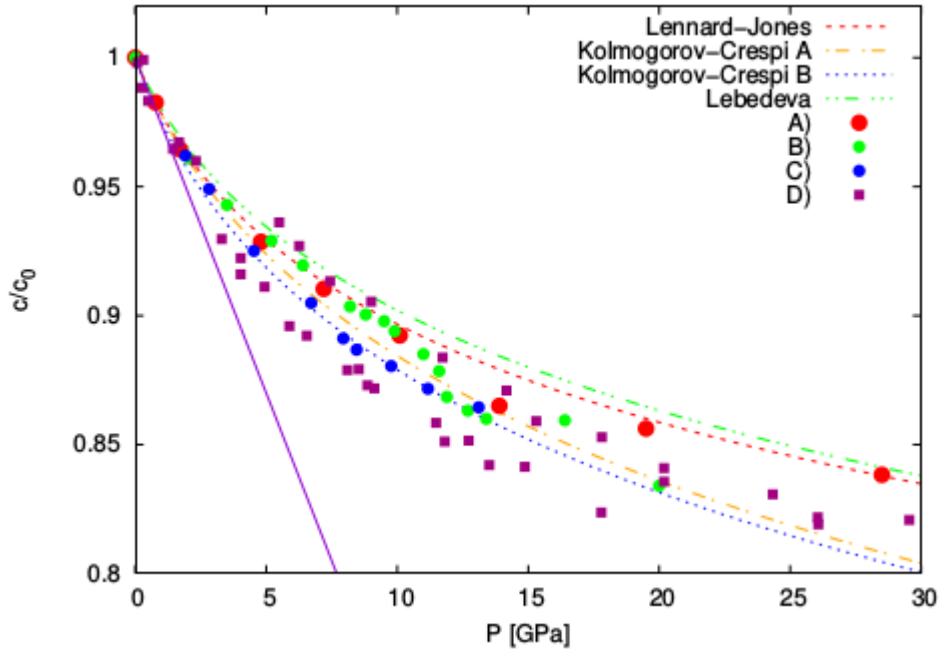


Figure 2. Compressibility of graphite along c -axis. The solid curves are computed numerically by using models of interatomic potentials of Lennard-Jones, Kolmogorov-Crespi, and Lebedeva, while datapoints are from measurements [3].

[1] A.N. Kolmogorov, V.H. Crespi. *Phys. Rev. B* 71, 235415 (2005).

[2] I.V. Lebedeva, A.A. Knizhnik, A.M. Popov, Y.E. Lozovik, B.V. Potapkin. *Physica E*, 44, 949 (2012).

[3] Z. Koziol, G. Gawlik, J. Jagielski, [arXiv:1803.05162](https://arxiv.org/abs/1803.05162) [cond-mat.mes-hall].

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ПОЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭКСИТОННЫХ ПОЛЯРИТОНОВ В EuO

Головнев Ю.Ф., Власова Я.В.*

¹ФГБОУ ВО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого», Тульская область, г. Тула, пр. Ленина, 125

*antares1992@inbox.ru

Если квазичастицы образованы смешиванием экситонов и фотонов, то их называют экситонными поляритонами, волновую функцию которых определяют по формуле:

$$|\psi_{\pm}\rangle = \eta_x |\psi_x\rangle \pm \eta_c |\psi_c\rangle, \quad (1)$$

где $\eta_{x,c}$ - коэффициенты, определяющие фотонный и экситонный вклады; ψ_c и ψ_x - волновые функции фотона и экситона. При $\eta_{x,c} = 1/\sqrt{2}$ поляритон наполовину свет, наполовину экситон. Меняя $\eta_{x,c}$ можно экситонный поляритон изменять между фотонным и экситонным состояниями, что является уникальной возможностью для бозе – систем [1].

Когда де-бройлевские длины волн этих частиц начинают превышать это межчастичное

расстояние, то происходит заполнение бозе-частицами нижнего квантового состояния с нулевым импульсом, а свободная энергия минимизируется. Обменное взаимодействие оказывается устойчивым, а его вклады будут когерентными [2]. Индивидуальные свойства бозе-частиц теряются и будут коллективные когерентные свойства и обнаруживается бозе-конденсация экситонных поляритонов в квазидвумерных полупроводниках EuO при температуре ниже точки Кюри ($T < T_C$). Смешение электромагнитной волны и волны поляризации, которые распространяются внутри EuO являются поляритонами (рис. 1). Волна поляризации связана с экситонами, которые при движении в EuO излучают электромагнитные волны, а они возбуждают экситоны (см. рис. 1)

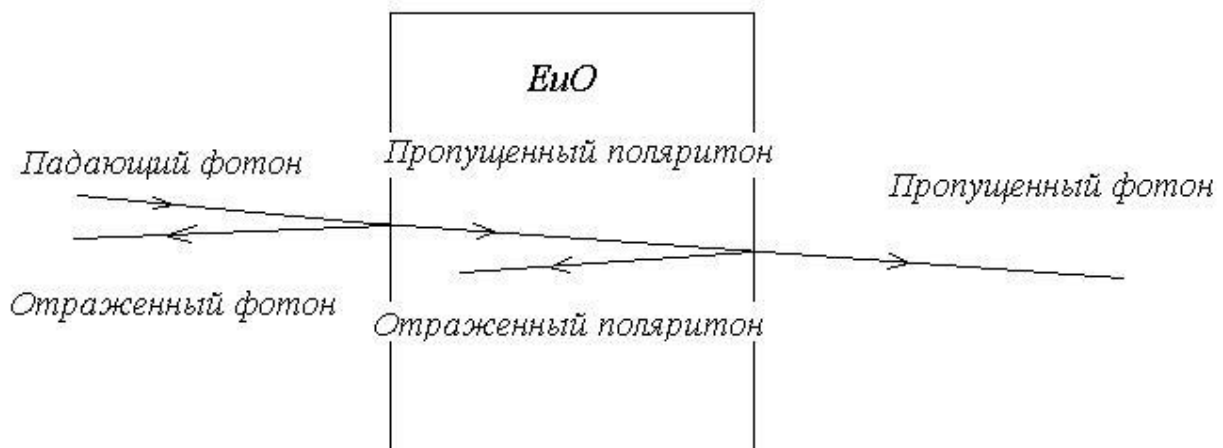


Рисунок 1. Пропускание фотонов через EuO
Распространение поляритонов внутри EuO

Чтобы было поглощение, т.е., диссипация энергии фотонного поля, входящего в EuO, поляритоны должны рассеяться на фононах. После неупругого рассеяния некоторые поляритоны выйдут из EuO. Они появятся в виде излучения фотонов с другой энергией. Поляритоны с большой энергией имеют в волновых функциях высокие фотонные коэффициенты. Волновые функции имеют большую экситонную компоненту η_x , если теряют энергию при рассеянии на фононах. Это – главная причина диссипации энергии поляритонов внутри EuO, которая приводит к оптическому поглощению. Вероятность диссипации энергии фотонного поля вычисляется вероятностью превращения фотонов в экситоны.

Многие работы по теории экситонов с учетом эффектов «запаздывания», интересны также некоторые результаты модели Лоренца. Проанализируем их подробнее. Запишем уравнение Максвелла, с учетом $\vec{k}\vec{E} = 0$, получим [3]:

$$\left[1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2}\right] (\vec{k} \cdot \vec{E}) = 0, \quad (2)$$

где $\omega_p^2 = 4\pi n_0 e^2/m$, а n_0 - плотность осцилляторов. Уравнение (2) равно нулю в 2-х вариантах: если квадратная скобка дает нуль или $\vec{k}\vec{E} = 0$. Векторы \vec{k}, \vec{E} и вектор смещения осциллятора \vec{u} параллельны друг другу – имеем дело с продольной волной. Тогда из уравнения (2) получим частоту ω_L продольной волны [3]:

$$\omega_L^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\omega_p}{\omega_0}\right)^2\right]. \quad (3)$$

Когда $(\vec{k} \cdot \vec{E}) = 0$ будет связан с поперечными волнами, где \vec{u} и \vec{E} перпендикулярны \vec{k} .

Тогда найдем:

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (4)$$

где видно, что поперечные волны, точнее, их частота, зависит от \vec{k} .

Совокупность осцилляторов Лоренца с частотой ω_0 волны распространяются двух типов: продольные волны (колебания вдоль распространения) и поперечные. На осциллятор в продольной волне действует электрическое поле от других осцилляторов параллельно распространению волны, а величина коэффициента упругой силы осциллятора растет и частота продольной волны тоже растет и становится выше ω_0 . Такого электрического поля нет в поперечной волне и изменения частоты осциллятора не происходит. Двум типам волн соответствуют горизонтальные линии для частот ω_L и ω_0 . Угловым коэффициентом C для поперечных волн в пустоте. Изменение \vec{k} для малой части будет первая зона Бриллюэна.

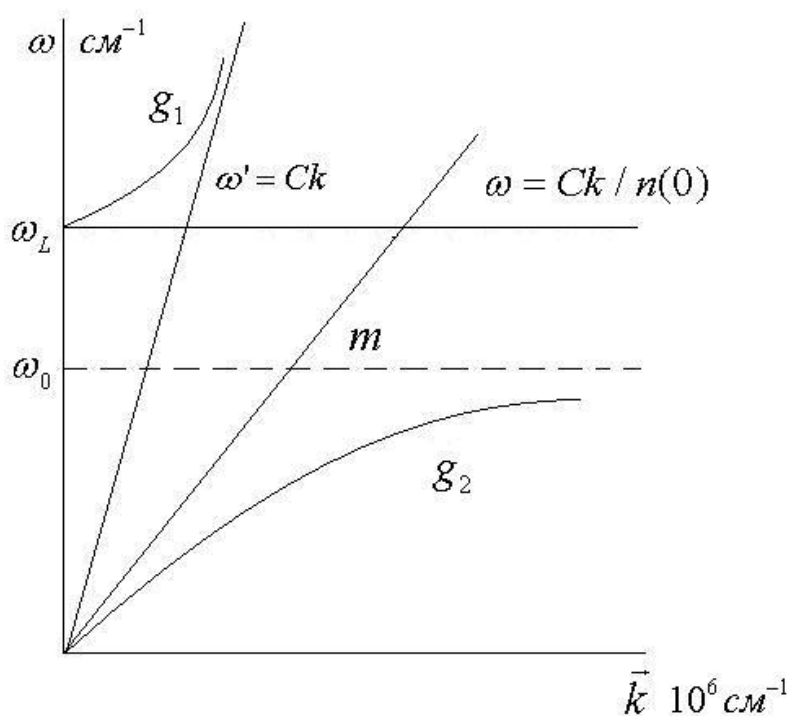


Рисунок 2. Дисперсионные кривые экситонных поляритонов

Если бы осцилляторы были в поперечной волне (точка m), то они излучали бы фотоны, которые поглощались бы, что говорит об истинности нормальных колебаний. Поперечные волны смешиваются и дисперсионные кривые расходятся – возникают ветви g_1 и g_2 смешанных состояний. Это – корни уравнения (4).

«Эффект запаздывания» появляется в теории, когда предполагают, что кулоновское взаимодействие мгновенно ($C \rightarrow \infty$) и для определения частот нормальных колебаний в системе осцилляторов можно пренебречь излучением. Это приводит к тому, что частоты нормальных колебаний будут равны ω_L и ω_0 . Решение задачи определяется из системы уравнений Максвелла, где учтено, что кулоновское взаимодействие имеет конечную скорость, или иначе имеет место «эффект запаздывания».

Литература

- [1] В.Б. Тимофеев. Бозе-конденсация экситонных поляритонов в микрорезонаторах // ФТП. 2012. Т. 42, вып. 7. С. 865-883.
- [2] Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников. – М.: Физматлит, 2002.- 560с.
- [3] Нокс Р. Теория экситонов.-М.: Мир, 1966.-220с.

ПРОВОДИМОСТЬ В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ ВБЛИЗИ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК

Геращенко О.В.*

ФГБУ Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра "Курчатовский институт",
188300 РФ, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова Роща, д. 1

*gerashch@pnpi.spb.ru

Наногранулярные многослойные композиты металл–изолятор представляют собой чередующиеся бислои из металлических гранул магнетика, хаотически распределенных в объеме диэлектрической матрицы, и немагнитного материала, например, полупроводника [1-5]. В работе исследуется многослойная структура состава $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/C]_N$, где N - число повторяющихся бислоев, а каждый бислой представляет собой слой аморфного нанокompозита металл-диэлектрик $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$, покрытый слоем аморфного углерода C [3-5].

Ранее [6] нами было установлено, что в области температур 77-300 К электрическое сопротивление таких структур следует закону "1/2" Эфроса-Шкловского, а также была определена критическая толщина слоя углерода $h_C = h_C^* = 1.9$ нм, при которой происходит фазовый переход металл-диэлектрик. Отметим, что особый интерес вызывают образцы с толщиной углеродной прослойки в непосредственной близости к h_C^* , поскольку их можно использовать для высокочувствительных датчиков низких температур.

Целью данной работы являлось изучение низкотемпературной (4.2 – 300 К) зависимости продольного электрического сопротивления многослойной структуры состава $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{47}$ с толщиной слоя углерода $h_C = 1.7$ (S2) и 1.8 (S3) нм.

Электрическое сопротивление измерялось вдоль образца при помощи пары управляемых компьютером универсальных мультиметров HP Agilent 34410A. Один прибор подключался к токовым контактам в режиме измерения сопротивления и служил источником стабильного тока, а другим измерялось падение напряжения на потенциальных контактах. Величина входного сопротивления прибора превышала 100 ГОм, электрическое сопротивление нанесенных контактов было пренебрежимо мало, нагрев измерительным током отсутствовал, для всех образцов во всем диапазоне температур выполнялся закон Ома.

Как известно (см. например, [7-9]) вблизи перехода металл-диэлектрик в неупорядоченных системах с понижением температуры наблюдается экспоненциальный рост величины электрического сопротивления, который эмпирически описывается формулой $R(T) = R_0 \exp[(T_n/T)^n]$, где R_0 , T_n , n - модельно зависимые параметры.

В модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VRH-проводимость) и слабо меняющейся плотностью локализованных состояний сопротивление дается законом Мотта с параметром $n=1/4$. Модель межгранульного туннелирования электронов с учетом кулоновской блокады на микроконденсаторах, образованных заряженными металлическими гранулами, приводит к неравномерному течению тока в образце. При этом электрический ток протекает преимущественно по гранулам оптимального размера, который зависит от температуры. В результате сопротивление описывается законом "1/2", где параметр $n=1/2$.

На рис. 1 приведена температурная зависимость электрического сопротивления образца S3 с толщиной слоя углерода 1.8 нм, видно, что сопротивление увеличивается на три порядка с уменьшением T .

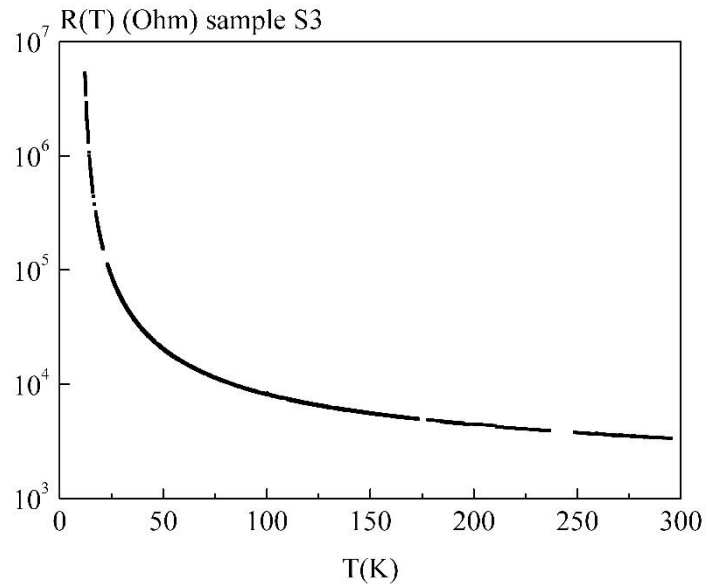


Рисунок 1. Зависимость от T сопротивления образца S3 с толщиной слоя углерода 1.8 нм

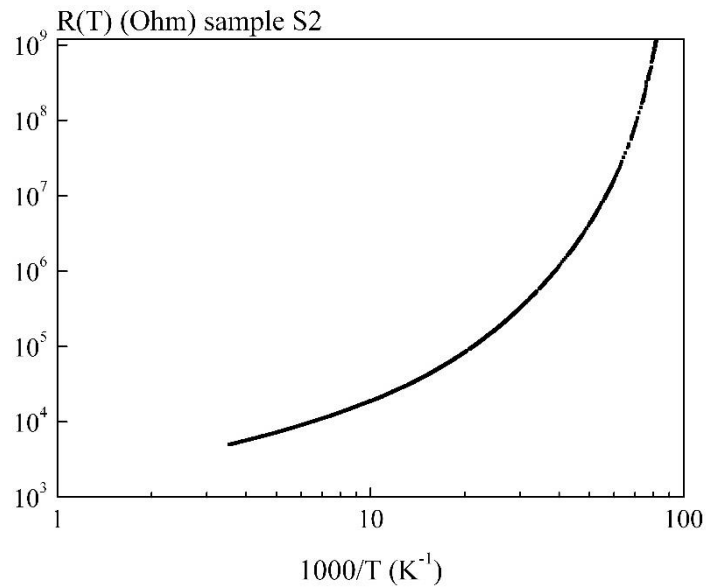


Рисунок 2. Сопротивление образца S2 с толщиной слоя углерода 1.7 нм

На рис.2 приведено сопротивление образца S2 с толщиной слоя углерода 1.7 нм. Видно, что оно возрастает на 5 порядков по величине и не является термоактивационным.

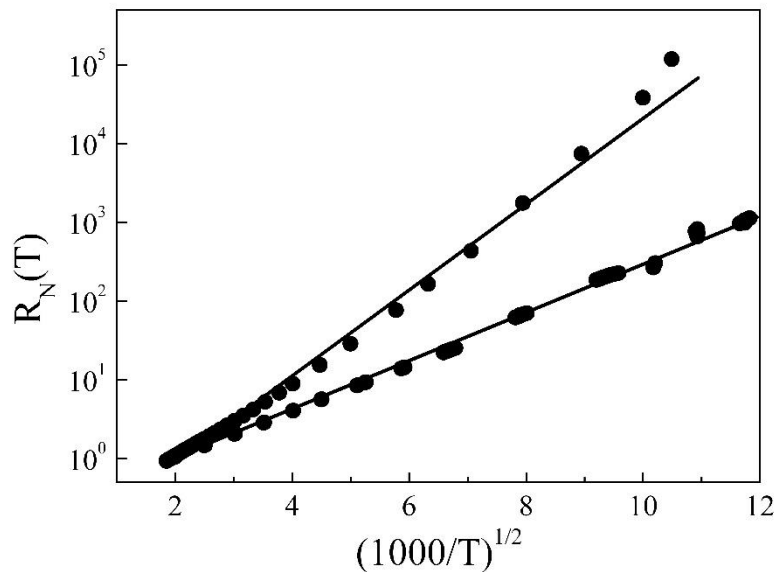


Рисунок 3. Зависимость нормированного сопротивления образцов S2 (вверху) и S3 (внизу) от температуры

На рис.3 в соответствующих координатах показано нормированное сопротивление $R_N(T)=R(T)/R(T=273\text{ К})$. Прямые линии соответствуют закону "1/2" .

Таким образом, в работе в многослойных структурах состава $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{47}$ вблизи перехода металл-диэлектрик обнаружено, что электрическое сопротивление подчиняется закону "1/2" в широкой области температур от 4.2 К до 300 К, а структуры могут использоваться как высокочувствительные датчики температуры.

- [1] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Д.В. Королев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Е.И. Куницына, А.Д. Таланцев, В.Л. Бердинский, Р.Б. Моргунов. ФТТ 58, 2356 (2016).
- [2] Е.А. Дядькина, А.А. Воробьев, В.А. Уклеев, Д. Лотт, А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, О.В. Геращенко, С.В. Григорьев. ЖЭТФ 145, 472 (2014).
- [3] S.V. Kolmogortsev, E.A. Denisova, A.V. Sitnikov et al. J. Appl. Phys. 113, 170105 (2013).
- [4] О.В. Дунец, Ю.Е. Калинин, М.А. Каширин, А.В. Ситников. ЖТФ 83, 114 (2013).
- [5] V. Ukleev, E. Dyadkina, A. Vorobiev, O.V. Gerashchenko, L. Caron, A.V. Sitnikov, Yu.E. Kalinin, S.V. Grigoriev. J. Non-Cryst. Solids 432, 499 (2016).
- [6] О.В. Геращенко, В.А. Уклеев, Е.А. Дядькина, А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин. ФТТ 59, 157 (2017).
- [7] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматлит, Москва (2013) 288 с.
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, Москва (1979). 416 с.
- [9] N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford University Press, Oxford (2012). 590 p.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

¹Грода Я.Г.*, ¹Вихренко В.С., ²ди Каприо Д.

¹Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь

²Высшая национальная школа химии, ул. Пьера и Марии Кюри 11, 75231 Париж, Франция

**yar.groda@gmail.com*

В настоящее время наблюдается большой интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах [1–3]. В указанных системах суммирование по всем взаимодействиям часто имеет вид SALR-потенциала, т. е. притяжения на близких расстояниях и отталкивания на более далеких (Short-range Attraction Long-range Repulsion). В этом случае притяжение обеспечивает разделение фаз, а отталкивание – формирование кластеров.

Одним из наиболее простых методов исследования общих свойств SALR-систем является рассмотрение их решеточных моделей, которые, с одной стороны, достаточно просты, что позволяет провести их детальное исследование как аналитическими методами, так и в рамках компьютерного моделирования по методу Монте-Карло, а с другой стороны, в их рамках можно получить описание большого числа общих свойств таких систем.

Рассматриваемая в докладе модель представляет собой решеточный флюид, состоящий из n частиц на квадратной решетке, содержащей N решеточных узлов. Частицы, занимающие ближайшие решеточные узлы и узлы, являющиеся соседями третьего порядка, взаимодействуют друг с другом. Энергии взаимодействий равны J_1 и J_3 соответственно. При этом полагается, что $J_1 = -J < 0$, а $J_3 = 3J > 0$, что соответствует притяжению ближайших соседей и отталкиванию третьих.

Моделирование равновесных характеристик рассматриваемой решеточной системы в большом каноническом ансамбле по методу Монте-Карло (МК) может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса [4]. При моделировании использовалась решетка, содержащая 2^{14} решеточных узлов в сочетании с периодическими граничными условиями. Полная длина процедуры моделирования состояла из 70 000 шагов алгоритма Монте-Карло (МКШ). При этом первые 20 000 МКШ отводились на процесс эквипризации и не учитывались при дальнейшем усреднении.

Предварительное моделирование на решетке, содержащей 2^{10} решеточных узлов показало, что при достаточно низких температурах, в зависимости от заданного значения химического потенциала μ и выбранного значения параметра взаимодействия, в системе образуются упорядоченные фазы двух различных типов [5].

Для описания обеих упорядоченных фаз может быть осуществлено разбиение исходной квадратной решетки на систему 8 идентичных подрешеток с постоянной $2a\sqrt{2}$, где a – постоянная исходной решетки. В случае полной упорядоченности системы при концентрации решеточного флюида c равной 0,5 четыре подрешетки оказываются полностью заполненными (p -подрешетки), а четыре – полностью вакантными (v -подрешетки). Это позволяет определить параметр порядка системы δc как разность концентраций на подрешетках

$$\delta c = (c_1^p - c_1^v) / 2. \quad (1)$$

При указанном определении параметра порядка концентрации частиц и вакансий на подрешетках и средние решеточные концентрации частиц (p) и вакансий (v) определяются как

$$c_1^p = c + \delta c, \quad c_0^p = 1 - c_1^p = 1 - c - \delta c, \quad c_v = c_1^v = c - \delta c, \quad c_0^v = 1 - c_1^v = 1 - c + \delta c, \\ c_p = c_p = c = c_1 = \frac{n}{N} = \frac{c_p + c_v}{2}, \quad c_0 = 1 - c. \quad (2)$$

Дальнейшее моделирование показало, что значение введенного описанным образом параметра порядка резко возрастает при приближении к $J/k_B T_c = 0.655$ и химическом потенциале $\mu = 4J$ ($c = 0.5$), что может быть интерпретировано как наличие в системе фазового перехода типа порядок-хаос, а указанное значение параметра взаимодействия соответствует критическому параметру (обратной критической температуре) данного перехода.

Для аналитического описания равновесных свойств рассматриваемого решеточного флюида на основе введенного параметра порядка может быть развито простейшее квазихимическое приближение (КХП) [6, 7]. В рамках этого приближения для свободной энергии системы было получено следующее выражение

$$F(c, \delta c) = \frac{k_B T}{2} \sum_i c_i \left(\ln(c_i^2 - \delta c^2) - 2z_1 \ln X_i \right) - \frac{k_B T}{2} z_3 \left(\ln Z_0^p Z_0^v + c \ln \xi_v \xi_p \right) + \\ + \frac{k_B T}{2} \delta c \left(\sum_i \ln \frac{c_i + \delta c}{c_i - \delta c} - z_3 \ln \frac{\xi_p}{\xi_v} \right), \quad (3)$$

где z_k – координационные числа для соседей порядка k ($z_1 = z_3 = 4$ в случае квадратной решетки);

$$W = \exp\left(-\frac{J_1}{k_B T}\right); \quad \Omega = \exp\left(-\frac{J_3}{k_B T}\right); \quad (4)$$

$$\eta = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0}\right)^2 + \frac{c_1}{c_0} W}; \quad X_0 = \sqrt{c_0 + \frac{c_1}{\eta}}; \quad X_1 = \eta X_0; \quad (5)$$

$$\xi_{p(v)} = -\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)}\right)^2 + \frac{c_1 \pm \delta c}{c_0 \mp \delta c} \Omega}; \quad Z_0^v Z_0^p = c_0^v + \frac{c_1^v}{\xi_v} = c_0^p + \frac{c_1^p}{\xi_p}. \quad (6)$$

Введенный параметр порядка может быть определен из условия экстремальности свободной энергии (3)

$$\frac{\partial F}{\partial \delta c} = 0, \quad (7)$$

которое эквивалентно условию равенства химического потенциала на подрешетках.

Знание свободной энергии системы позволяет определить равновесные характеристики системы. Например, ее химический потенциал μ , термодинамический фактор χ_T и вероятность двум узлам-соседям порядка k быть занятыми частицами $P_k(1;1)$ определяются соотношениями

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c}\right)_T, \quad \chi_T = \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \ln c}, \quad P_k(1;1) = \frac{2}{z_k} \left(\frac{\partial F}{\partial J_k}\right)_T. \quad (8)$$

Наиболее важной структурной характеристикой, описывающей упорядоченное состояние модели, является ее параметр порядка (1). Его зависимость от концентрации представлена на рисунке 1. Здесь же проводится сравнение результатов предложенного аналитического подхода с данными моделирования. Введенный параметр порядка может использоваться для локализации точек фазовых переходов. Полученная описанным образом фазовая диаграмма представлена на рисунке 2.

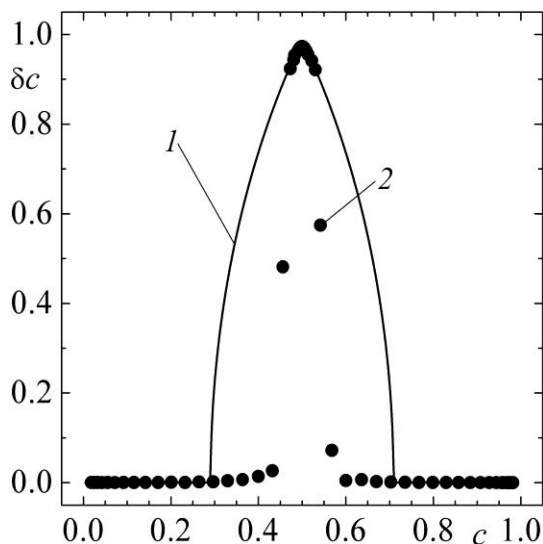


Рисунок 1. Зависимость параметра порядка от концентрации при $J/k_B T = 0.8$. Линией (1) представлены результаты КХП, точками (2) – данные моделирования системы по методу Монте-Карло

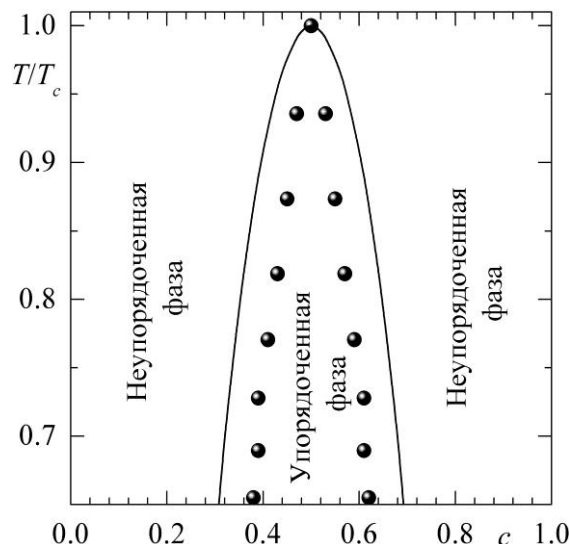


Рисунок 2. Фазовая диаграмма решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на квадратной решетке

Сопоставляя данные МК-моделирования и результаты КХП можно отметить, что последнее показывает заметно более широкую область существования в системе упорядоченной фазы. При этом в рамках данного подхода критическая температура оказывается почти на 30% выше по сравнению с данными МК-моделирования. Указанные недостатки являются типичными для квазихимического приближения. Их устранение требует более полного учета корреляций в заполнении решеточных узлов. Вместе с тем, термодинамические свойства рассматриваемого решеточного флюида, такие как химический потенциал и термодинамический фактор (см. соотношение (8)), могут быть определены в рамках данного приближения с достаточно высокой степенью точности.

Доклад содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке Министерства образования Беларуси, а также научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN).

- [1] A. Stradner [et al.] Nature. 432, 492 (2004).
- [2] A. Khaldoun [et al.] Phys. Rev. Lett. 103, 188301 (2009).
- [3] A.G. Meyra, G.J. Zarragoicoechea, V.A. Kuz. Physical Review E. 91, 052810 (2015).
- [4] C. Uebing, R.A. Gomer. J. Chem. Phys. 95, 7626 (1991).
- [5] Я.Г. Грода, Э.Э. Бильданов, Д.В. Гапанюк. Труды БГТУ. №1 (206), 24 (2018).
- [6] Ya.G. Groda, P. Argyrakis, G.S. Bokun, V.S. Vikhrenko. EPJ B, 32, 527 (2003).
- [7] Y.G. Groda, R.N. Lasovsky, V.S. Vikhrenko. Solid State Ionics, 176, 1675 (2005).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ДИФФУЗИИ В СТРУКТУРАХ С МНОЖЕСТВЕННЫМИ КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ GaN/AlN

¹Александров И.А.*, ¹Малин Т.В., ¹Журавлев К.С., ²Резз В., ³Эренбург С.Б., ⁴Лебедев Е.В.

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Institute for Technical Physics and Materials Science, Budapest, Hungary

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", Минск, Беларусь

* *aleksandrov@isp.nsc.ru*

Множественные квантовые ямы (МКЯ) GaN/AlN являются перспективными для применения в качестве базовых материалов для светоизлучающих устройств, работающих в ультрафиолетовой спектральной области, высокоскоростных инфракрасных оптических модуляторов и инфракрасных фотоприемников на внутризонных переходах. В данной работе исследовано влияние температуры роста и отжига на межфазную диффузию в МКЯ GaN/AlN с помощью просвечивающей электронной микроскопии, фотолюминесценции и спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS). Структуры с МКЯ GaN/AlN были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на (0001) сапфировых подложках с буферным слоем AlN толщиной около 200 нм. Толщины слоев GaN и AlN определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1).

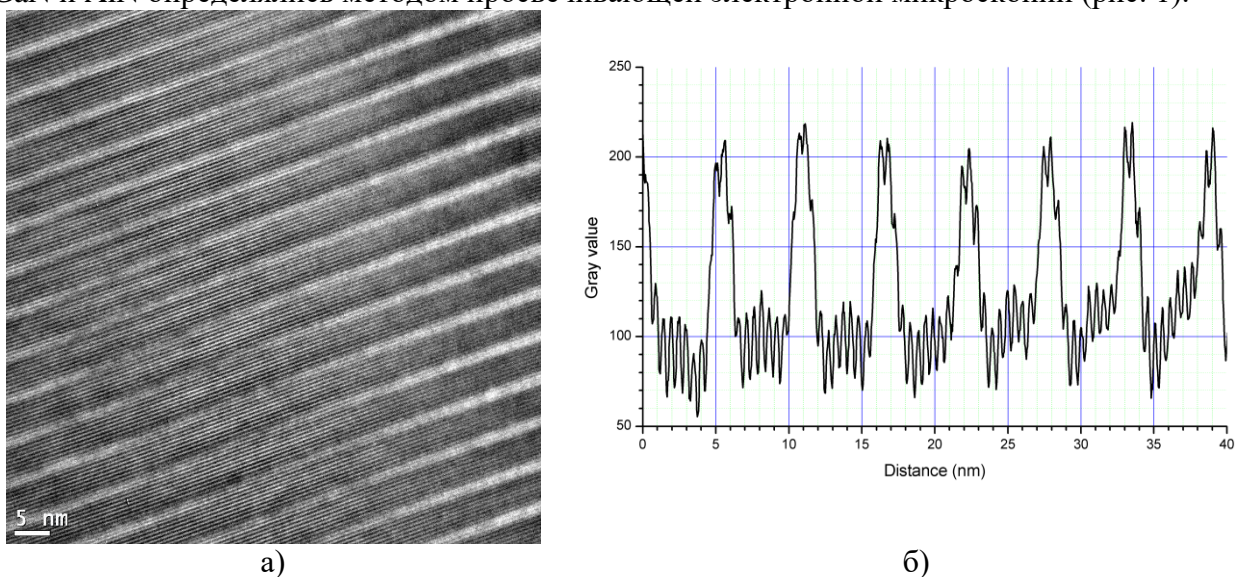


Рисунок 1. Изображение просвечивающей электронной микроскопии МКЯ GaN/AlN (a) и профиль яркости изображения вдоль оси роста (b).

Спектры фотолюминесценции структур с квантовыми ямами GaN/AlN измерялись при возбуждении излучением Nd:YAG лазера с энергией фотона 4.66 эВ. Положение максимума фотолюминесценции варьируется от 3.37 эВ до 4.25 эВ в зависимости от толщины слоя GaN (рис. 2a). Расчет зависимости энергии максимума полосы фотолюминесценции от толщины слоя GaN в 6-зонном кр-приближении с учетом деформации и встроенного электрического поля, вызванного спонтанной и пьезоэлектрической поляризацией показывает, что при увеличении отношения толщины слоя AlN к толщине слоя GaN наклон зависимости энергии максимума полосы фотолюминесценции от толщины слоя GaN уменьшается (рис. 2b), что

вызвано уменьшением величины встроенного электрического поля. Это связано с перераспределением полей, вызванных спонтанной поляризацией, между слоями GaN и AlN. При уменьшении отношения толщины слоя AlN к толщине слоя GaN происходит увеличение напряженности поля в слое AlN из-за сближения заряженных гетерограниц и, соответственно, уменьшение напряженности поля в слое GaN. Для достаточно узких квантовых ям расчет хорошо описывает эксперимент, а для квантовых ям толщиной более 3 нм наблюдается более высокая энергия максимума полосы фотолюминесценции по сравнению с расчетной. Это, по видимому, связано с ненамеренным легированием квантовых ям, приводящим к экранированию встроенного электрического поля в квантовых ямах достаточно большой толщины.

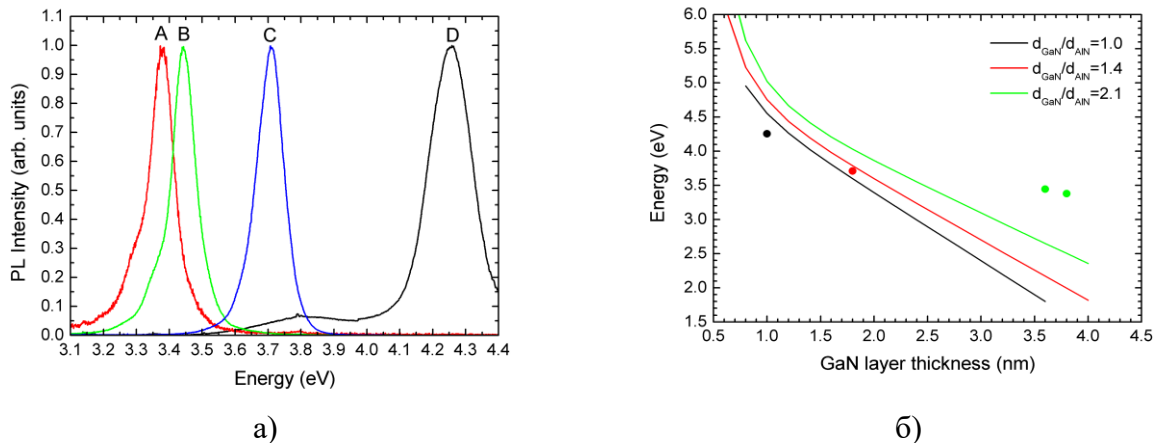


Рисунок 2. (а) спектры фотолюминесценции структур с множественными квантовыми ямами GaN/AlN (образцы А, В, С и D с толщинами слоев GaN/AlN 3.8 нм/1.8 нм, 3.6 нм/1.7 нм, 1.8 нм/1.3 нм и 1.0 нм/1.0 нм, соответственно). Спектры нормированы на максимум интенсивности. (б) зависимость энергии максимума полосы фотолюминесценции от толщины слоя GaN. Точки – экспериментальные данные для образцов А, В, С и D, сплошные линии – расчет для различных отношений толщин слоев GaN и AlN.

Атомная структура гетерограниц GaN/AlN и влияние условий роста на степень перемешивания материалов на гетерограницах исследованы методом EXAFS. Для регистрации спектров использована флуоресцентная методика измерений рентгеновских спектров поглощения, чувствительная при измерениях поверхностных слоев. Измерения EXAFS-спектров проводились вблизи рентгеновского края поглощения GaK (10367 эВ), в диапазоне энергий 10250–11050 эВ. В качестве кристалла-монокроматора использовался Si(111). По данным EXAFS (таблица 1) увеличение температуры роста от 795 до 895 °С приводит к уменьшению координационного числа Ga-Ga во второй координационной сфере атома Ga от 8.9 до 8.0 и, соответственно, увеличению координационного числа Ga-Al от 3.1 до 4.0. Для исследования перемешивания гетерограниц серия образцов с различной температурой роста была подвергнута высокотемпературному отжигу при 1000°С, после чего на отожженных образцах снова были измерены спектры EXAFS (таблица 2). После отжига при 1000 °С координационное число Ga-Ga уменьшается от 8.9 до 8.3 для температуры роста 795 °С и от 8.0 до 7.7 для температуры роста 895 °С. Для более низких температур роста изменение более значительно. Из полученных данных следует, что степень перемешивания гетерограниц растет с увеличением температуры роста. После отжига при 1000°С координационные числа по Ga также уменьшаются для всех образцов, что свидетельствует о влиянии как температуры роста, так и температуры отжига на суммарную диффузию. По нашим оценкам при учете

диффузии только в ближайших к гетерогранице монослоях GaN и AlN перемешивание Ga-Al составляет порядка 25%, 30% и 40% для образцов, выращенных при температуре 795°C, 845°C и 895°C, соответственно, а после отжига перемешивание увеличивается до 35%, 40% и 50% (рис. 3).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (17-52-04023, 18-52-00008, 16-02-00175).

Таблица 1. Координационные числа и межатомные расстояния, по данным EXAFS, в структурах с множественными квантовыми ямами GaN/AlN.

Образец	Температура подложки при росте МКЯ, °C	Координационные числа и межатомные расстояния				
		N_{Ga}	N_{Al}	$R(Ga-N), \text{Å}$	$R(Ga-Ga), \text{Å}$	$R(Ga-Al), \text{Å}$
D	795	8.9	3.1	1.93	3.15	3.16
E	845	8.6	3.4	1.93	3.15	3.16
F	895	8.0	4.0	1.92	3.14	3.13
GaN	-	12	-	1.95	3.17	-

Таблица 2. Координационные числа и межатомные расстояния, по данным EXAFS, в структурах с множественными квантовыми ямами GaN/AlN после отжига при $T=1000^\circ\text{C}$.

Образец	Температура подложки при росте МКЯ, °C	Координационные числа и межатомные расстояния				
		N_{Ga}	N_{Al}	$R(Ga-N), \text{Å}$	$R(Ga-Ga), \text{Å}$	$R(Ga-Al), \text{Å}$
D	795	8.3	3.7	1.94	3.15	3.16
E	845	8.1	3.9	1.94	3.15	3.16
F	895	7.7	4.3	1.94	3.15	3.16

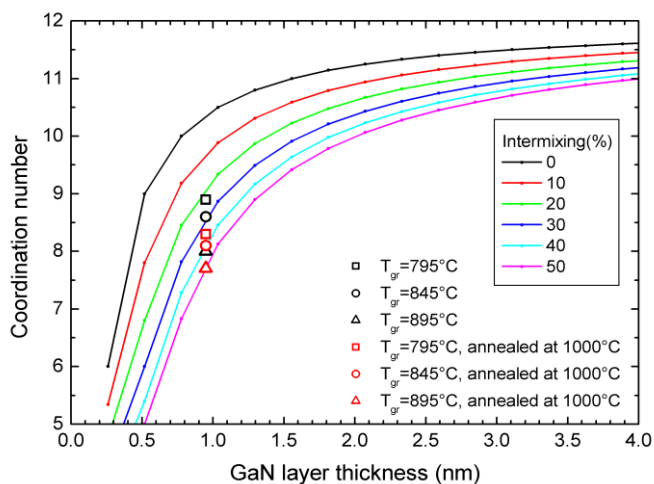


Рисунок 3. Сплошные линии – зависимость координационного числа $N(Ga)$ от толщины слоя GaN при различной степени перемешивания гетерограниц (расчет с учетом перемешивания в ближайших к гетерогранице монослоях GaN и AlN), символы – экспериментальные данные для образцов, выращенных при различных температурах подложки, до и после отжига при 1000°C .

МОДИФИКАЦИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОГЛОЩАЮЩЕЙ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ МАТРИЦЫ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Дынич Р.А., Замковец А.Д.* , Понявина А.Н.

Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси,
220072, РБ, г. Минск, пр.Независимости, 68,

*a.zamkovets@dragon.bas-net.by

В настоящее время активно исследуются различного вида наноконпозиты, содержащие в своем составе металлические плазмонные наночастицы. Такие системы характеризуются наличием полос поверхностного плазмонного резонансного поглощения (ППРП) в видимом диапазоне, а также обладают способностью существенно усиливать электромагнитные поля вблизи своей поверхности. Ближнеполевые эффекты играют важнейшую роль в процессах ГКР [1], усиления люминесценции [2], управления стационарными спектрами и спектрально-кинетическими характеристиками гибридных наноструктур [3]. При разработке функциональных элементов нанофотоники, использующих эффекты ближнего поля, возникает задача их оптимизации за счет выбора характеристик плазмонной компоненты, в частности, размеров наночастиц R_{NP} .

В работе [4] на примере наночастиц серебра, расположенных в прозрачной среде, в которой полностью отсутствует поглощение излучения, показано, что от размеров наночастиц существенно зависят величины коэффициентов усиления локального поля. Многие матрицы характеризуются наличием поглощения в видимом диапазоне. Важно знать, как оно может повлиять на оптические характеристики наноконпозитов.

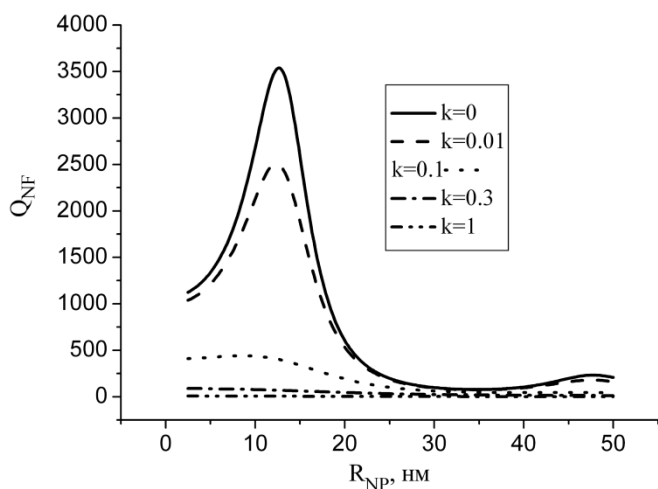
Нами с использованием теории Ми и методики, изложенной в [5], проведены расчеты для наночастиц серебра с $R_{NP}=2.5-50$ нм, размещенных в поглощающей матрице. Установлено, что зависимость от размера наночастиц факторов эффективности ослабления Q_{ext} , поглощения Q_{abs} и рассеяния Q_{sca} немонотонна. Положение максимумов зависит как от рассматриваемой длины волны, так и от коэффициента поглощения матрицы. Например, при $\kappa = 0.01$ для длины волны 410 нм максимальные значения фактора Q_{ext} реализуются в области размеров 12-15 нм, а для длины волны 500 нм - в области размеров 35-40 нм. При $\kappa = 1$ как для длины волны 410 нм, так и для длины волны 500 нм максимальные значения фактора Q_{ext} достигаются для наночастиц серебра с размерами 20-25 нм. Нужно отметить также, что увеличение поглощения в матрице приводит к снижению максимальных значений этого фактора. Особенно заметен этот эффект вблизи максимума полосы ППРП.

На рисунке 1 приведена зависимость фактора эффективности рассеяния наночастиц серебра в ближней зоне от их размеров, рассчитанная для длин волн 410 нм и 500 нм. Фактор $Q_{NF}^{R_{cf}}$ характеризует увеличение интенсивности поля по поверхности сферы радиуса R_{cf} при введении наночастицы в центр этой сферы. В случае сферической плазмонной частицы, находящейся в поглощающей среде, выражение для расчета $Q_{NF}^{R_{cf}}$ имеет вид [6]:

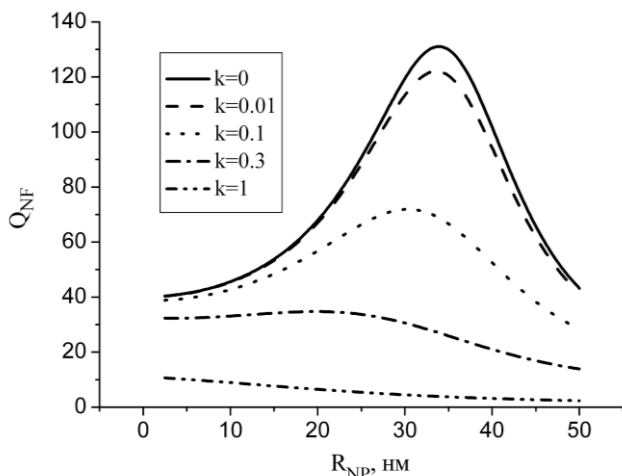
$$Q_{NF}^{R_{cf}} = \frac{(4\pi\kappa R_{cf})^2}{\lambda_0^2 [1 + e^\beta (\beta - 1)]} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ |a_n|^2 \left[(n+1) |h_{n-1}|^2 + n |h_{n+1}|^2 \right] + (2n+1) |b_n|^2 |h_n|^2 \right\},$$

где λ_0 - длина волны падающего излучения, a_n , b_n - коэффициенты Ми, зависящие от оптических постоянных частицы и матрицы, а также от дифракционного параметра $\rho=2\pi R_{NP}/\lambda_0$, R_{NP} - радиус частицы, $\beta = 4\pi R_{NP}\kappa/\lambda_0$, κ - мнимая часть комплексного показателя преломления матрицы, h_n -

сферическая функция Ганкеля первого рода порядка n . Использованные при расчетах оптические постоянные серебра взяты из справочника [7].



а



б

Рисунок 1. Зависимость фактора эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} для наночастиц серебра от их радиуса. Длина волны 410 нм (а) и 500 нм (б), $n_0=1.5$, $R_{сф}=R_{NP}$

применений материалов относятся фталоцианины металлов. Они характеризуются наличием делокализованных электронных состояний в цепях сопряжения и обладают высокой устойчивостью к повышенным температурам и агрессивным средам [8]. Тонкие пленки данных материалов представляют интерес для создания светоизлучающих устройств [9], фотовольтаических ячеек [10], активных элементов сенсорных устройств [11].

На рисунке 2 приведены спектры оптической плотности изготовленных термическим испарением в вакууме нанокомпозитов Ag-NiPc и их составных компонентов Ag и NiPc. Видно, что полоса ПППП монослоя Ag (кривая 1) наблюдается в спектральной области $\sim 400 - 550$ нм, а ее максимум приходится на длину волны ~ 480 нм. Средний размер частиц Ag во всех системах составляет $\sim 5-10$ нм, плотность их упаковки соответствует параметру перекрытия $\eta \sim 0,4-0,45$. В соответствии с данными, приведенными на рисунке 1, такие

Как видно из рисунка 1, при малых $\kappa = 0-0.1$ зависимость $Q_{NF}(R_{NP})$ немонотонна. Оптимальные значения R_{NP} уменьшаются при увеличении κ . При этом уменьшается и величина Q_{NF} на рассматриваемой длине волны. Сохраняется значительное превышение значений фактора Q_{NF} для длины волны 410 нм, соответствующей максимуму полосы ПППП при $n_0=1.5$, по сравнению с Q_{NF} для области вне ПППП (500 нм). Однако, с увеличением поглощения матрицы свыше $\kappa = 0.1$ зависимость $Q_{NF}(R_{NP})$ в рассматриваемой области размеров наночастиц становится монотонно-убывающей. Увеличение размеров наночастиц не приводит к усилению ближнего поля. Кроме того, для таких κ значения Q_{NF} для области максимума полосы ПППП и области вне полосы ПППП сближаются. Обнаруженные закономерности позволяют сделать вывод о том, что выбор оптимальных размеров плазмонных наночастиц для управления оптическим откликом в полосах поглощения матрицы определяется величиной κ .

Так, матрицы на основе сложных органических соединений зачастую имеют интенсивные широкие полосы поглощения в видимой области. К числу таких перспективных для практических

значения размеров частиц Ag оптимальны для управления поглощением NiPc в области 600 нм. В состав композитов (Ag-NiPc)²Ag (кривая 3) и (Ag-NiPc)⁴Ag (кривая 4) входит соответственно 2 и 4 пленки NiPc толщиной ~ 15 нм (кривая 2), каждая из которых с обеих сторон граничит с монослоями наночастиц Ag.

Анализируя рисунок 2, можно увидеть, что оптическая плотность композитов (Ag-NiPc)²Ag и (Ag-NiPc)⁴Ag в спектральном диапазоне $\lambda > 600$ нм, где имеются полосы электронного поглощения NiPc, превышает сумму оптических плотностей соответствующих компонентов, что связано с влиянием плазмонных наночастиц на увеличение эффективного поглощения органического полупроводника. При этом следует отметить, что простое увеличение количества

слоев в композите при сохранении одинаковыми его конструктивных элементов не приводит к повышению эффективности усиления поглощения. Это связано с уменьшением интенсивности излучения, приходящего на второй, третий и последующие нанослои Ag за счет его ослабления предыдущими элементами композита. Вследствие такого экранирования монослоев Ag формируемые ими локальные поля оказываются менее сильными, чем локальные поля, формируемые первым нанослоем Ag. Уменьшаются в относительном выражении и изменения эффективного поглощения второй и последующих пленок NiPc. Однако при увеличении количества слоев в композите возрастает общее поглощение, величина и спектральное распределение которого может являться важным фактором при изготовлении гибридных нанокompозитов для решения конкретных задач.

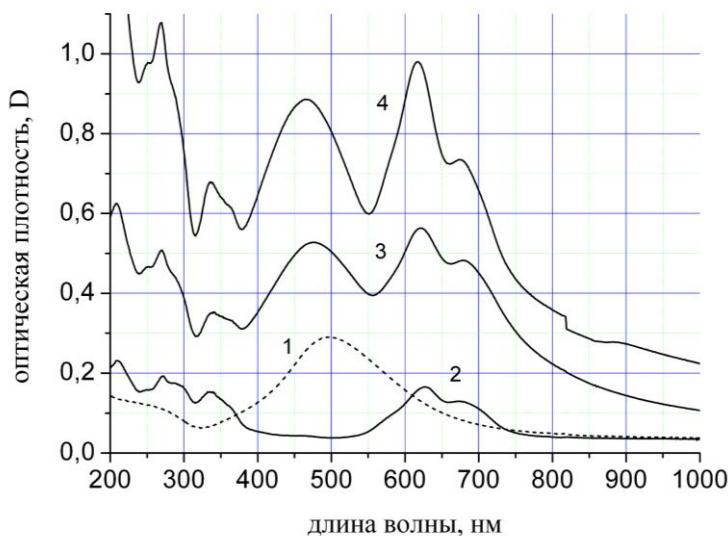


Рисунок 2. Спектры оптической плотности монослоя Ag (1), пленки NiPc (2) и многослойных наноструктур (Ag-NiPc)²Ag (3) и (Ag-NiPc)⁴Ag (4) на кварцевых подложках. NiPc: $l \sim 15$ нм. Ag: $d \sim 5-10$ нм, $\eta \sim 0,4-0,45$

- [1]. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld. Chem. Phys. 247, 155 (1999).
- [2]. O. Stranik, R. Nooney, C. McDonagh, B.D. MacCraith. Plasmonics. № 2, 15 (2007).
- [3]. О.В. Буганов, А.Д. Замковец, А.Н. Понявина, С.А.Тихомиров. ЖПС. 81 (1), 93 (2014).
- [4]. R. A. Dynich and A. N. Ponyavina. J.Appl.Spectr. 75. P.832-838 (2008).
- [5]. Р.А.Дынич, А.Н.Понявина, В.В.Филиппов. ЖПС. 76. С.746-751 (2009).
- [6]. B. J. Messinger, K. U. von Raben, R. K. Chang, P. W. Barber. Phys. Rev. B. 24 (2) 649 (1981).
- [7] P. B. Johnson, R.W. Christy. Phys.Rev. B. 12, 4370 (1972).
- [8]. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. Phthalocyanines: properties and applications. V.4. Weinheim: VCH, (1996).
- [9]. D. Hohnholza, S.Steinbrecherb, M.Hanacka. Journ. of Molec. Struct. 521, 231 (2000).
- [10]. E. Itoh, Y. Ohmori and K. Miyairi. Jap. Journ. of Appl. Phys. Vol. 43 (2), 817 (2004).
- [11]. E. Van Flassen, H. Kerp. Sensors and Actuators B. 88, 329 (2003).

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ni-Fe

¹Зубарь Т.И.*, ¹Чижик С.А., ²Тишкевич Д.И., ²Шарко С.А., ²Труханов С.В., ²Труханов А.В.

¹ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси», Минск,
Беларусь

²НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

* *fix.tatyana@gmail.com*

Пермаллой, прецизионный сплав на основе никеля (45 – 82 %) и железа, широко применяется в устройствах спинтроники, как элемент магнитных записывающих головок, для трансформаторных пластинок, датчиков магнитного поля, а также для экранирования от магнитного поля, благодаря оптимальным физико-механическим свойствам, так как обладает высокой магнитной проницаемостью, низкой коэрцитивной силой и значительным магниторезистивным эффектом при практически нулевой магнитострикции. Тенденция к миниатюризации в современной промышленности обуславливает растущий интерес к наноструктурированным функциональным элементам, таким как многослойные тонкопленочные структуры и наногранулированные материалы. При уменьшении характерных размеров до наноуровня магнитные и электрические свойства в значительной степени определяются микроструктурой, которая обусловлена технологическими режимами изготовления пленок и механизмом их роста.

Методика эксперимента.

Тонкие пленки Ni-Fe изготавливались методом электролитического осаждения на кремнии с золотым подслоем в различных режимах – при постоянном токе (ПТ) и в импульсных режимах с различной длительностью импульса: 1 с (длинный импульс – ДИ), 1 мс (средний импульс – СИ) и 10 мкс (короткий импульс – КИ) с плотностью тока 25 мА/см² и скважностью $Q = 1$. Для получения пленок состава: Ni – 80 ат.% и Fe – 20 ат.% использовался электролит следующего состава: NiSO₄ – 210 г/л, NiCl₂ – 20 г/л, H₃BO₃ – 30 г/л, MgSO₄ – 60 г/л, FeSO₄ – 15 г/л, сахарин – 1 г/л при pH = 2.3–2.5.

Исследования морфологии и шероховатости полученных образцов проводились на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 в контактном режиме. Анализ распределения размеров зерен и шероховатости проводился по меньшей мере на пяти участках размером 1 мкм² для каждого образца. Толщина покрытий оценивалась с помощью наноиндентора TI 750 Ubi фирмы Nysitron методом послойного износа алмазным острием.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования морфологии поверхности полученных пленок показали, что с переходом от постоянного тока к импульсному и с уменьшением длительности импульса поверхность становится более однородной и менее дефектной. На рисунке 1а представлена гистограмма распределения размеров зерен для различных режимов. Наиболее вероятный диаметр зерна на пленке полученной при постоянном токе равен 41 нм, при длинном импульсе – 20 нм, в режиме среднего импульса наиболее вероятный диаметр составил 13 нм, а при коротком импульсе – 6 нм. Уменьшение среднего размера зерна с уменьшением длительности импульса связано с тем, что с каждым новым импульсом тока начинается формирование нового зерна и продолжается до начала паузы.

Рисунки 1,б – 1,е демонстрируют эволюцию микроструктуры при переходе от режима ПТ к импульсным режимам и при уменьшении длительности импульса. Образец пленки полученный при 60 с электроосаждения в режиме ПТ (рисунок 1,б) имел толщину 800 ± 70 нм,

характеризовался развитой шероховатостью $Ra = 17,7 \pm 0,8$ нм и пористостью. При переходе к режиму ДИ шероховатость снижается до значения $Ra = 11,3 \pm 0,7$ нм (для 60 с), также значительно уменьшается пористость пленки. При дальнейшем уменьшении длительности импульса шероховатость снижается до 6,6 нм и 1,5 нм для СИ и КИ соответственно.

Морфология поверхности пленок, сформированных режиме КИ, отличается от морфологии пленок, полученных в других режимах. На поверхности КИ-пленок, в отличие от ПТ-, ДИ- и СИ-пленок, нет пор, поверхность однородная и бездефектная с низкой шероховатостью. В режимах ПТ, ДИ и СИ зерна формируются в дендритоподобные структуры, а в режиме КИ имеют форму эллипсоида. Разброс размеров зерен КИ-пленки намного меньше, чем в других режимах (рисунок 1,а). Например, для пленки полученной за 5 с электроосаждения в режиме КИ 85% зерен имеют диаметр эквивалентной сферы ниже 10 нм. Еще одно отличие наблюдалась на начальных стадиях формирования пленки: в режимах ПТ, ДИ и СИ структура была островкового типа, а в режиме КИ, островков не наблюдалось.

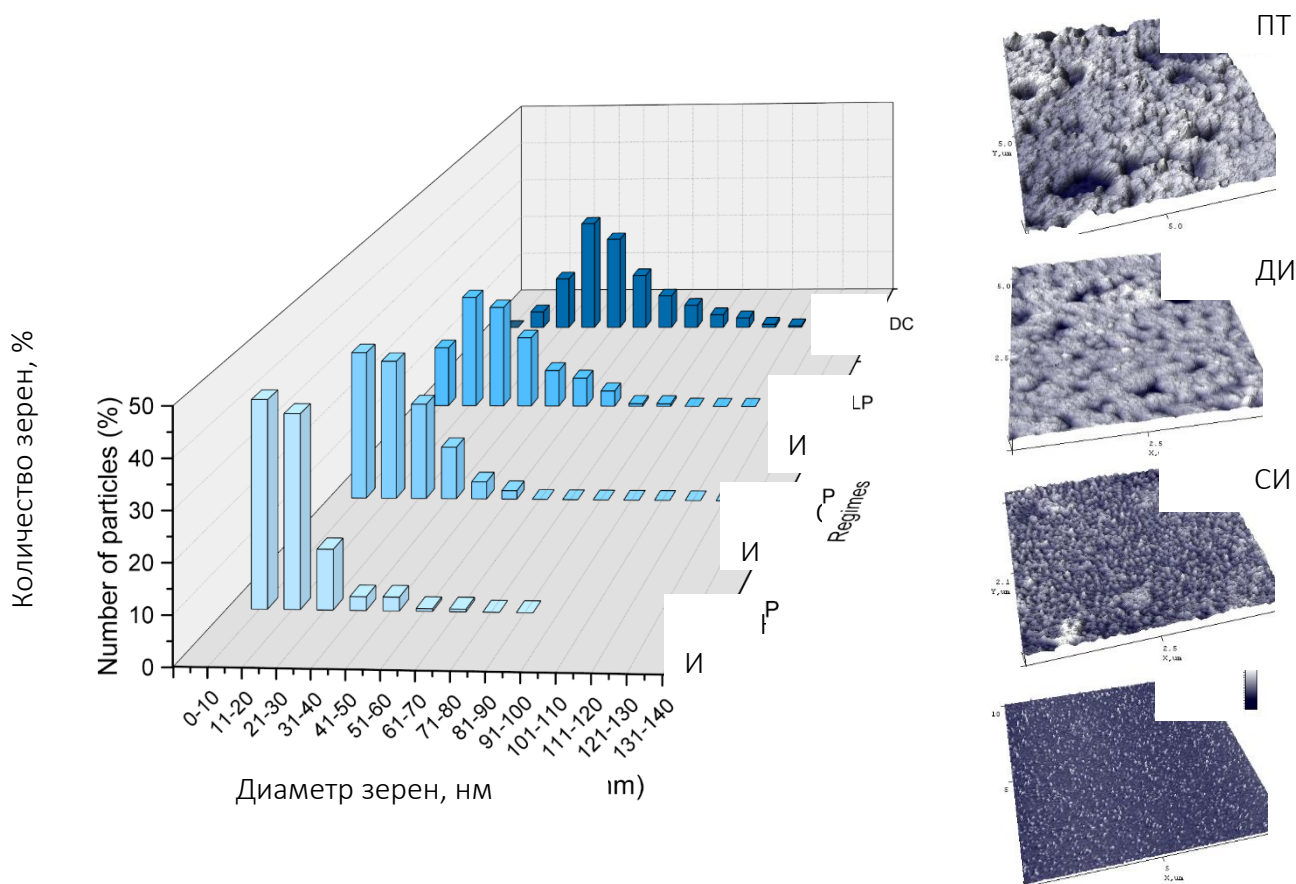


Рисунок 1. Распределение размера зерна и эволюция микроструктуры при уменьшении длительности импульса для 60 сек электроосаждения

Основываясь на данных АСМ, был проанализирован процесс заполнения пленки от момента осаждения отдельных зерен в течение первого импульса до формирования сплошной пленки. В режиме ДИ зерна пермаллоя заполняют подложку полностью и формируют сплошную пленку за 20 - 30 секунд электроосаждения. При электроосаждении в режиме СИ сплошная пленка сформируется через примерно 2 минуты электроосаждения. Логично было бы предположить, что в режиме КИ скорость заполнения будет еще ниже. Но тенденция уменьшения скорости заполнения подложки при уменьшении длительности импульса с

переходам к короткому – 10 мкс – импульсу меняется на противоположную. В режиме КИ сплошная пленка формируется уже за 5 секунд электроосаждения.

На рисунке 2 представлена зависимость средней шероховатости от времени электроосаждения для различных режимов. На начальных этапах электроосаждения (в течение первых 60, 100 и 180 с для ПТ, ДИ и СИ режимов соответственно) средняя шероховатость поверхности увеличивается, а в режиме КИ на начальных этапах (первые 60 с) уменьшается. При дальнейшем формировании пленки шероховатость оставалась неизменной в пределах стандартного отклонения.

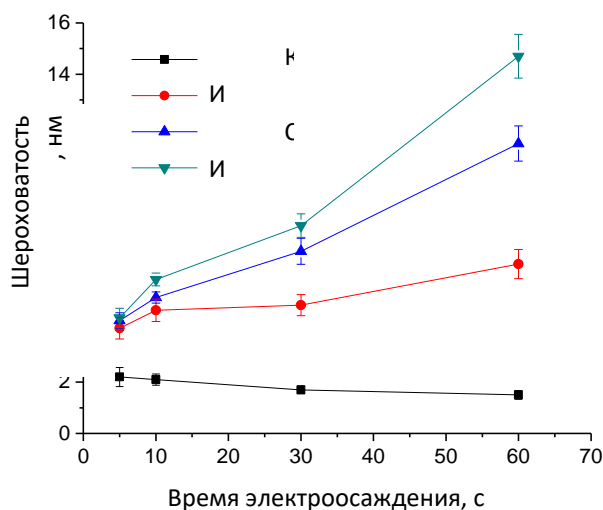


Рисунок 2. Зависимость средней шероховатости от времени электроосаждения для различных режимов

Аномальное поведение пленки, сформированной в режиме КИ, обусловлено переходом механизма роста от островкового (механизм роста пленок Волмера-Вебера) к послойному (Странска-Крастанова) [1]. Этот переход связан с тем, что при достижении критически малого размера зерна (около 10 нм) изменяется соотношение между энергией связи атомов подложки и покрытия. Когда энергия связи между атомами подложки и атомами пленки ниже энергии связи атомов пленки между собой, зерна стремятся к конгломерации и образуют «островки», т.е. реализуется механизм роста Волмера-Вебера. Уменьшение среднего размера зерен до 10 нм и менее ведет к увеличению энергии связи между подложкой и осаждаемыми атомами пленки. В результате за короткое время (менее 5 с) формируется сплошная, бездефектная и однородная по толщине пленка.

Таким образом, в данной работе выявлена зависимость между технологическими режимами электроосаждения, механизмами роста и микроструктурой тонких пленок Ni-Fe. Понимание механизмов роста позволит получать однородные по толщине и свойствам для широкого спектра практических применений.

Список литературы:

[1] J. Venables. Introduction to Surface and Thin Film Processes. Cambridge University Press, Cambridge, (2000). 356 с

МЕМРИСТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕЙРОМОРФНЫХ СИСТЕМАХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Королев Д.С.*, Белов А.И., Антонов И.Н., Герасимова С.А., Пигарева Я.И., Пимашкин А.С., Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н.

Университет Лобачевского, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

* dmkorolev@phys.unn.ru

Значительные успехи в изучении принципов функционирования головного мозга позволяют перейти к разработке нового поколения мозгоподобных систем на основе электронных устройств, воспроизводящих определенные функции элементов нервной системы, а также к интеграции таких электронных систем и живых нейронных сетей (культур) в системах «мозг-на-чипе». Наиболее подходящим кандидатом на роль такого электронного устройства может служить мемристивное устройство, которое отличается простотой, совместимостью с КМОП-схемами и способно за счет внутренних стохастических процессов имитировать динамику синапсов и нейронов при аппаратной реализации искусственных нейронных сетей.

В основе мемристивного устройства лежит конденсаторная структура, в тонкой диэлектрической пленке которой в процессе электроформовки образуются проводящие каналы – филаменты. Процессы разрыва и восстановления филаментов обеспечивают обратимое резистивное переключение из состояния с высоким сопротивлением (СВС) в состояние с низким сопротивлением (СНС) (процесс SET) и наоборот (процесс RESET). Наряду с малым временем переключения (менее 10 нс), масштабируемостью (размер элемента менее 10 нм) и высокой устойчивостью к деградации (более 10^6 переключений), мемристивные наноструктуры обнаруживают плавное изменение резистивного состояния, что важно с точки зрения применения их в качестве аналогов биологических синапсов. Ярко выраженная стохастическая природа изменения параметров резистивного переключения, нежелательная с точки зрения применения мемристивных устройств в качестве элементов памяти, естественным образом имитирует случайный разброс параметров синаптического поведения в живых системах.

В настоящей работе изучается динамический отклик мемристивных наноструктур на основе оксидов кремния или циркония на воздействие сигналов различной формы, в частности сигналов биоэлектрической активности живых нейрональных культур.

Адаптивное поведение мемристивных наноструктур предполагает определенное изменение резистивного состояния при воздействии различных типов электрических сигналов. В качестве таких сигналов использовались как отдельные импульсы напряжения заданной формы с варьируемой амплитудой и длительностью, так и периодические последовательности импульсов, в том числе спайкоподобная активность нейронных генераторов ФитцХью-Нагумо (ФХН). Сигналы электрической активности живых культур диссоциированных клеток гиппокампа мозга были зарегистрированы с помощью мультиэлектродных матриц. Кроме того, в качестве дополнительного воздействия на мемристивные структуры использовался внешний шум различной природы.

Основной закономерностью, соответствующей адаптивному поведению мемристивных наноструктур, является зависимость резистивного состояния от параметров воздействия различных типов сигналов. На рисунке 1 показана зависимость сопротивления мемристивных наноструктур на основе SiO_2 и $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ от амплитуды одиночных прямоугольных импульсов

RESET. Отметим, что динамический диапазон изменения сопротивления (рисунок 1) превышает 3 порядка величины и зависит от типа оксида, что дает дополнительную степень свободы при настройке адаптивного поведения мемристивных устройств при создании нейроморфных систем. Характер отклика мемристивных структур на сигналы других типов и выбор параметров таких сигналов в целом определяются диапазоном изменения резистивного состояния, показанным на рисунке 1.

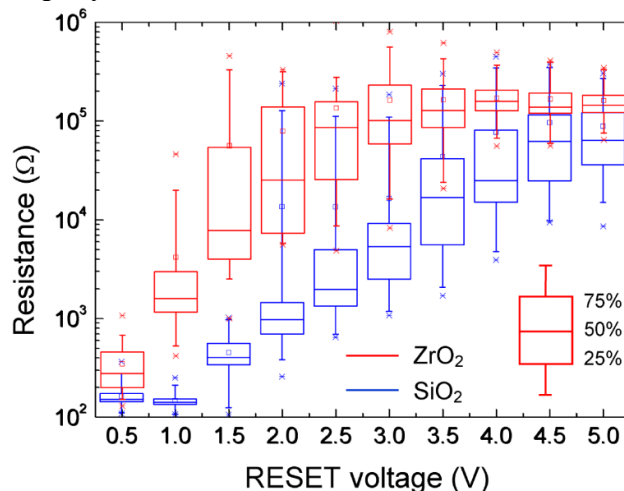


Рисунок 1. Зависимость сопротивления мемристивных наноструктур от амплитуды импульса RESET

Адаптивное изменение сопротивления мемристора под воздействием нейроноподобного сигнала ФХН позволило изучить процесс взаимодействия двух генераторов нейроноподобного сигнала ФХН, соединенных через мемристивное устройство, и установить параметры резистивного состояния, обеспечивающие синхронизацию генераторов. Разработана математическая модель взаимодействия таких генераторов через мемристивное устройство как динамическая система с параметрами внутреннего состояния, откалиброванными по экспериментальным данным.

Одним из наиболее ярких примеров имитации биологических функций является реакция мемристивных устройств на сигналы нейрональной активности, зарегистрированные в культивированной нейронной сети гиппокампальных клеток. Исследование реакции сопротивления мемристивных наноструктур на импульсную (спайковую) активность живых клеток мозга показало, что сопротивление мемристивного устройства зависит от текущего состояния мемристора и подвержено как кратковременным (волатильным), так и долговременным изменениям в зависимости от параметров нейрональной активности. Это свойство мемристивных структур может быть использовано для разработки активного интерфейса регистрации, а в последующем – и стимуляции культуры живых клеток мозга с обратной связью.

Дальнейшим развитием представленного подхода служит исследование влияния внутренних и внешних шумов на явления, ответственные за резистивное переключение, что дает принципиально новые возможности для повышения стабильности, предсказания поведения и управления откликом мемристивных устройств. В работе представлены результаты, свидетельствующие о конструктивном влиянии шума на параметры резистивного переключения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-00144). Исследование влияния шума на параметры резистивного переключения выполнено при поддержке Правительства Российской Федерации (14.Y26.31.0021).

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И МОДИФИКАЦИЯ НИКЕЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЕЧИНИ

Кутузов М.Д.*, Шумская Е.Е., Канюков Е.Ю.

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению

*algerd1514@tut.by

В последнее время различные наноструктуры, такие как нанопроволоки, наносферы и нанотрубки, находят все больше самых разнообразных применений в наноэлектронике [1], катализе [2] и биомедицине [3]. Это связано в первую очередь с тем, что наноструктуры по сравнению с макроскопическими структурами обладают уникальными механическими, оптическими и электрическими свойствами. Среди металлических наноструктур особое место занимают никелевые. Это обусловлено их физическими и химическими свойствами, которые делают такие наноструктуры перспективными для использования в качестве гальваномагнитных материалов, элементов оптоэлектроники, магнитных сенсоров, магнитных контрастных жидкостей, носителей для адресной доставки лекарств и др. [4].

Однако при использовании никелевых наноструктур в применениях, подразумевающих воздействие на них агрессивных сред (например, в биомедицине), данные наноструктуры могут подвергаться процессам коррозии, которые не только негативно влияют на магнитные и морфологические свойства, но и способствуют полному разрушению с образованием оксидов и солей никеля. В связи с этим особый интерес представляет сравнительное изучение свойств никелевых наноструктур до и после их модификации полимерными покрытиями, предназначенными для защиты от воздействия агрессивных сред.

В данной работе никелевые наночастицы были получены методом Печини, который позволяет синтезировать металлические наноструктуры посредством комплексообразования и промежуточного получения полимерного геля [5]. Среди всего разнообразия методик синтеза наночастиц был выбран именно метод Печини, т.к. он является достаточно простым, но при этом обеспечивает высокую однородность получаемых порошков. Кроме этого данный метод не требует высоких температур, что может быть определяющим фактором при получении наночастиц из соединений склонных к термическому разрушению. Еще одним достоинством метода Печини является его универсальность: в зависимости от конечного продукта синтеза методика может легко варьироваться с целью получения наночастиц требуемого состава [5].

Таким образом для синтеза никелевых наночастиц методом Печини использовалась следующая методика:

- 1) к растворенной в небольшом количестве дистиллированной воды лимонной кислоте (16,1 г.) постепенно при постоянном перемешивании добавляли $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,1 г.) до получения прозрачного гомогенного раствора,
- 2) к полученному раствору постепенно при постоянном перемешивании добавляли этиленгликоль (1,6 г.),
- 3) раствор нагревали до испарения жидкости и получения высоковязкой смолы,
- 4) полученную смолу высушивали при температуре 130 °С и измельчали,
- 5) измельченный порошок обжигали при температуре 400 °С в течении одного часа,
- 6) обожжённый порошок отмывали путем магнитной декантации от образовавшегося при обжиге угля до полного его удаления.

Условная схема эксперимента представлена на рисунке 1.

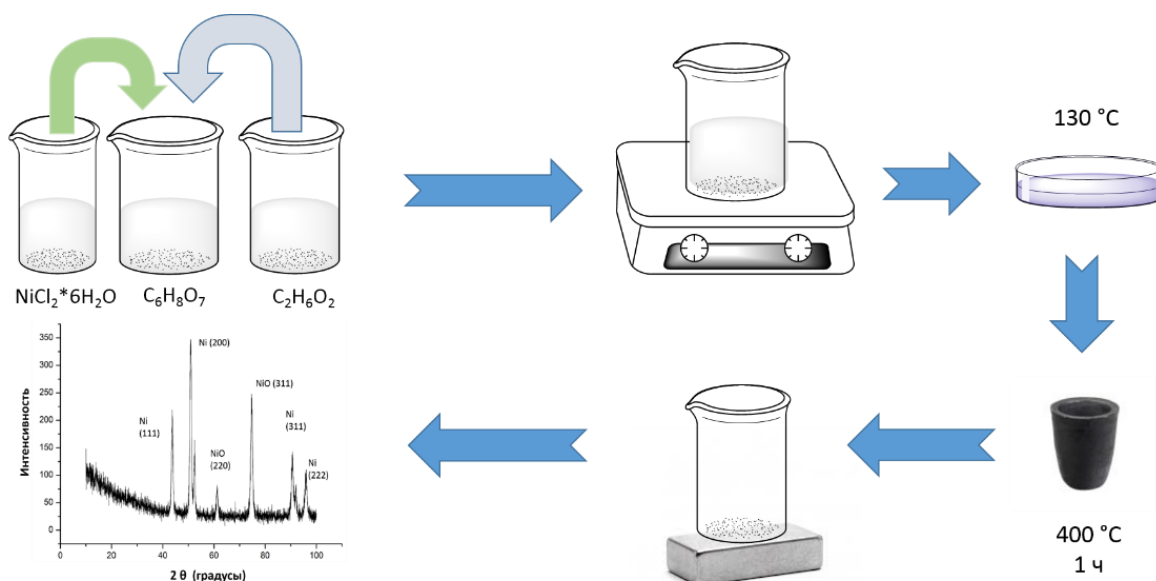


Рисунок 1. Условная схема эксперимента.

Полученные магнитные наночастицы были изучены посредством рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2), который показал, что в наночастицах кроме чистой никелевой фазы присутствуют также фазы оксидов никеля. Путем регулирования условий синтеза (время и температура обжига) можно варьировать соотношение количественного содержания фаз чистого никеля и никелевых оксидов для получения таких свойств наночастиц, какие требуются для того или иного их дальнейшего применения (определенные магнитные характеристики, конкретный химический состав и т.д.).

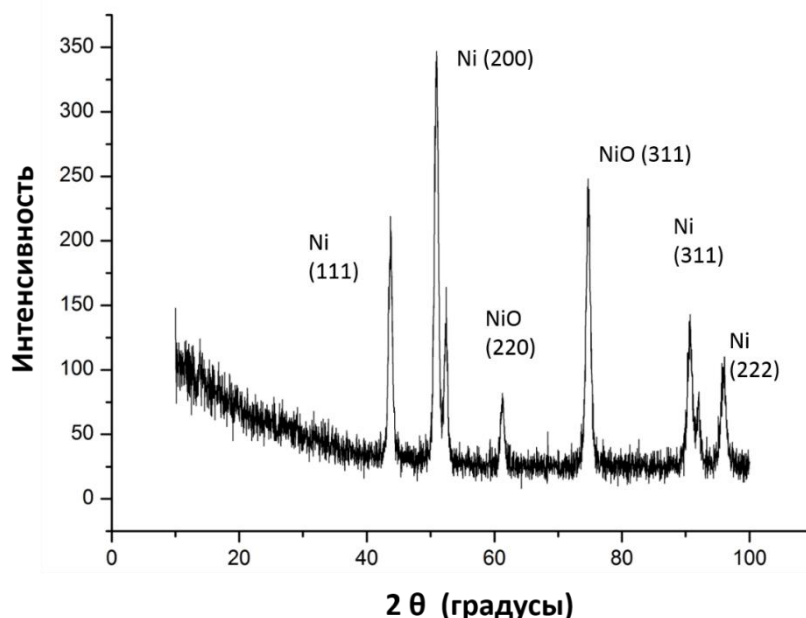


Рисунок 2. Рентгеноструктурный анализ никелевых наночастиц, синтезированных методом Печини

Как показано на рисунке 2, при обжиге в течении одного часа при температуре 400 °С кроме преобладающей фазы Ni (200) существенный вклад в свойства полученных наночастиц будет вносить и фаза NiO (311). Кроме этого было установлено присутствие в меньшем количестве фаз Ni (111), Ni (311), Ni (222) и NiO (220). Важно отметить, что при таком количественном соотношении содержащихся фаз наночастицы сохраняют свои магнитные свойства, которые являются определяющими для многих потенциальных применений.

Стоит отметить, что в работе приведены первые данные о никелевых наночастицах, полученных методом Печини. В дальнейшем планируется изучить механизмы и отработать методики покрытия полученных наночастиц различными полимерами, а также неорганическими и кремнийсодержащими соединениями [6] с целью предотвращения деградации наноструктур и их модификации для различных применений [7].

- [1] C.F. Guo, Z. Ren, Flexible transparent conductors based on metal nanowire networks, *Mater. Today*. 18 (2014) 143–154. doi:10.1016/j.mattod.2014.08.018.
- [2] D.T. Mitchell, S.B. Lee, L. Trofin, N. Li, T.K. Nevanen, H. Söderlund, C.R. Martin, Smart Nanotubes for Bioseparations and Biocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11864–11865. doi:10.1021/ja027247b.
- [3] A.K. Salem, P.C. Searson, K.W. Leong, Multifunctional nanorods for gene delivery., *Nat. Mater.* 2 (2003) 668–671. doi:10.1038/nmat974.
- [4] X. Zhao, L. Ma, Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 4788–4796. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.03.023.
- [5] L.A. Garcia-Cerda, K.M. Bernal-Ramos, M. Sagrario Montemayor, M.A. Quevedo-Lopez, R. Betancourt-Galindo, D. Bueno-Baques, Preparation of hcp and fcc Ni and Ni / NiO Nanoparticles Using a Citric Acid Assisted Pechini-Type Method, *J. Nanomater.* 2011 (2011). doi:10.1155/2011/162495.
- [6] J. Kudr, Y.H. Id, L. Richtera, V. Adam, O. Zitka, *Magnetic Nanoparticles : From Design and Synthesis to Real World Applications*, (n.d.). doi:10.3390/nano7090243.
- [7] V.F. Cardoso, A. Francesko, C. Ribeiro, M. Bañobre-lópez, P. Martins, S. Lanceros-mendez, *Advances in Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications*, 1700845 (2017) 1–35. doi:10.1002/adhm.201700845.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ НАНОКРИСТАЛЛЫ ОКСИДА ЦИНКА И ИОНЫ ЕВРОПИЯ

¹Мудрый А.В., ¹Леончик С.В.*, ¹Живулько В.Д., ¹Бородавченко О.М., ²Арзуманян Г.М.,
³Дымщиц О.С., ³Жилин А.А., ³Алексеева И.П., ³Шемчук Д.В.

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 220072, ул. П. Бровки, 19,
г. Минск, Беларусь

²Объединенный институт ядерных исследований, 141980, ул. Жолио-Кюри, 6,
г. Дубна, Россия

³НИТИОМ «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»,
192171, ул. Бабушкина, 36, Санкт-Петербург, Россия

* *leonchik@physics.by*

Для практических приложений среди оптических материалов одним из перспективных является прозрачная стеклокерамика (СК) на основе нанокристаллов ZnO, синтезированная в системе $K_2O - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ [1–3], в том числе, и дополнительно активированная редкоземельными трёхзарядными элементами Yb^{3+} [4], Er^{3+} [5], Eu^{3+} и Yb^{3+} [6]. Основу этой СК составляют нанокристаллы прямозонного полупроводника ZnO с шириной запрещённой зоны $E_g \sim 3.37$ эВ при комнатной температуре [7,8]. Полупроводниковые нанокристаллы ZnO с большим значением ширины запрещённой зоны в СК необходимы, как эффективные центры излучательной рекомбинации и объекты, способные обеспечить перенос энергии к редкоземельным активаторам Yb^{3+} и Er^{3+} [4,5]. Учитывая прогресс, достигнутый в синтезе СК на основе кальциевоцинковоалюмосиликатной (KZAS) системы $K_2O - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$, содержащей нанокристаллы ZnO, представляется целесообразным продолжение изучения оптических и структурных характеристик этого материала при дополнительном легировании трёхзарядными редкоземельными ионами.

В данной работе представлены новые результаты исследования люминесцентных характеристик стекла и соответствующей СК, синтезированной при термообработке в интервале температур 680 – 900 °С. При синтезе стекол на основе KZAS – 8 % SiO_2 проводилось их дополнительное легирование с использованием соединения Eu_2O_3 с концентрацией ~ 0.1 – 3 мол.%. Синтезированные стекла и СК обладали относительно высоким оптическим пропусканием на уровне ~ 65 – 80 % в видимой и ближней инфракрасной области спектра ~ 400 – 1000 нм при толщине ~ 1 – 3 мм. Образцы имели светло-зелёный или светло-жёлтый цвет в зависимости от условий синтеза и температуры обработки стекла при создании СК. В качестве примера на рисунке 1 приведено изображение исходного стекла с указанием масштабной шкалы. Рентгенофазовый анализ стекла и СК проводился в $Cu-K_\alpha$ излучении на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором. Рентгенограммы регистрировались при комнатной температуре в интервале углов дифракции $2\Theta \sim 15 - 70^\circ$ в режиме сканирования с шагом 0.02° и временем накопления сигнала 2 с. Определение параметров элементарной ячейки осуществлялось по методу полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы FullProf [9]. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались согласно методике, изложенной в работе [6]. На рисунке 2 приведена экспериментальная (кривая 1) рентгенограмма СК, синтезированной при температуре 680 °С в течении 48 ч, с содержанием в исходном стекле ~ 0.5 мол.% Eu_2O_3 . Дифракционные рефлексы (100), (002), (101), (102), (110), (103) и (200) с максимумами в области углов дифракции $2\Theta \sim 31.85, 34.49, 36.31, 47.67, 56.67, 63.06, 68.03$, соответственно, могут быть отнесены к фазе оксида цинка в СК [2].

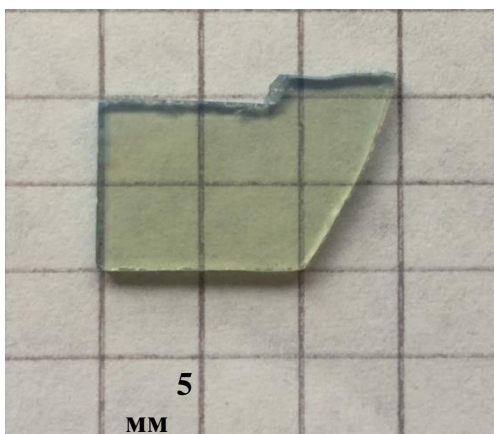


Рисунок 1. Изображение образца исходного стекла KZAS, содержащего Eu_2O_3

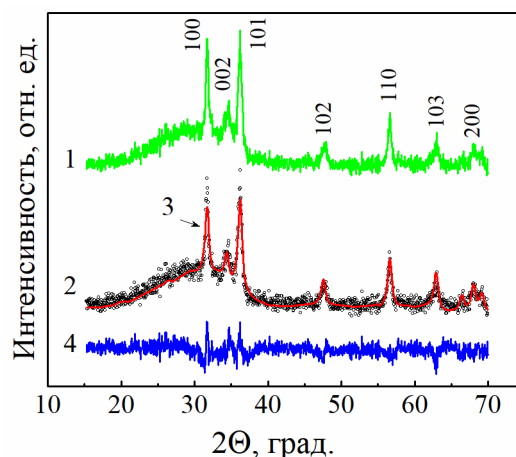


Рисунок 2. Рентгенограмма СК, содержащей нанокристаллы ZnO

Значения параметров элементарной ячейки оксида цинка, определенные методом полнопрофильного анализа Ритвельда [9], составили $a \sim 3.252 \text{ \AA}$ и $c \sim 5.208 \text{ \AA}$ (рисунок 2, где 2 – эксперимент, 3 – теоретическая подгонка, 4 – разностная кривая). Рассчитанные значения параметров a и c соответствуют параметрам элементарной ячейки оксида цинка для различных модификаций: монокристаллы, тонкие пленки, наноразмерные порошки [7,10,11]. Это однозначно подтверждает образование нанокристаллов ZnO в СК.

На рисунке 3 приведены спектры ФЛ исходного стекла с содержанием $\text{Eu}_2\text{O}_3 \sim 0.1$ и 0.5 мол. % и стеклокерамики, синтезированной при термообработке $\sim 680 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ с длительностью отжига 48 и 2 часа. В спектре ФЛ исходного стекла наблюдается широкая полоса с максимумом $\sim 625 \text{ нм}$, на фоне которой имеется слабо интенсивная полоса с максимумом $\sim 613 \text{ нм}$, характерным для люминесценции ионов Eu^{3+} (оптический переход ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$) [2].

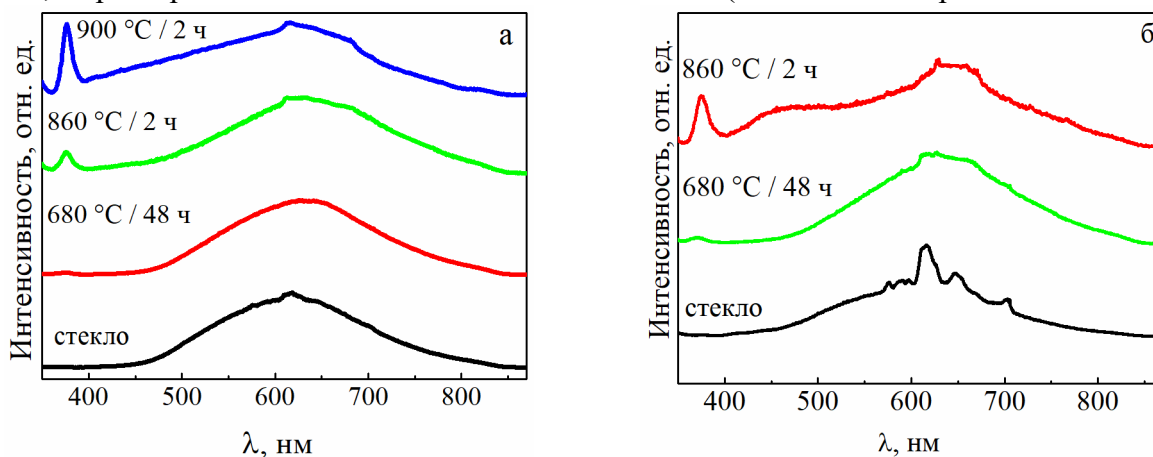


Рисунок 3. Спектры ФЛ исходного стекла и СК, содержащих Eu_2O_3 : 0.1 мол.% (а) и 0.5 (б) мол.%.

Максимум широкой полосы может изменять спектральное положение в зависимости от температуры обработки СК. В частности, он смещается в область длинных волн при увеличении температуры отжига. В коротковолновой области наблюдается относительно узкая полоса с максимумом $\sim 376 \text{ нм}$, обусловленная излучательной рекомбинацией свободных экситонов в нанокристаллах ZnO . Наибольшая интенсивность собственной

экситонной люминесценции ZnO достигается при высоких температурах отжига ~ 860 °C в течение 2 часов для СК с содержанием Eu_2O_3 в исходном стекле ~ 0.5 мол.%.

Увеличение содержания соединения Eu_2O_3 до 1 мол.% в исходном стекле значительно усиливает интенсивность полос в спектральном диапазоне 570 – 710 нм от трёхзарядных ионов Eu^{3+} , рисунок 4а. Необходимо отметить, что при содержании $\text{Eu}_2\text{O}_3 \sim 1$ мол.% в исходном стекле интенсивность широкой полосы ФЛ в спектральной области 450 – 850 нм значительно уменьшается. В спектрах ФЛ стеклокерамики с содержанием 1 мол.% Eu_2O_3 , отожжённой при температурах 680 °C и 900 °C в течение 48 и 2 часов, соответственно, полосы люминесценции от трёхзарядных ионов Eu^{3+} наблюдаются на фоне двух широких полос с максимумами в области 460 нм и 645 нм. Эти полосы могут быть отнесены к оптическим переходам на дефектах структуры в нанокристаллах ZnO. На стадии отжига ~ 900 °C наиболее интенсивной в спектрах ФЛ является полоса собственной экситонной люминесценции соединения ZnO. Это подтверждает высокое качество нанокристаллов, сформированных в стеклокерамике.

Наиболее важным является то, что при высоком содержании Eu_2O_3 в СК на уровне 3

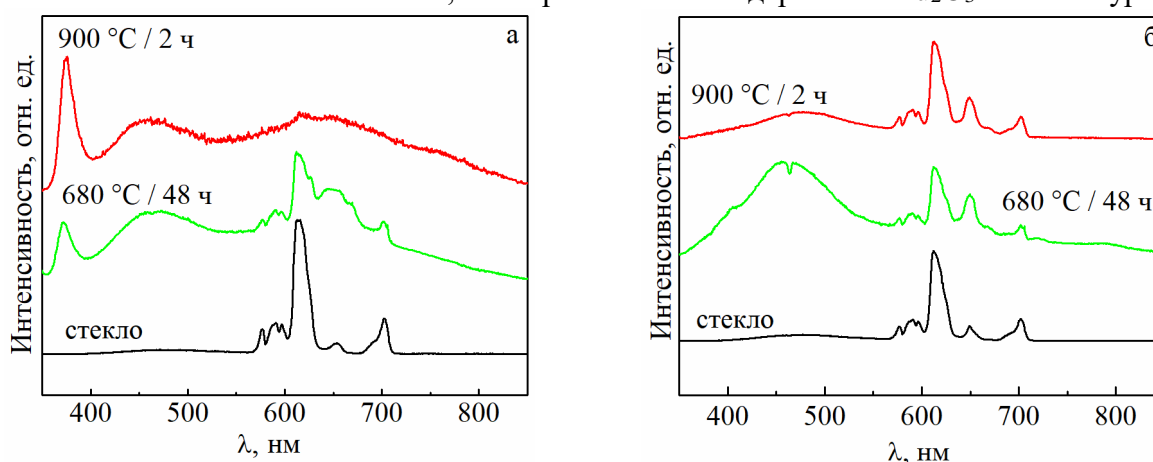


Рисунок 4. Спектры ФЛ исходного стекла и СК, содержащих Eu_2O_3 : 1 мол.% (а) и 3 (б) мол.%.

мол.% в спектрах ФЛ при возбуждении лазерным излучением на длине волны ~ 325 нм не наблюдается собственной люминесценции от нанокристаллов ZnO, рисунок 4б. Этот эффект может быть объяснён значительным смещением края фундаментального поглощения СК в длинноволновую область и самопоглощением люминесценции от ZnO в матрице СК. Существование значительного поглощения в спектральной области < 450 нм было подтверждено при измерении оптического пропускания. Дополнительным доказательством этому является наличие провала в области 467 нм на фоне полосы «голубой» люминесценции в спектральной области 400 – 550 нм. Особенно отчётливо это видно в спектрах ФЛ СК, термообработанной при 680 °C в течение 48 часов, рисунок 4б. Наличие провала, обусловленного поглощением в области 467 нм на фоне широкой полосы ФЛ, однозначно показывает существование эффекта сильного самопоглощения. Оптические переходы ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ на ионах Eu^{3+} ответственны за появление полосы с максимумом ~ 467 нм в спектрах поглощения.

Обобщая результаты исследований, необходимо отметить, что впервые для стекла и стеклокерамики KZAS – 8 % SiO_2 (мол.%) с различным содержанием Eu_2O_3 в диапазоне 0.1 – 3 (мол.%) определены параметры элементарной ячейки нанокристаллов оксида цинка ($a \sim 3.252$ Å и $c \sim 5.208$ Å) и установлено, что они не изменяются при термообработке в интервале $\sim 680 - 900$ °C. Увеличение содержания соединения ZnO в шихте до 1 мол.% приводит к увеличению интенсивности собственной экситонной люминесценции от нанокристаллов ZnO в СК, обработанной при 860 °C и 900 °C в течение 2 часов. Впервые установлено, что наиболее

высокая интенсивность экситонной люминесценции от нанокристаллов ZnO в стеклокерамике достигается при её термообработке в течение 48 часов при 680 °С.

Предполагается, что полоса «голубого» излучения с максимумом 460 нм обусловлена излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда на дефектах в нанокристаллах ZnO. Наличие провала в области 467 нм на фоне этой полосы свидетельствует о её перекрытии с полосой поглощения для переходов ${}^7F_0 - {}^5D_2$, имеющих максимум поглощения в этой области, и, соответственно, указывает на передачу энергии от нанокристаллов ZnO к ионам Eu^{3+} .

Работа выполнена по заданию ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника 2.1.01; Наноматериалы и нанотехнологии – 2.56» и договору № Ф13–2016 между ОИЯИ (г. Дубна, Россия) и ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

- [1] L.R. Pinckney. *Phys. Chem. Glasses* 47, 127 (2006).
- [2] А.А. Алексеева, О.М. Дымшиц, А.А. Жилин, С.С. Запалова, Д.В. Шемчук. *Оптический журнал* 81, 1 (2014).
- [3] B. Chaemi, G. Zhao, G. Jie, H. Xi, X. Li, J. Wang, G. Kan. *Optical Materials* 33, 827 (2011).
- [4] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, X. Zhang. *Optical Letters* 36, 2767 (2011).
- [5] B. Chaemi, G. Zhao, S. Huang, J. Wang, J. Han. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 1911 (2012).
- [6] G.M. Arzumanyan, E.A. Kuznetsov, A.A. Zhilin, O.S. Dymshits, D.V. Shemchuk, I.P. Alekseeva, A.V. Mudryi, V.D. Zhivulko, O.M. Borodavchenko. *Optical Materials* 62, 666 (2016).
- [7] Ü. Özgüra, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Tekeb, M.A. Reshchikov, S. Doğanc, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoçd // *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [8] C. Klingshrin, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt. *Phys. Status Solidi B* 247, 1424 (2010).
- [9] J. Rodríguez-Carvajal, T. Roishel. *Materials Science Forum* 443/444, 123 (2004).
- [10] A. Samavati, Z. Samavati, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, A.K. Zulhairunaand, I.S. Amiri // *RSC Advances* 7, 35858 (2017).
- [11] O. Lupan; T. Pauporté; B. Viana; P. Aschehoug; M. Ahmadi; B.R. Cuenya, Y. Rudzevich; Y. Lin; L. Chow. *Applied Surface Science* 282, 782 (2013).

СТМ/СТС ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ НИТРИДНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ (111)Si

¹Мансуров В.Г.*, ¹Галицын Ю.Г., ¹Малин Т.В., ¹Тийс С.А., ²Лебедок Е.В., ¹Журавлев К.С.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13

² Государственное научно-производственное объединение "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", Национальная академия наук Беларуси, 220072, г. Минск, Беларусь, проспект Независимости, 68

* *mansurov@isp.nsc.ru*

При нитридизации поверхности (111) Si под потоком аммиака в области температур 800-1150 °С возникает упорядоченная структура (8×8). Эту структуру многие авторы интерпретируют как образование кристаллического слоя β -Si₃N₄, смотри [1-3] и ссылки в них. В данной работе предлагаются альтернативные модели структуры (8×8), как плоского графеноподобного слоя нитрида кремния. Предложенные модели удовлетворяют как дифракционным данным, так и данным сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС).

На рисунке 1 представлена картина структуры (8×8), полученная в дифракции быстрых электронов на отражение. Структура была получена при обработке атомарно чистой поверхности (111)Si в потоке аммиака при температуре 1050 С. Особенностью образования структуры (8×8) является быстрота ее образования, в течение нескольких секунд (5-6 сек), и независимость скорости образования от температуры. При дальнейшей обработке поверхности аммиаком происходит обычное активационное образование аморфного нитрида кремния Si₃N₄ с энергией активации процесса 2.4 эВ. В дифракционной картине в азимуте [-1 1 0], наряду с фундаментальными рефлексами кремния (0 0), (0 1) и (0 -1), отчетливо наблюдаются следующие яркие рефлексы нитридной фазы (8×8): (0 -3/8), (0 -5/8), (0 -6/8), (0 -11/8), более слабо видны (0 -1/8), (0 -2/8), (0 -7/8), однако не наблюдаются рефлексы (0 ±4/8), что противоречит утверждению, что структура (8×8) является кристаллической фазой β -Si₃N₄.

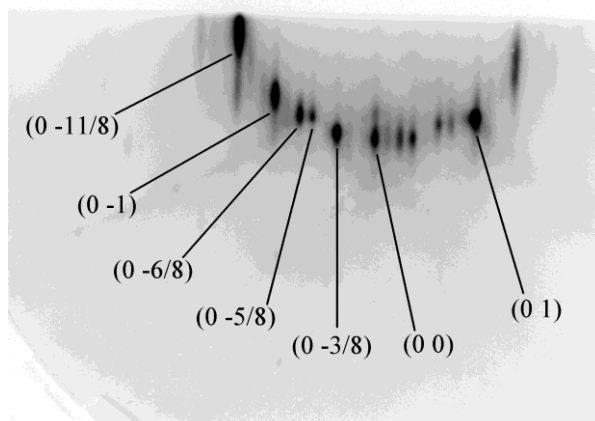


Рисунок 1. Дифракционная картина (8×8)

Картинки СТМ представлены на рисунке 2: 1 – картина исходной чистой поверхности кремния с реконструкцией (7×7) , 2 – картина после малой степени нитридации поверхности кремния 1 мин при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$, которую мы обозначили как $(7 \times 7)^*$. Эти две картины получены при смещении на образце $+1.5\text{ В}$, то есть изображения поверхности для свободных электронных состояний. Третье изображение на рисунке 2 демонстрирует сформированную структуру (8×8) .

На рисунке 2 в изображении структуры (7×7) хорошо видны все 12 адатомов в элементарной ячейке, смотри (1). При нитридации вначале реагируют центральные адатомы (более темные) в отличие от угловых адатомов (более яркие) и нарушается дальний порядок, смотри (2). В изображении структуры (8×8) при высоком разрешении мы впервые обнаружили сотовую структуру со стороны шестиугольника 6 \AA (отмечен на рисунке 2-3). Обычно в работах [1-3] обсуждается элемент структуры $(8/3 \times 8/3)$ с ячейкой $10.24 \times 10.24\text{ \AA}^2$, который отмечен ромбом на третьем изображении. Поскольку «выступы» в вершинах ромба более яркие, чем сотовая структура, мы их рассматриваем как адатомы кремния, образующие адсорбционную фазу на сотовой структуре, подобно адатомам в структуре (7×7) . Модели сотовой структуры будут рассмотрены ниже.

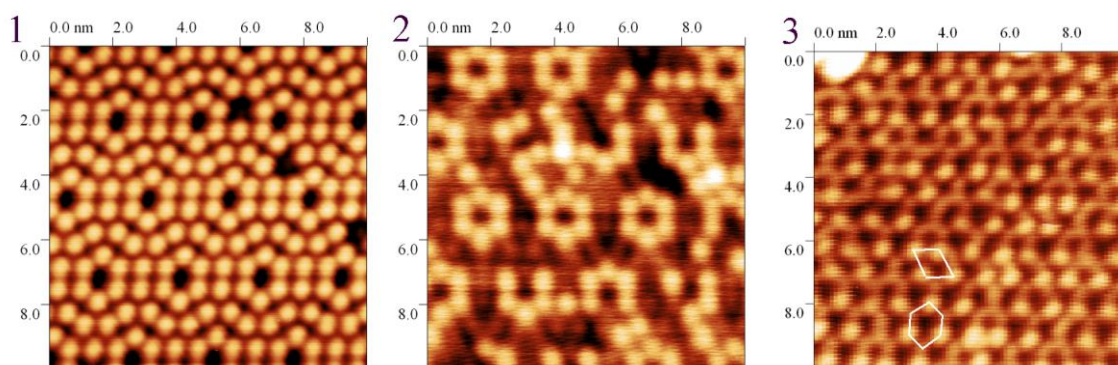


Рисунок 2. СТМ изображения 1 - (7×7) , 2 - $(7 \times 7)^*$, 3 - (8×8) .

Для представленных трех структур мы провели сравнительное исследование спектров туннельного тока (рисунок 3), показывающих пики плотности электронных состояний этих структур. Пики в структуре (7×7) при энергиях -0.3 , -0.8 , -1.5 и -2.3 эВ (кривая 1) хорошо согласуются с литературными данными, смотри, например, [4]. Эти пики соответствуют поверхностным зонам периодической структуры (7×7) .

Уже на начальных этапах нитридации поверхностные зоны чистого кремния разрушаются и возникают пики локальных электронных состояний, то есть в различных точках на нитридованной поверхности $(7 \times 7)^*$ проявляются различные спектры, в отличие от случая чистой поверхности кремния (7×7) , где спектры совпадают для различных характерных точек поверхности (адатомы, rest-атомы, угловые «дырки» - holes). Приведенная на рисунке 3 кривая 2 измерена для центральных адатомов. Спектры состояний (кривая 3) в различных характерных точках структуры (8×8) совпадают, что свидетельствует о зонной структуре фазы (8×8) . Важно обратить внимание, что зазор в плотности состояний между верхними заполненными состояниями (HOMO) и нижними незаполненными состояниями (LUMO) составляет менее 2 эВ , и положение пика заполненных состояний при -1.1 эВ не согласуются с шириной запрещенной зоны и положением потолка валентной зоны ни для аморфного, ни для кристаллического нитрида кремния Si_3N_4 . На рисунке для сравнения

приведен спектр аморфного нитрида кремния (кривая 4), возникающего в нашем случае при более длительной нитридации кремния, как упоминалось выше.

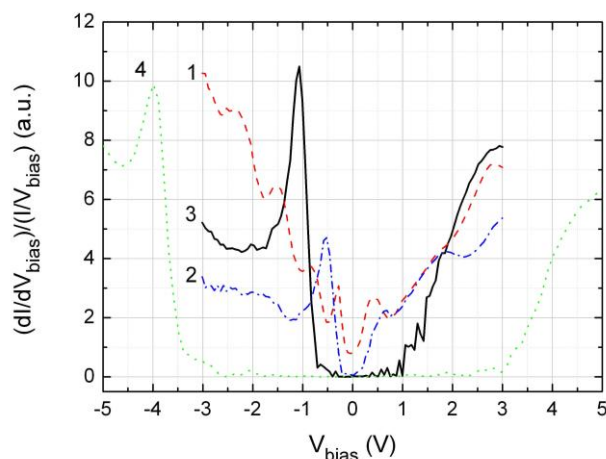


Рисунок 3. Спектры 1 - (7×7), 2 - (7×7)*, 3 - (8×8), 4 – аморфный Si₃N₄.

По нашему мнению, сотовая структура является графеноподобным кремний-нитридным слоем, которому может удовлетворять две структуры g-Si₃N₄ и g-Si₃N₃. Структуры представлены на рисунке 4. В основе структур лежат ароматические кольца Si₃N₃ по аналогии с кольцами триазина C₃N₃H₃. В структуре g-Si₃N₄ кольца соединены через плоский «азотный треугольник» с sp² гибридными орбиталями (а), а в структуре g-Si₃N₃ кольца соединены Si-Si связями (б). Характерный пик -1.1 эВ высоколежащих заполненных состояний соответствует состояниям π-электронов ароматического кольца Si₃N₃. Ширина запрещенной зоны определяется зазором между π - π* электронными состояниями.

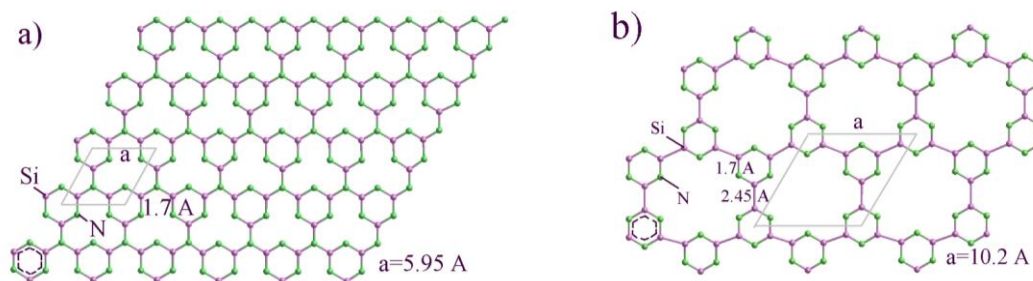


Рисунок 4. Модели двумерного слоя нитрида кремния: а) g-Si₃N₄, б) g-Si₃N₃

Стабильность предложенных структур подтверждена квантово-химическими расчетами, проведенными с помощью пакета GAMESS.

Авторы благодарят РФФИ за поддержку данной работы (гранты 17-02-00947 и 18-52-00008).

Литература:

- [1] H. Ahn, C.-L. Wu, S. Gwo, C.M. Wei, Y.C. Chou. Phys. Rev. Lett., 86, 2818 (2001).
- [2] M. Yang, R.Q. Wu, W.S. Deng, L. Shen, Z.D. Sha, Y.Q. Cai, Y.P. Feng, S.J. Wang. J. Appl. Phys., 105, 024108 (2009).
- [3] S. Shetty, S.M. Shivaprasad. J. Appl. Phys, 119, 055306 (2016).
- [4] R. Losio, K. N. Altmann, and F. J. Himpsel. Phys. Rev. Lett, 85, 808 (2000).

FLUORESCENCE ANISOTROPY OF FLUOROPHORES COVALENTLY LINKED TO OLIGONUCLEOTIDES

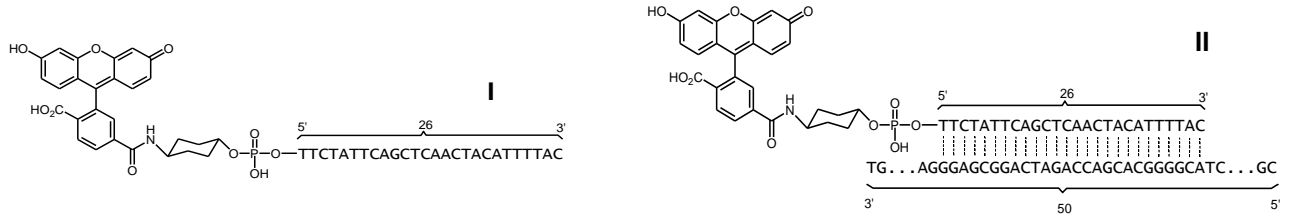
¹Blokhin A.P.*, ¹Povedailo V.A., ¹Tihomirov S.A., ²Duong P.V., ²Minh P.H.

¹B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 220072, Minsk, Pr. Nezavisimosti, 68-2

²Institute of Physics, Vietnamese Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet street, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

* *lsfm@ifanbel.bus-net.by*

Introduction. The fluorescence technique provides information about rotational dynamics and properties of the environment around of fluorophores conjugated to biologically significant molecules on a time scale comparable with the life time of the label excited state. The present work studied rotational relaxation of fluorescein covalently linked to nucleic acids - oligonucleotides I and duplex II:



Single-chain oligonucleotide I consisted of 26 bases (5'-[FAM]ttctattcagctcaactacattttac-3') modified with fluorescent label FAM (carboxyfluorescein) in the 5'-position. Duplex II comprised oligonucleotide I hebridized with the partially complementary oligonucleotide (5'-cgaacaaatgctgtaaaatgtagttgagctgaatagaaagagagaggtgt-3') with 12 bases on each side remaining unpaired. The fluorescence anisotropy was measured at excitation polarized second-harmonic radiation (532 nm) from a continuous-wave semiconductor laser as a function of temperature in Tris-HCl buffer at pH 8.5 (for I and II) and in the same buffer with added glycerin (for I).

Results and Discussion. The developed theoretical model describing orientational relaxation in liquids of symmetric-top molecules with internal rotation was modified in order to calculate depolarization of labeled oligonucleotides fluorescence. The model agreed fully with the actual situation because both nucleic acids are practically very elongated symmetric tops. The expression for fluorescence anisotropy r , which was used for explanation of the experimental data, can be written:

$$\begin{aligned} \frac{r}{r_0} = & \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1) \left[\frac{\frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1)}{1 + 6D_{\perp}^*} + \frac{3 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta}{1 + 5D_{\perp}^* + D_{\parallel}^*} + \frac{\frac{3}{4} \sin^4 \vartheta}{1 + 2D_{\perp}^* + 4D_{\parallel}^*} \right] + \\ & + 3 \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta \left[\frac{3 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta}{1 + 6D_{\perp}^* + D_{\text{int}}^*} + \frac{\frac{1}{2} (4 \cos^4 \vartheta - 3 \cos^2 \vartheta + 1)}{1 + 5D_{\perp}^* + D_{\parallel}^* + D_{\text{int}}^*} + \frac{\frac{1}{2} (1 - \cos^4 \vartheta)}{1 + 2D_{\perp}^* + 4D_{\parallel}^* + D_{\text{int}}^*} \right] + \\ & + \frac{3}{4} \sin^4 \Theta \left[\frac{3 \sin^4 \vartheta}{1 + 6D_{\perp}^* + 4D_{\text{int}}^*} + \frac{\frac{1}{2} (1 - \cos^4 \vartheta)}{1 + 5D_{\perp}^* + D_{\parallel}^* + 4D_{\text{int}}^*} + \frac{\frac{1}{8} (\cos^4 \vartheta + 6 \cos^2 \vartheta + 1)}{1 + 2D_{\perp}^* + 4D_{\parallel}^* + 4D_{\text{int}}^*} \right] \end{aligned}$$

where ϑ , Θ are the polar angles between the internal rotor axis and the oligonucleotide long axis, and between the parallel vectors of transition dipole moments in absorption and emission to the internal rotation axis, respectively, $D_{\parallel} = kT/I_{\parallel}$ and $D_{\perp} = kT\tau_j/I_{\perp}$ are rotational diffusion coefficients along the symmetry axis x and perpendicular to it, D_{int} - is the internal diffusion coefficient. Equilibrium structures and major moments of inertia I_i ($i = x, y, z$) of isolated nuclear acids I and II in the ground state were calculated by molecular mechanics (MM+) using the HyperChem program: $I_x = 0,618 \cdot 10^6$, $I_y = 2,696 \cdot 10^6$, $I_z = 2,836 \cdot 10^6$ amu \cdot A² for oligonucleotide I and $I_x = 1,815 \cdot 10^6$, $I_y = 16,584 \cdot 10^6$, $I_z = 16,813 \cdot 10^6$ amu \cdot A² for duplex II. The calculated equilibrium angles ϑ , Θ determined the direction of the vector from the linker binding site to the oligonucleotide and orientation transition dipole moments in absorption and emission to the internal rotation axis, respectively, were $\vartheta = 83.1^\circ$, $\Theta = 60.6^\circ$ for oligonucleotide I and $\vartheta = 73.6^\circ$, $\Theta = 71.5^\circ$ for oligonucleotide II. Assuming $I_y \approx I_z$, the ratio of the diffusion coefficients along and perpendicular to the pseudo-symmetry axis $D_{\perp} \approx 0.227D_{\parallel}$ for oligonucleotide I and $D_{\perp} \approx 0.11D_{\parallel}$ for longer duplex II. So, the only fitted parameter in the experimental data was the internal diffusion coefficient D_{int} .

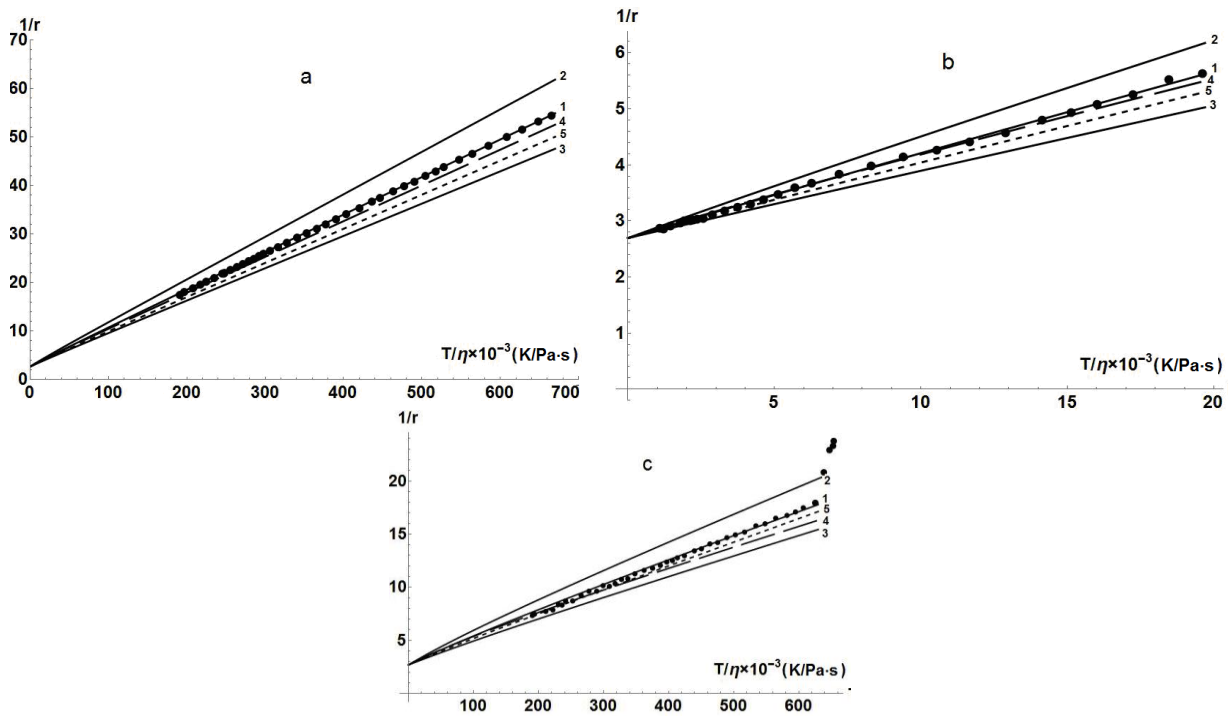


Figure 1. Experimental (points) and calculated (lines) $1/r$ as functions of T/η .

- (a) for oligonucleotide I in buffer solution: $\vartheta = 83.1^\circ$, $\Theta = 60.6^\circ$ (1-3); 60° , 60.6° (4); 83.1° , 50° (5); $D_{\text{int}} = 1.5D_{\parallel}$ (1), $2.1D_{\parallel}$ (2), $0.9D_{\parallel}$ (3), and $1.5D_{\parallel}$ (4, 5);
- (b) for oligonucleotide I in buffer solution with glycerin: $\vartheta = 83.1^\circ$, $\Theta = 60.6^\circ$ (1-3); 10° , 60.6° (4); 83.1° , 40° (5); $D_{\text{int}} = 1.8D_{\parallel}$ (1), $2.3D_{\parallel}$ (2), $1.3D_{\parallel}$ (3), and $1.8D_{\parallel}$ (4, 5);
- (c) for duplex II in buffer solution: $\vartheta = 73.6^\circ$, $\Theta = 71.5^\circ$ (1-3); 40° , 71.5° (4); 73.6° , 60° (5); $D_{\text{int}} = 1.95D_{\parallel}$ (1), $2.6D_{\parallel}$ (2), $1.4D_{\parallel}$ (3), and $1.95D_{\parallel}$ (4, 5)

Figure 1a shows inverse fluorescence anisotropy $1/r$ as functions of T/η for oligonucleotide I in Tris-HCl buffer at $T \sim 5 \div 55^\circ C$. The experimental dependences (points) was practically linear over the whole temperature range. The nine terms in aforementioned equation contributed differently and in total give a practically linear function for the calculated fluorescence anisotropy under these experimental conditions. This function obeyed the model with internal diffusion coefficient $D_{\text{int}} = 1.5D_{\parallel}$. The dependence on D_{int} was rather sharp (lines 2,3 $D_{\text{int}} = 2.1 D_{\parallel}, 0.9 D_{\parallel}$). So, the ratio of D_{int} and D_{\parallel} can be determined rather accurately. Fluorescein conjugated to the oligonucleotides through a linker actually participated in rather complicated rotation movements and was influenced externally by solvent molecules and internally by limited movement due to close-lying atoms of the oligonucleotide chain. Therefore, it seemed interesting to vary the angles ϑ, Θ . The anisotropy was calculated for equilibrium angles and also other angles. It can be seen that the slopes of the lines depended weakly on ϑ, Θ . All functions calculated in the range $\vartheta = 60^\circ \div 90^\circ$ lay within angles between lines 1 and 4 and were close to starting line 1. The same can be said of angle Θ . All functions lay practically between lines 1 and 5 in the range $\Theta = 50^\circ \div 90^\circ$.

The dependence $1/r$ on T/η was also measured for oligonucleotide I in Tris-HCl buffer (15%) and glicerol (85%) (Figure 1b). The experimental data were fitted to a function calculated for $D_{\text{int}} = 1.8 D_{\parallel}$. Despite the fact that the ranges of temperature and viscosity were very different from those of the previous experiment, the found internal diffusion coefficients were very similar. As before, a weak dependence on angles and a stronger one on D_{int} values were observed.

The dependence of $1/r$ on T/η followed a different pattern for duplex II in buffer solution (Figure 1c, points). The quantity $1/r$ increased characteristically as the temperature increased slightly above ambient. The function was practically linear (line 1) in the range $5-35^\circ C$. However, it rose sharply if the temperature was increased further. The deviation from the line was explained by denaturation of two-chain duplex II, i.e., decay into free oligonucleotide I and the complementary chain. Oligonucleotide I had lower r values and; therefore, higher $1/r$ values. The experimental points in the range $T \sim 5 \div 35^\circ C$ could be explained by a line calculated by the model for duplex II with $D_{\text{int}} = 1.95D_{\parallel}$. This value was also close to those found for oligonucleotide I. This was expected because the internal motion was determined by the local intramolecular structure at the linker conjugation site, which was approximately the same for both nucleic acids. The slopes of the lines depend more on the ratio of D_{int} and D_{\parallel} (functions 1–3) than on the angles (functions 1,4, and 5), like for oligonucleotide I. Time-resolved anisotropy studies also demonstrate that internal rotation correlation time in the fluorescein-labeled single- and double-stranded oligonucleotides much shorter than that for the overall rotation [1].

Conclusions. Fluorescence anisotropy dependences on the temperature and viscosity in all three series of polarization experiments could be satisfactorily explained by a diffusion model of rigid molecular tops with internal rotation, despite its approximate nature. The fact that the ratios of internal rotational diffusion coefficients and diffusion coefficients around the oligonucleotide axis were approximately equal (1.5-2.0) for all solutions indicated that the model was correct. This polarization fluorescence method could be used to indicate changes in the specific binding of labeled oligonucleotides as manifested in the rotational motion dynamics.

Acknowledgment. The work was sponsored by the Belarusian Republic Foundation for Fundamental Research (Project No. F18B-010) and Vietnamese Academy of Science and Technology (Project No. HTQT Belarus 2018-2019: QTBY01.07/18-19).

[1] J.R. Unruh, G. Gokulrangan, G.H. Lushington, C.K. Jonson, G.S. Wilson. Biophysical Journal. 88, 3455 (2005).

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

¹Поведайло В.А.*, ²Ронишенко Б.В., ²Цыбульский Д.А.,
²Шманай В.В., ¹Яковлев Д.Л.

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Независимости, 68

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
220072, Минск, ул. Сурганова, 13

* *poved@ifanbel.bas-net.by*

Введение. Наноматериалы на основе углерода (нанотрубки, нанодиски, нанопроволоки, наноконусы) стали привлекательны и интенсивно изучаются из-за их уникальных характеристик. Благодаря наличию в оксиде графена (ОГ) функциональных групп (гидроксильной, эпоксидной, карбонильной, карбоксильной и других) проявляется сильная гидрофильность и хорошая диспергируемость пластинок ОГ во многих растворителях. Изучение адсорбционных свойств молекул поверхностью ОГ показывает, что эти материалы могут быть использованы в различных областях науки и техники.

В настоящей работе проведены исследования по тушению флуоресценции катионных красителей (акридиновый оранжевый (АО), родамин В (Rd В), родамин 110 (Rd 110) и родамин 640 (Rd 640)) при взаимодействии с оксидом графена. Указанные красители используются в качестве меток биологических молекул (ДНК, белков, антител и др.), а акридиновый оранжевый - и в качестве интеркалятора. Показано влияние структуры остова молекулы на ее адсорбцию на пластинке ОГ.

Методика эксперимента. Красители фирмы Aldrich использовались без дополнительной очистки. Все эксперименты выполнены при комнатной температуре. Оксид графена синтезирован из графита по модифицированному методу Хаммерса. Концентрированный коллоидный раствор ОГ в воде с добавлением фосфатного буфера (рН 6.0) использовался для получения требуемых концентраций путем его разбавления. Различное количество ОГ смешивалось с раствором красителя, концентрация которого составляла 70 нМ.

Метод динамического рассеяния света (ДРС) использован для измерения размера синтезированных частиц оксида графена. Полученное в работе распределение по диаметрам частиц, восстановленное из измерений интенсивности света, рассеянного под углом 90°, показывает, что максимум кривой соответствует величине ~500 нм с полушириной от 250 до 1000 нм.

Спектр поглощения диспергированного в буферном растворе ОГ простирается в ультрафиолетовой и видимой областях. Следует отметить, что для частиц, размеры которых превышают длину волны изучаемого излучения, кроме поглощения необходимо учитывать и рассеяние света.

Результаты и их обсуждение. Измерены спектры флуоресценции растворов АО, Rd 110, Rd 640 и Rd В при различных весовых добавках ОГ. Максимумы спектров флуоресценции локализованы около $\lambda=535, 525, 596$ и 580 нм, соответственно, которые практически не сдвигаются при увеличении концентрации ОГ. С ростом весовой добавки ОГ наблюдается слабое проявление полос в спектрах флуоресценции родамина 110 с максимумом $\lambda=546$ нм и $\lambda=605$ нм у родамина 640, соответствующих комбинационному рассеянию дистиллированной воды [1]. Поскольку поглощение ОГ наблюдается в области 200 – 700 нм и перекрывается со

спектрами поглощения и флуоресценции красителей, нами выполнен расчет коррекции интенсивности флуоресценции с учетом эффекта внутреннего фильтра [2]. Учет эффекта внутреннего фильтра повышает интенсивность флуоресценции при значительных весовых добавках ОГ.

После коррекции на эффект внутреннего фильтра возможными механизмами тушения флуоресценции красителей оксидом графена остаются динамическое или статическое тушение, или же смешанное динамическое и статическое тушение. Наблюдаемое уменьшение интенсивности флуоресценции красителей по причине динамического, статического или смешанного тушений описывали классическими уравнениями Штерна-Фольмера.

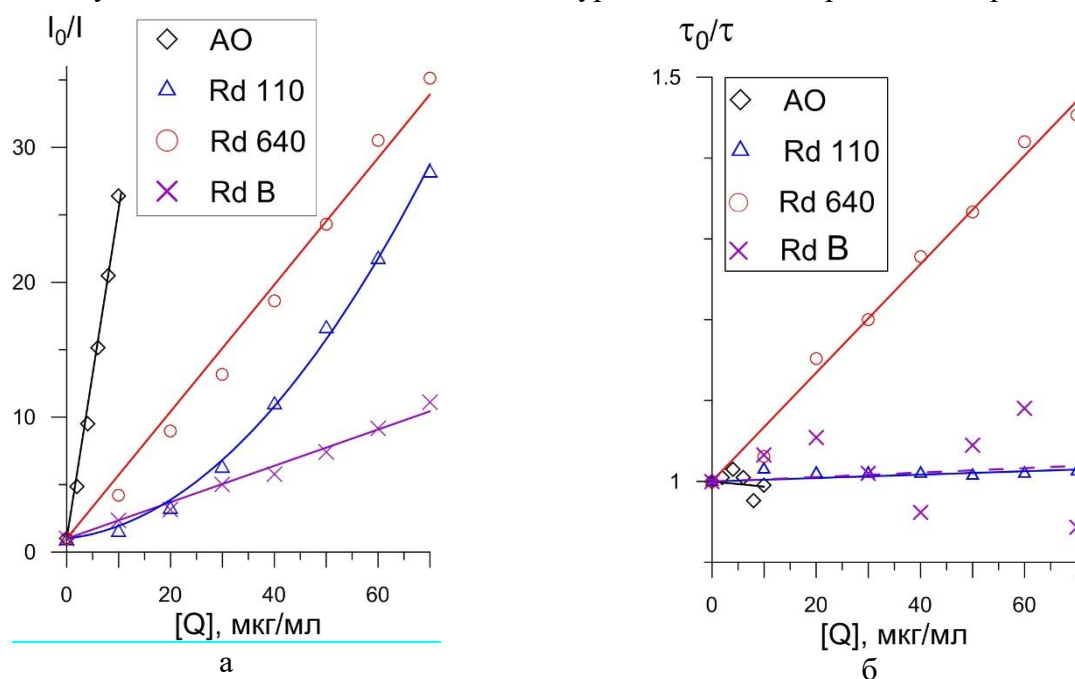


Рисунок 1. Зависимость отношения интенсивностей I_0/I (а) и времен жизни возбужденных состояний τ_0/τ (б) красителей от концентрации оксида графена $[Q]$ в коллоидном растворе

Для определения механизма тушения установлены зависимости относительных интенсивностей I_0/I четырех растворов от концентрации ОГ, представленных на рисунке 1а, а на рисунке 1б – зависимости τ_0/τ от концентрации тушителя $[\Theta]$. Времена жизни возбужденных состояний (τ_0) растворов АО, Rd 110, Rd 640, Rd В без тушителя равны 2.03, 4.0, 3.72, 3.99 нс, соответственно. Из анализа зависимостей следует, что для АО, Rd 640 и Rd В в растворе ОГ процесс тушения флуоресценции чисто статический. В приближении линейного изменения I_0/I от $[Q]$ для этих соединений с использованием уравнений Штерна-Фольмера определены константы ассоциации K_s , которые оказались равными 2540 л/г для АО, 495 л/г для Rd 640 и 144 л/г для Rd В.

Несовпадение зависимостей τ_0/τ и I_0/I от $[\Theta]$ диспергированного раствора Rd 110 указывает на проявление смешанного тушения, т.е. за счет как столкновений, так и образования комплекса с тушителем. Характерная особенность графика в таких случаях – вогнутость и отклонение вверх кривой зависимости. Из наклона аппроксимированной прямой рисунка 1б определена штерн-фольмеровская константа тушения раствора Rd 110, которая равна 6.5 л/г. Аппроксимация экспериментальных данных квадратичной зависимостью уравнения дает значения K_s , равное ~ 260 л/г для раствора Rd 110.

Из рентгеноструктурного анализа кристаллических порошков родаминовых соединений известно [3], что фталевый фрагмент почти перпендикулярен ($\sim 87^\circ$) ксантеновому фрагменту.

Такая конфигурация остова молекул родаминов влияет на величину π - π взаимодействия комплекса. Из общих соображений следует, что энергия взаимодействия краситель-ОГ определяется расстоянием между атомами комплекса и, как параметр, углом между перпендикулярами к плоскостям флуорофор-ОГ.

В этой связи нами выполнены расчеты равновесной структуры комплекса с использованием программы Gaussian 09. Оптимизация производилась DFT методом с использованием B3LYP функционала в комбинации с базисным набором функций 6-31g. Предполагалось, что при наличии функциональных групп и пор на базальной плоскости у ОГ имеется достаточное количество площадок со свободными гексагональными ячейками для оптимального π - π взаимодействия плоскостями. Моделированный графеновый фрагмент состоял из 118 атомов углерода, образующие 46 гексагональных ячеек, и 28 атомов водорода, их окаймляющие. В центре фрагмента размещались красители с идентичным расположением флуорофоров. Результаты расчета показывают, что наименьшая ось главного момента инерции ксантенового фрагмента родаминовых красителей и АО параллельна плоскости ОГ. Наличие перпендикулярного фталевого фрагмента родаминов приводит к отклонению от параллельности плоскости ксантенового фрагмента в направлении фенильного кольца. В таблице 1 приведены рассчитанные значения углов между направлением, включающим центральный гетероатом и атом углерода флуорофора, и проекцией этого вектора на плоскость ОГ, а также расстояния d от центрального гетероатома до плоскости ОГ.

Таблица 1. Рассчитанные значения углов (φ) и расстояний d комплексов краситель-ОГ (без учета растворителя)

Параметры комплекса	АО	Rd 640	Rd 110	Rd B
φ , град	6.13	8.56	18.99	11.22
d_1 , А	3.93	4.67	3.76	4.20

Соответствующий угол комплекса АО-ОГ наименьший и составляет 6.13°. Три атома азота в молекуле АО сильно притягиваются к плоскости ОГ. Более высокая тенденция связывания акридинового красителя с ОГ обусловлена отсутствием фталевого фрагмента. Наличие фталевого фрагмента в родаминах делает ОГ менее эффективным в тушении интенсивности флуоресценции. Из ряда изученных соединений наибольшая константа ассоциации у акридинового красителя, наименьшая - у Rd B.

Благодаря наличию функциональных групп на поверхности пластинки ОГ могут служить платформой для иммобилизации биологических молекул.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проекты № Ф18В-010, № Ф18УКА-030).

- [1] J.S. Bartlett, K.J. Voss, S. Sathyendranath, A. Vodacek. Appl. Opt. 37, 3324 (1998).
 [2] S. Li, A.N. Aphale, I.G. Macwan, P.K. Patra, W.G. Gonzalez, J. Miksovka, R.M. Leblanc. ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 7069 (2012).
 [3] M. Tremayne, B.M. Kariuki, K.D.M. Harris. Angew. Chem. Int. Ed. 36, 770 (1997).

ВЛИЯНИЕ УНТ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Co

Прищепа С.Л.*, Данилюк А.Л., Кухарев А.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
220013 Минск, ул. П. Бровки, 6

*prischepa@bsuir.by

Особенностью ансамбля плотноупакованных наночастиц (НЧ) ферромагнитного металла является многообразие механизмов взаимодействия, которые реализуются в зависимости от материальных и геометрических параметров. В частности, дипольное взаимодействие между НЧ может быть подавлено вкладом магнитной анизотропии, в результате чего формируется ансамбль магнитно изолированных НЧ, что важно для различных применений магнетоэлектроники. Кроме того, технология формирования ансамбля НЧ может оказывать существенное влияние на свойства образца. В данной работе мы рассматриваем НЧ Co, встроенные в матрицу углеродных нанотрубок (УНТ), сформированных методом химического парофазного осаждения в присутствии плазмы газов H_2 и C_2H_2 [1]. Трубки выращивались на подложках Si/SiO₂ с нанесенными на них НЧ Co средним диаметром 15 ± 5 нм. Весь процесс синтеза проходил в едином вакуумном цикле без разгерметизации, что позволило избежать окисления Co. Кристаллическая структура Co соответствовала как к.г.ц., так и г.п.у. После синтеза ориентированного массива УНТ морфология НЧ Co менялась, вместо шарообразной формы она становилась цилиндрической с диаметром, определяемым внутренним каналом УНТ (20-25 нм) и аспектным отношением порядка 5. Каждой УНТ соответствовала только одна НЧ Co, локализованная наверху трубки [1]. Подобное изменение морфологии НЧ Co свидетельствует о сложных диффузионных процессах, протекающих как на поверхности, так и в объёме НЧ Co в процессе роста УНТ.

Исследовались магнитные свойства как исходного образца, состоящего из НЧ Co на подложке Si/SiO₂, так и образца Co-УНТ. На рис. 1 приведены результаты магнитной силовой микроскопии образца НЧ Co (рис. 1а) и Co-УНТ (рис. 1б). Видно, что в первом случае формируются домены со средним размером порядка 500 нм, что свидетельствует о сильном дипольном взаимодействии между НЧ Co. В образце Co-УНТ формирование доменов не наблюдается, т.е. НЧ Co в этом случае магнитно изолированы друг от друга.

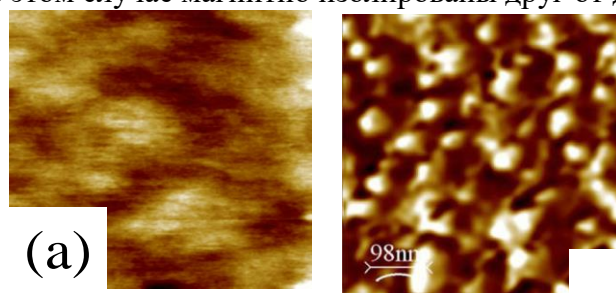


Рисунок 1. МСМ изображение НЧ Co на подложке Si/SiO₂ (а) и в системе Co-УНТ (б)

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности образцов, охлаждённых как в нулевом поле (ZFC), так и в ненулевом (FC). Из полученных кривых следует, что наклон FC кривой больше для образца Co-УНТ (рис. 2б), в то время как для образца НЧ Co FC намагниченность практически не зависит от температуры. Это опять-таки свидетельствует о сильном взаимодействии НЧ в образце НЧ Co и о гораздо более слабом взаимодействии между НЧ Co в образце Co-УНТ.

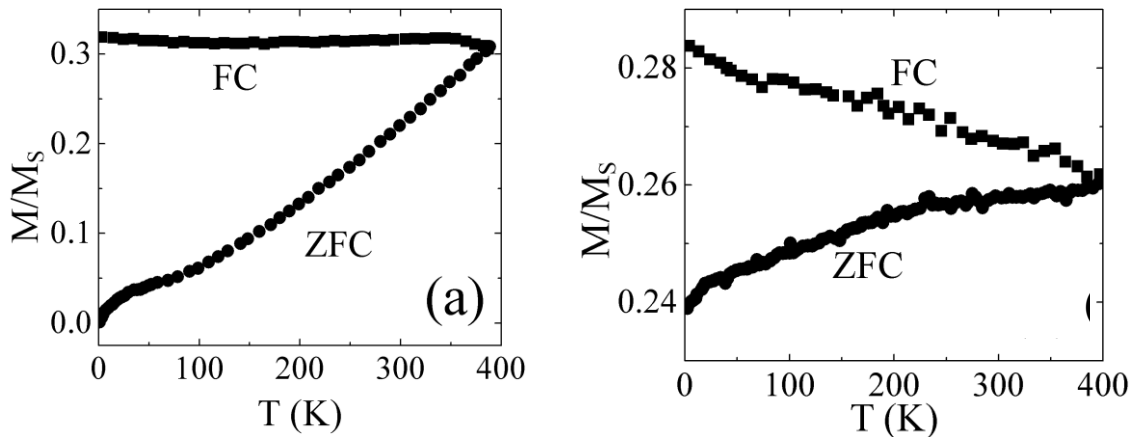


Рисунок 2. Температурные зависимости FC и ZFC намагниченностей для НЧ Со (а) и Со-УНТ (б)

Наконец, на рис. 3 приведены петли гистерезиса $M(H)$ при $T=2\text{K}$ в параллельном и перпендикулярном полях. Ориентация магнитного поля определялась относительно плоскости подложки. Из рис. 3 следует, что в образце НЧ Со наблюдается анизотропия тонкой плёнки, т.е. плоскость лёгкого намагничивания ориентирована параллельно подложке (рис. 3а). Для образца Со-УНТ определить направление оси лёгкого намагничивания не представляется возможным. Это свидетельствует о сложном механизме взаимного влияния различных вкладов магнитной анизотропии и является предметом настоящего исследования.

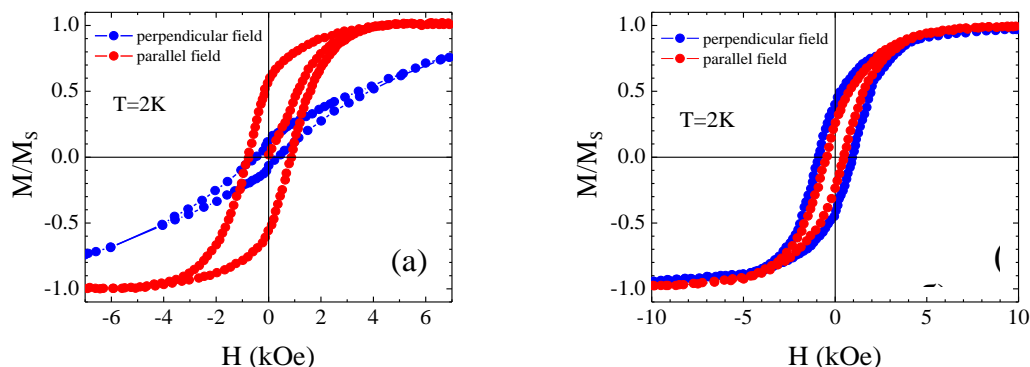


Рисунок 3. Петли гистерезиса $M(H)$ для параллельного и перпендикулярного магнитного поля. (а) образец НЧ Со; (б) Со-УНТ

Эффективная константа магнитной анизотропии K , которая включает в себя константы магнитокристаллической (K_{MC}), магнитоупругой (K_{ME}) анизотропий, формы (K_{SA}) и плотность энергии дипольного взаимодействия (K_{DD}) определяли из микромагнитных параметров, полученных в рамках модели произвольной намагниченности, адаптированной для нанокомпозитов на основе УНТ [2,3]. Для дипольного вклада были получены значения $K_{DD} = 1.4 \times 10^5 \text{ Дж/м}^3$ для НЧ Со и $K_{DD} = 1.1 \times 10^5 \text{ Дж/м}^3$ для Со-УНТ. Было также установлено, что для НЧ Со можно пренебречь вкладом анизотропии формы и магнитоупругостью. В этом случае магнитокристаллическая анизотропия для обоих образцов была оценена как $K_{MC} = 2.37 \times 10^5 \text{ Дж/м}^3$. Для Со-УНТ значения магнитоупругой анизотропии и анизотропии формы были существенны, $K_{ME} = 5.35 \times 10^5 \text{ Дж/м}^3$, $K_{SA} = -6.16 \times 10^5 \text{ Дж/м}^3$. Полученные значения K_{ME} превышают обычно известные данные из литературы [4]. В силу этого полезно оценить напряжения, приводящие к плотности магнитоупругой энергии, значительно превышающей 10^5 Дж/м^3 .

Упругие напряжения, возникающие в Co, существенно зависят от типа кристаллической решётки. Для к.г.ц. Co K_{ME} рассчитывается как

$$K_{ME}^{fcc} \approx -(3/2)\lambda\sigma, \quad (1)$$

где λ - константа магнитострикции, а σ - упругие напряжения. В результате получаем $\sigma \approx 7.13$ ГПа.

Для г.п.у. Co напряжения зависят от ориентации гексагональной оси c относительно оси наноцилиндра. В случае их параллельности [5]

$$K_{ME}^{hcp} = \sigma(\lambda_A + \lambda_B)\varepsilon_1, \quad (2)$$

В то время как для ортогональной конфигурации [6]

$$K_{ME}^{hcp}(\vec{m}) \approx B_2\varepsilon_3 + B_3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2). \quad (3)$$

В (2) и (3) λ_A и λ_B - константы магнитострикции, ε_i - напряжение, B_i - коэффициенты магнитоупругости, индексы i соответствуют осям гексагонального кристалла. Как результат, получаем для параллельного случая $\sigma \approx 3.408$ ГПа, а для ортогонального $\sigma = -9.5$ ГПа.

Проведенный анализ свидетельствует о том, что дипольное взаимодействие в Co-УНТ подавляется в первую очередь анизотропиями формы и магнитоупругости. Наибольший вклад магнитоупругости реализуется, когда гексагональная ось ориентирована в радиальном направлении.

[1] C.S. Cojocaru, F. Le Normand. Thin Solid Films, 515, 53 (2006).

[2] A.L. Danilyuk, I.V. Komissarov, V.A. Labunov, F. Le Normand, A. Derory, J.M. Hernandez, J. Tejada, S.L. Prischepa. New J. Phys., 17, 023073 (2015).

[3] A.L. Danilyuk, I.V. Komissarov, A.V. Kukharev, F. Le Normand, J.M. Hernandez, J. Tejada, S.L. Prischepa. Europhys. Lett. 117, 27007 (2017).

[4] J. Sánchez-Barriga, M. Lucas, F. Radu, E. Martin, M. Multigner, P. Marin, A. Hernando, G. Rivero. Phys Rev B, 80, 184424 (2009).

[5] C.H. Lee, H. He, F.J. Lamelas, W. Vavra, C. Uher, R. Clarke. Phys Rev B, 42, 1066 (1990).

[6] D. Sander. Rep. Prog. Phys., 62, 809 (1999).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ЗОЛОТА НА ОРГАНИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Савин С.С.*, Беспалов А.В., Евдокимов А.А.

МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва, проспект Вернадского 78

* *savin@mirea.ru*

Широко известно, что на поверхности золота не образуется слоя естественного окисла [1], а наноразмерные пленки золота с толщинами в несколько единиц нанометров способны пропускать падающее оптическое излучение при поглощении 10...20% [2,3]. Эти свойства определяют использование наноразмерных пленок золота в качестве прозрачных защитных слоев для многослойных металлических структур [4] или в качестве прозрачных омических контактов [3,5].

Также в настоящее время уделяется внимание различным устройствам оптоэлектроники и спинтроники на основе различных структур с нанесенными на них наноразмерными пленками золота. Примером могут служить оптически прозрачные гетероструктуры на основе феррит-гранатов, с нанесенными на них ультратонкими, до 5 нм, пленками золота, предназначенными для защиты феррит-гранатов от внешних воздействий агрессивных сред или для создания оптически прозрачных контактов [6].

В этих и других случаях важно обеспечить однородность и адгезионную стойкость нанопленок золота, а также создать наиболее узкий интерфейс «пленка-подложка» при минимальной взаимной диффузии.

Химическая инертность золота на уровне атомов, в первую очередь, обуславливает взаимодействие «золото-золото», а не «золото-подложка». Это приводит к плохой адгезии на начальной стадии образования пленки золота на подложке. Таким образом, образование связей золото-золото на поверхности препятствует равномерному распределению зародышевых центров и способствует кластеризации на первичной стадии роста пленки с последующим образованием гранул золота, а не однородной пленки. Во вторую очередь, химическая инертность золота препятствует взаимной диффузии или образованию химической связи с подложкой, что также приводит к гранулизации пленки с образованием островков.

Из различных публикаций известно несколько методик повышения адгезии пленки золота к подложке: взаимная диффузия при высокотемпературном отжиге [7]; размещение кластеров Со и Fe в поверхности подложки [8]; интенсивная бомбардировка подложки ионами инертных газов [9]. Каждый из этих методов имеет недостатки, такие как: размытие интерфейсной области пленка-подложка; высокие температуры обработки, подходящие не ко всем подложкам; увеличение точечных дефектов и дислокаций, приводящих к росту неоднородности слоя золота; ухудшение свойств подложки по сравнению с начальным состоянием.

Наиболее подходящим решением является ионно-лучевое осаждение золота, получаемое при распылении мишени золота ионами кислорода со скоростью 1–2 нм/мин [10], т.к. в этом способе независимо от природы поверхности подложки пленки золота толщиной более 2 нм являются сплошными.

В данной работе мы хотим продемонстрировать однородные наноразмерные пленки золота (до 2 нм), полученные ионно-лучевым осаждением на биологических и полимерных

покрытиях, т.к. данные наноструктурированные объекты являются перспективными при изучении плазмонных возбуждений.

В качестве биологических наноструктурированных подложек взяты крылья мухи, на которые с одной из сторон наносилась пленка золота в течении 60 и 80 секунд (рисунок 1). В качестве полимерной подложки взяты мягкие подложки лавсана толщиной 6-8 мкм, на которые с двух сторон наносились пленки золота в течении 60, 80, 100 и 120 секунд.

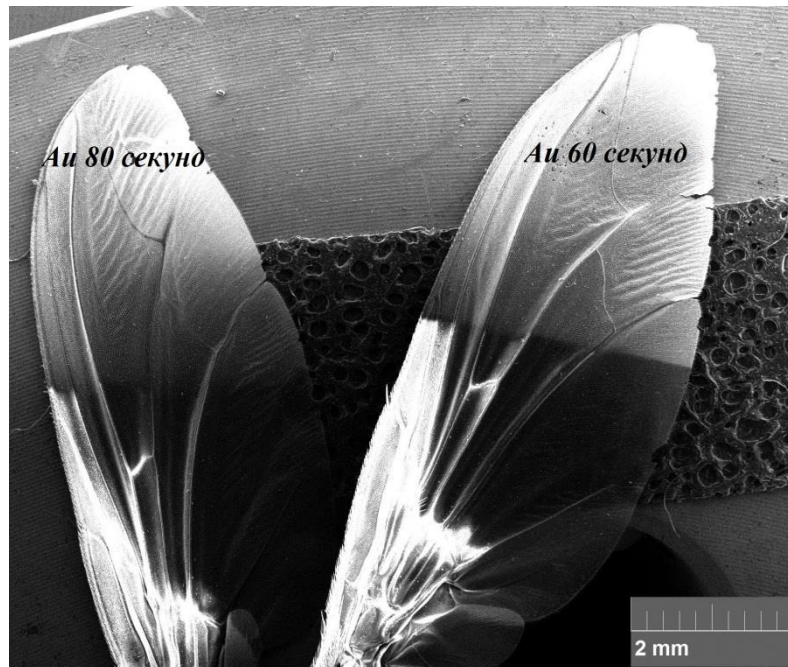


Рисунок 1. РЭМ-изображение поверхности крыльев мухи с нанесенной на них 1-2 нм пленкой золота

В результате исследование морфологии пленки растровым электронным микроскопом при предельных увеличениях (1 миллион крат) показано, что пленки золота на вышеописанных подложках имеют одинаковую однородную структуру (рисунок 2).

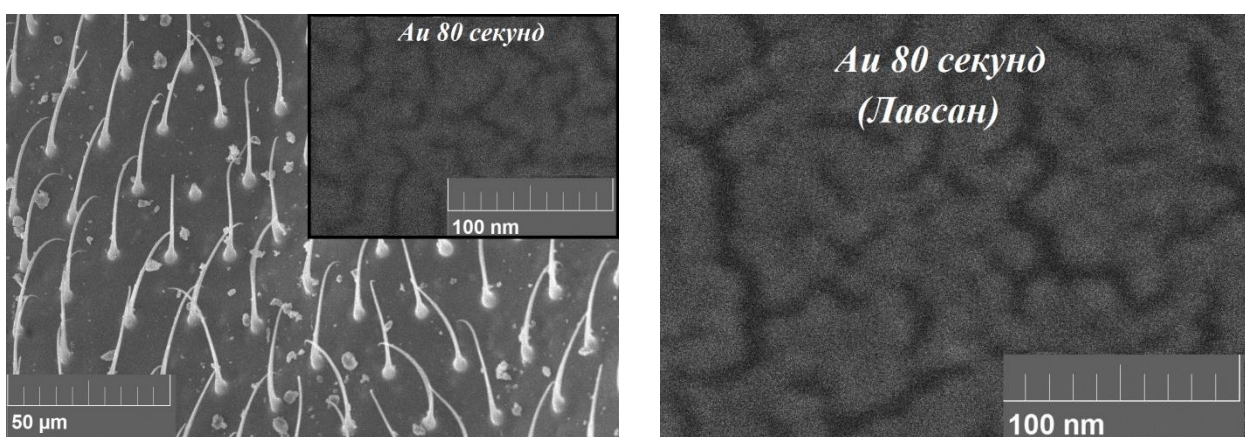


Рисунок 2. РЭМ-изображения морфологии поверхности крыла мухи (слева) и лавсана (справа) с нанесенной на них пленкой золота при одинаковых условиях

Таким образом, электронно-микроскопическим методом подтверждено, что метод электронно-лучевого распыления/осаждения имеет ряд преимуществ при осаждении на поверхности разной природы, включая биологические объекты, в условиях «холодной» подложки, т.е. без термической обработки поверхности нанесения для улучшения адгезии.

- [1] Ed. J.M. Poate, K.N. Tu, J.V. Mayer. A Willey-Interscience Publication. John Wiley and Sons Inc., 1978.
- [2] Г.С. Ландсберг. Оптика. М.: Наука, 1976. 928 с.
- [3] J.K. Sheu, Y.K. Su, G.C. Chi et al. Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. N 16. P. 2340{2342.
- [4] А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, О.М. Стукалов. Сб. тр. XVIII Междунар. Школы-семинара. М., 2002. С. 303-305.
- [5] Jin-Kuo Ho, Chang-Shyang Jong, Chien C.Chiu et al. Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. N 9. P. 1275-1277.
- [6] А.И. Стогний, А.В. Беспалов, Н.Н. Новицкий, О.Л. Голикова, В.А. Ермаков, В.А. Кецко. Патент на изобретение № 2572499.
- [7]. пер. Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер; ред. Дж. Поут. Тонкие пленки: Взаимная диффузия и реакции. ред. пер. : В.Ф. Киселев, В.В. Поспелов. Мир, 1982. – 576 с.
- [8] С.А. Докукин, О.В. Дроздов, С.В. Колесников, А.М. Салецкий. Физика твердого тела, 2013, том 55, вып. 7 с. 1403-1407.
- [9] В.В. Наумов, В.Ф. Бочкарев, Э.Ю. Бучин. Журнал технической физики, 2009, том 79, вып. 7, с. 146-149.
- [10] А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, О.М. Стукалов, А.И. Демченко, В.И. Хитько. Письма ЖТФ, 2004, том 30, вып. 6, с. 87-94.

МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Cd_3As_2+44.7\%MnAs$ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

¹Сайпулаева Л.А.*, ²Мельникова Н.В., ¹Алибеков А.Г., ¹Гаджиалиев М.М.,
¹Пирмагомедов З.Ш., ¹Эфендиева Т.Н., ³Захвалинский В.С., ²Тебеньков А.В., ²Суханова Г.В.,
⁴Маренкин С.Ф., ¹Моллаев А.Ю.

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
²Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, Екатеринбург, Россия
³Белгородский национальный исследовательский университет, Белгород, Россия
⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

**l.saypulaeva@gmail.com*

С целью обнаружения и исследования барических и температурных фазовых переходов в композите Cd_3As_2+MnAs ($MnAs - 44.7\%$), изучено поведение магнетосопротивления, электрического сопротивления и термоэдс в широком интервале давлений (до 50 ГПа) при комнатной температуре и проведены измерения термоэдс и других электрических свойств в области температур (77-500) К при атмосферном давлении.

Получение сплавов $Cd_3As_2 - MnAs$ проводилось путем сплавления исходных порошков Cd_3As_2 с марганцем согласно реакции $3CdAs_2+4Mn = Cd_3As_2+4MnAs$ в ИОНХ РАН. При расшифровке рентгенограмм образцов, не подвергнутых воздействию высоких давлений, установлено, что образцы являлись двухфазными композитами и содержали фазы Cd_3As_2 и $MnAs$. На некоторых рентгенограммах наблюдались слабые пики, относящиеся к $CdAs_2$ [1].

Анализ рентгенограмм образцов, подвергнутых воздействию давления до 9 ГПа с последующим снижением давления до атмосферного, позволил установить, что при постепенном увеличении и следующим за этим уменьшении давления процесс изменения структуры является обратимым: основная структура, в целом, Cd_3As_2 сохранилась, но отношение интенсивностей основных линий изменилось.

Экспериментальные исследования электрических свойств при гидростатическом давлении до $P \leq 9$ ГПа в области комнатных температур, при подъеме и сбросе давления, проводили в аппарате высокого давления типа «Тороид». Барические зависимости электросопротивления на постоянном токе были измерены при давлениях до 50 ГПа в камере высокого давления (КВД) с наковальнями из искусственных алмазов типа «карбонадо».

Было проведено измерение термоэдс в диапазоне температур (77-500) К при атмосферном давлении и при комнатной температуре в интервале давлений до 50 ГПа [2-4].

При измерении температурных зависимостей термоэлектрического напряжения образец с контактами вдоль образца помещался в герметически плотную камеру, которая помещалась в сосуд с жидким азотом для измерения термоэдс и ВАХ при температурах (77-300) К, а затем для измерений в области (300-500) К помещалась в термостат. Электродвижущую силу на образце и показания медь-константовых термопар измеряли потенциометром Щ-300. При измерении ВАХ в зависимости от температуры напряжение и ток измеряли с помощью прибора KETTLEY-2000.

Для измерения термоэдс в условиях высоких квазигидростатических давлений до 50 ГПа использовали камеру высокого давления (КВД) конструкция которой описана в [2-4]. Для создания температурного градиента одну из наковален КВД нагревали, температуру наковален в местах контактов измеряли двумя медными термопарами.

Характер ВАХ при разных температурах один и тот же. ВАХ симметричны относительно нулевого напряжения. При малых напряжениях ВАХ подчиняются закону Ома, при больших величинах электрического поля начинают наблюдаться отклонения проводимости от омической зависимости и появляются аномалии - нарушение линейности. При превышении определенной величины порогового напряжения происходит обратимый переход из изолирующего состояния в проводящее. Предположительно причинами возникновения нелинейности являются туннелирование электронов между гранулами и эффект кулоновской блокады.

Знак термоэдс отрицательный, соответствующий электронному типу носителей заряда. Можно предположить, что преимущественный вклад в электропроводность образцов вносит MnAs. В области температур (100-300) К термоэдс прямо пропорциональна температуре $S \sim T$, что согласуется с диффузионным характером переноса и упругим рассеянием электронов проводимости. При дальнейшем росте температуры от 300 К до 500 К термоэдс проявляет особенность в виде локального максимума в области (325-370) К и затем увеличивается с большей скоростью, чем в интервале (100-300)К. Проявление особенности на кривой $S(T)$ может быть связано с переходом MnAs из ферромагнитного в парамагнитное состояние при $T \sim 318$ К (по некоторым данным температура Кюри 314 К).

Электросопротивление с ростом давления растет с различными барическими коэффициентами. При $P \approx 4.4$ ГПа наблюдается структурный фазовый переход.

При увеличении давления от 15 до 24 ГПа сопротивление резко падает. Начиная с $P \approx 33$ ГПа, оно меняется очень медленно.

Проведенный анализ зависимости времен релаксации электросопротивления от давления позволил установить, что в интервале 30-33 ГПа наблюдается значительное увеличение времени релаксации электросопротивления, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом. При оценке времен релаксации электросопротивления под давлением наблюдали следующую закономерность: при фиксированных значениях постепенно увеличивающегося давления зависимость электросопротивления от времени аппроксимируется двойной экспонентой $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$. Можно предположить, что меньшее время $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$, соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением концентрации носителей, ширины запрещенной зоны, большее время $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$ – характеризует процессы, связанные с релаксацией кристаллической решетки. Это предположение мы обсудим дальше, в разделе, связанном с изучением барических зависимостей термоэдс. Пока отметим, что наибольшие времена релаксации электросопротивления зафиксированы в области давлений 30-33 ГПа.

Таким образом, при $P \approx 4.4$ ГПа наблюдается структурный фазовый переход, при давлениях 30-33 ГПа может иметь место фазовый переход, связанный с особенностями матрицы композита.

На барической зависимости магнетосопротивления начиная с давления $P \approx 0.9$ ГПа магнетосопротивление носит знакопеременный характер, а при давлениях $P \approx 4.75$ ГПа и $P \approx 7.8$ ГПа участок отрицательного магнетосопротивления существенно увеличивается и начинается с малых магнитных полей.

Наиболее приемлемое объяснение механизма возникновения ОМС было дано Тоядзавой [5]. Согласно [5] ОМС обусловлено уменьшением рассеяния носителей тока с переворотом спина на магнитных моментах локализованных электронов вследствие расщепления примесных уровней в магнитном поле. В работе [1] представлен механизм возникновения ОМС для ферромагнитных наноструктур. В нашем случае приложение давления усиливает влияние магнитного поля, что приводит к возникновению ОМС, индуцированного давлением.

Исследованы барические зависимости термоэдс $S(P)$ в интервале давлений от 4 ГПа до 50 ГПа. По полученным экспериментальным результатам рассчитаны барические зависимости относительной концентрации носителей заряда $n/n_0(P)$. На кривых $S(P)$ и $n/n_0(P)$ в области давлений $P \sim 33$ ГПа обнаружены перегибы. Особенности поведения указанных характеристик в исследуемом нами материале, наблюдаемые в окрестности 33 ГПа, возможно связаны с наличием фазового перехода, с особенностями зонной структуры и электронных характеристик матрицы Cd_2As_3 .

Выводы

Исследовано поведение магнетосопротивления, электрического сопротивления и термоэдс в широком интервале давлений (до 50 ГПа) при комнатной температуре и проведены измерения термоэдс и других электрических свойств в области температур (77-500) К при атмосферном давлении в Cd_3As_2+MnAs ($MnAs-44.7\%$). Обнаружено наличие отрицательного магнетосопротивления на магнитолевых зависимостях. При давлении $P \approx 7.8$ ГПа величина отрицательного магнетосопротивления в максимуме при $H=3$ кОе составляет 0.36%.

На барической зависимости приведенного к атмосферному давлению удельного электросопротивления обнаружен фазовый переход при $P=4.4$ ГПа при комнатной температуре.

Исследованы барические зависимости термоэдс $S(P)$ в интервале давлений от 4 ГПа до 50 ГПа. По полученным экспериментальным результатам рассчитаны барические зависимости относительной концентрации носителей заряда $n/n_0(P)$. Особенности поведения указанных характеристик в исследуемом нами материале, наблюдаемые в окрестности 33 ГПа, возможно связаны с наличием фазового перехода, с особенностями зонной структуры и электронных характеристик матрицы Cd_2As_3 .

- [1] Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Федорченко И.В., Труханов С.В., Шёлковая Т.В. ЖНХ, 59 (4), 511 (2014).
- [2] L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, et al. High Temperatures – High Pressures 6, 499 (1974).
- [3] A.N. Babushkin. High Press. Res. 6, 349 (1992).
- [4] A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrillov. J.Phys.: Condens. Matter. 5, 8659 (1993).
- [5] Toyozawa Y. J. phys. Soc. Japan, 17 (6), 986 (1962).

Ge/Si СТРУКТУРЫ С УПОРЯДОЧЕННЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

¹Смагина Ж.В. *, ¹Зиновьев В.А., ¹Рудин С.А., ^{1,2}Родякина Е.Е., ¹Фомин Б.И.,
³Яблонский А.Н., ³Степихова М.В., ³Новиков А.В., ^{1,2}Двуреченский А.В.

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Институт физики микроструктур РАН, 603087, Нижний Новгород, Россия

**smagina@isp.nsc.ru*

Ge/Si гетероструктуры, выращенные на структурированных подложках, содержащих центры зарождения трёхмерных наностроек (квантовых точек) в виде ямок или канавок привлекают внимание различных исследовательских групп [1, 2]. Рост на структурированных подложках является одним из способов контроля мест зарождения нанобъектов и их упорядочения в пространстве [3, 4]. Упорядоченное расположение квантовых точек (КТ), в свою очередь, является ключевым фактором для их практического применения в микро- и нанoeлектронных устройствах [5]. В данной работе экспериментально и теоретически изучено влияние формы ямок и периода их расположения на условия зарождения, геометрические размеры и излучательные свойства GeSi квантовых точек.

Структурированная поверхность создавалась на подложках Si(100) и Si/SiO₂/Si(100) с помощью электронно-лучевой литографии и плазмохимического травления. Она представляла собой массив ямок округлой формы, периодически расположенных на расстоянии от 0.5 мкм до 4 мкм относительно друг друга. На поверхность такого типа методом молекулярно-лучевой эпитаксии осаждали слой Ge толщиной, достаточной для зарождения КТ в ямках, но меньшей, чем критическая толщина зарождения КТ на плоской поверхности. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) была исследована зависимость расположения мест зарождения наностроек Ge на структурированной поверхности кремния от глубины ямок и расстояния между ними. Установлено, что на места зарождения КТ влияет глубина и форма дна ямок. Так для ямок с остrokонечным (V-образным) дном и глубиной ямок 20 – 70 нм зарождение и рост КТ наблюдается только внутри ямок (Рисунок 1, *a*). КТ имеют куполообразную форму. В случае, когда дно ямок плоское (U-образное), КТ зарождаются по периметру ямки (Рисунок 1, *b*). Проведенные расчеты методом Монте-Карло показали, что данный эффект обусловлен различием в распределении упругой деформации на границе Ge/Si в зависимости от формы дна ямок [6]. Для ямок с V-образным дном наиболее релаксированная область находится в центре дна, где и происходит зарождение трёхмерных наностроек Ge. Тогда как для ямок с U-образным дном наиболее релаксированные области смещаются со дна ямок к их краям, что приводит к зарождению строек Ge по их периметру. При глубине ямок ≥ 100 нм в эксперименте наблюдается зарождение КТ вокруг ямок независимо от формы дна.

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) были проведены исследования элементного состава эпитаксиальных структур. Обнаружено, что интегральная интенсивность линии комбинационного рассеяния света от Ge-Ge связей растёт почти линейно с увеличением периода решетки ямок. Влияние периода решетки затравочных ямок на свойства КТ прослеживается и в их люминесцентном отклике. Ярко выраженный сигнал фотолюминесценции (ФЛ) от Ge КТ для структур наблюдается в диапазоне энергий 0.9 – 1.0 эВ. Данные КРС и ФЛ свидетельствуют о том, что увеличение расстояния между

наноостровки в плоскости роста приводит к увеличению размеров трёхмерных островков за счет роста площади поверхности, с которой в затравочные ямки собирается Ge.

Работа финансировалась из средств гранта РФФИ №16-29-14031 в части роста структур, госзадания №0306-2016-0015 в части моделирования, гранта РФФИ №18-42-520047 в части люминесцентных измерений. Технология структурирования поверхности методом электронно-лучевой литографии разработана при поддержке РФФИ (грант № 16-38-00851-мол-а).

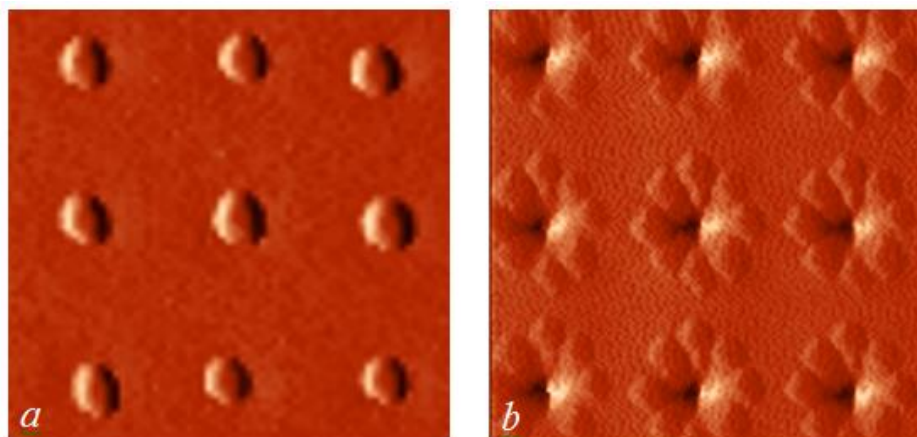


Рисунок 1. Дифференцированные АСМ-изображения (2.5×2.5 мкм) упорядоченных массивов КТ, полученных осаждением ~ 4 МС Ge при температуре 700°C на структурированные подложки Si(100) с рельефом поверхности в виде ямок, расположенных в узлах квадратной решётки с периодом 1 мкм. *a* – КТ внутри ямок, *b* – КТ по периметру ямок.

- [1] D. Grützmacher, T. Fromherz, C. Dais, J. Stangl, E. Müller, Y. Ekinici, H.H. Solak, H. Sigg, R.T. Lechner, E. Wintersberger, S. Birner, V. Holý, and G. Bauer. *Nano-Lett.*, 7 (10), 3150 (2007).
- [2] Zh.V. Smagina, N.P. Stepina, V.A. Zinovyev, P.L. Novikov, P.A. Kuchinskaya, and A.V. Dvurechenskii. *Appl. Phys. Lett.* 105, 153106 (2014).
- [3] Zh. Zhong and O.G. Schmidt, G. Bauer, *App. Phys. Lett.* 87, 133111 (2005).
- [4] G. Vastola, M. Grydlik, M. Brehm, T. Fromherz, G. Bauer, F. Boioli, L. Miglio, and F. Montalenti. *Phys. Rev. B*, 84, 155415 (2011).
- [5] M. Schatzl, F. Hackl, M. Glaser, P. Rauter, M. Brehm, L. Spindlberger, A. Simbula, M. Galli, T. Fromherz, and F. Schäffler. *ACS Photonics*, 4 (3), 665 (2017).
- [6] Zh.V. Smagina, V.A. Zinovyev, S.A. Rudin, P.L. Novikov, E.E. Rodyakina, and A.V. Dvurechenskii, *JAP*, 123, 165302 (2018).

ПОРИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ С НАНОЧАСТИАМИ СЕРЕБРА, СФОРМИРОВАННЫЙ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

¹Степанов А.Л.* , ^{1,2}Рогов А.М., ¹Нуждин В.И., ¹Валеев В.Ф., ^{1,2}Воробьев В.В., ^{1,2}Осин Ю.Н.

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия

²Казанский (Поволжский) федеральный университет, Казань, Россия

* *aanstep@gmail.com*

История создания пористого германия (PGe) начинается с работы [1], в которой были изучены напыленные тонкие пленки Ge с локальными пустотами (порами) в их структуре. В дальнейшем, для получения PGe использовались различные технологические подходы. Первые прямые доказательства формирования структуры PGe методом ионной имплантации были получены электронно-микроскопическими наблюдениями на подложке монокристаллического *c*-Ge, облученного ионами Ge⁺ с энергией 50 кэВ [2]. В дальнейшем пористая структура была зарегистрирована, как показано в обзоре [3], для аморфных (*a*-Ge) и *c*-Ge подложек при их имплантации различными ионами такими, как Ga⁺, Ge⁺, Mn⁺, Ni⁺, In⁺, Sn⁺, Sb⁺, I⁺, Au⁺, и Bi⁺. Настоящая работа посвящена созданию слоев PGe методом ионной имплантации, но при этом преследуется цель одновременно с порами синтезировать в них наночастицы Ag (Ag:PGe). Для этого впервые предлагается использовать низкоэнергетическую (< 100 кэВ) высокодозовую (> 1.0·10¹⁷ ион/см²) имплантацию *c*-Ge ионами Ag⁺, аналогично тому как подобные условия облучения успешно обеспечивали синтез слоев пористого Si с наночастицами Ag [4]. Интерес к пористым полупроводниковым структурам с наночастицами металлов, проявляющим плазмонные резонансные свойства, обусловлен перспективами их использования для повышения поглощательной способности в солнечных элементах [5].

Формирование PGe слоя с Ag наночастицами осуществлялось на полированной подложке *c*-Ge толщиной 0.5 мм марки ГЭС-40. Для этого проводилась имплантация ионами Ag⁺ с энергией 30 кэВ при дозе облучения 1.5·10¹⁷ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 5 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3. Морфология структурируемой поверхности имплантированного *c*-Ge исследовалась на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) SU 8000 (Hitachi) и Merlin (Carl Zeiss). Измерение профиля ступеньки при облучении через маску проводилось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) FastScan (Bruker).

Используя программу SRIM-2013 были рассчитаны профили распределения имплантируемых ионов Ag⁺ и генерируемых вакансий по глубине в облучаемом Ge. Установлено, что в приповерхностной области Ge происходит накопление атомов Ag с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине $R_p \sim 14.6$ нм, а разброс пробега ионов от R_p составляет $\Delta R_p \sim 6.9$ нм. При этом толщина имплантированного слоя оценивается как $R_p + 2\Delta R_p = 28.4$ нм. Однако, как это будет показано далее, продолжительное облучение, одновременно с образованием PGe и сегрегацией серебра у поверхности, приводит к эффективному распылению Ge. Профиль генерируемых вакансий в Ge при имплантации ионами Ag⁺ имеет ту же форму и практически совпадает с распределением ионов Ag⁺ по глубине образца.

Энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ имплантируемой поверхности Ge характеризуется спектром с несколькими пиками Ag в интервале энергий 2.5 – 3.5 кэВ, которые не наблюдались в спектре необлученного Ge.

СЭМ-изображения поверхности Ge, имплантированного ионами Ag^+ приведены на рисунке. Как видно, после проведения ионной имплантации полированная поверхность подложки *c*-Ge преобразуется в высокоразвитую пористую губчатую структуру PGe. Заметим, что подобная губчатая структура PGe, образуется при имплантации Ge, например, ионами Bi^+ с энергией 30 кэВ, но существенно отличается от колончатого типа PGe, формируемого при имплантации более легкими ионами Ge^+ [3]. В целом, возможность создания пор имплантацией ионами Ge^+ указывает на то, что образование пор в целом не зависит от наличия примеси, а определяется специфическими энергетическими условиями облучения. Это также можно принять и для нашего случая $Ag:PGe$, когда тяжелая примесь Ag может стимулировать появление губчатой структуры. Морфологическая однородность поверхности $Ag:PGe$ наблюдаемая на достаточно большой площади образца в десятки микрон (рисунок, слева), указывает на то, что пористая структура не является случайным локальным артефактом изменения поверхности при имплантации, и может характеризоваться понятием масштабируемость, важным для определенных технологических приложений. Увеличение масштаба фрагмента поверхности (рисунок, справа) более отчетливо демонстрирует губчатую структуру пор, состоящую из переплетающихся нанонитей Ge (темно серого цвета) со средними размерами их диаметра порядка 10-20 нм. При этом на концах нанонитей Ge наблюдаются близкие к сферическим ионно-синтезированные нанообразования (светлые пятна) размером порядка 20-30 нм. Для наглядности некоторые из этих нанообразований обведены окружностями. Поскольку более тяжелые химические элементы, регистрируемые детектором обратных рассеянных электронов, проявляются на СЭМ-микротографиях в более светлом тоне, то для композиционного материала, состоящего только из атомов Ge и имплантированного Ag, можно заключить, что регистрируемые на несколько темном фоне (сигнал от Ge) светлые области – нанообразования определяются образовавшимся металлическим Ag в виде наночастиц. При этом следует отметить, что растворимость Ag в Ge исключительно мала ($\sim 10^{16}$ ат/см³), и для используемой дозы $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см², по аналогии с различными имплантированными полупроводниками и диэлектриками [4], зарождение металлического Ag в Ge вполне реалистично. Отметим также, что каких-либо химических соединений атомы Ag с Ge не образуют.

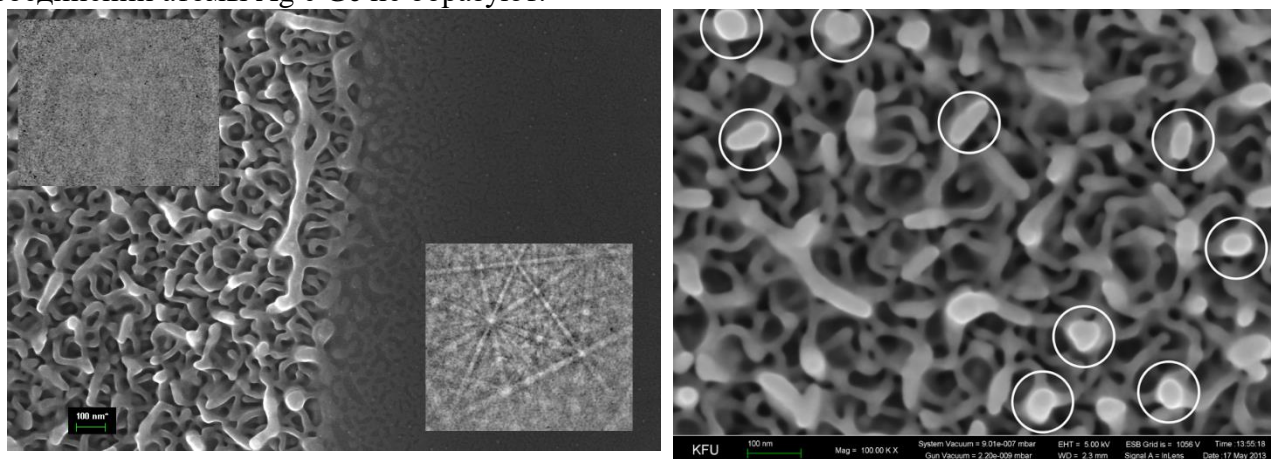


Рисунок. СЭМ-изображения имплантированного и необлученного участков поверхности Ge, а также их микродифракция на вставках (слева). Увеличенное в масштабе СЭМ-изображение PGe. Кружками указаны отдельные Ag наночастицы (справа).

Структурная характеристика поверхности исходного и имплантированного образца проводилась при регистрации дифракции отраженных электронов (ДОЭ) (рисунок, справа). На рисунке показана экспериментально наблюдаемая картина дифракции Кикучи в

отраженных электронах необлученного *c*-Ge, из которой следует, что используемые в работе подложки *c*-Ge характеризуется монокристаллической кубической структурой с параметрами $a = b = c = 5.66 \text{ \AA}$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Для поверхности имплантированного образца Ag:PGe в отличие от дифракции Кикучи в виде параллельных плоскостям кристаллической решетки полос, наблюдается ДОЭ-картина из широких диффузных колец, демонстрирующая разрушение решетки и формирование аморфного слоя PGe.

Как это принято в практике ионной имплантации, в частности, в случае Ge, для контроля процессов распыления или вспучивания поверхности облучаемого материала применяется имплантация через маску. В настоящей работе также была проведена имплантация Ge ионами Ag^+ через маску. Как следует из полученных СЭМ и АСМ данных, в результате имплантации ионами Ag^+ на поверхности Ge формируются квадратные по форму маски углубленные участки PGe, ограниченные стенками необлученного *c*-Ge, что указывает на распыление поверхности Ge, а не на ее набухание. По АСМ-данным была оценена глубина распыления участков, которая составляет около 100 нм. Из соотношений масс атомов Ge и Ag, а также относительно низкой энергии имплантации, можно говорить о доминировании ядерных столкновений ускоренных ионов Ag^+ с атомами подложки, и как следствие распыление последних по механизму прямого выбивания их из мишени [6]. Данный результат представляется важным с точки зрения определения путей образования PGe, и он оказывается несколько неожиданным, поскольку ранее было показано, что при формировании пор в Ge, имплантируемого ионами Ge^+ , наблюдалось противоположное явление, набухание поверхности [7]. Поэтому предлагаемый, например, в работе [7], механизм образования пор в имплантируемом Ge, основанный на генерации и объединении вакансий в облучаемом полупроводнике, не может быть просто перенесен на случай имплантации *c*-Ge ионами Ag^+ .

Таким образом, в настоящей работе впервые проведено наблюдение формирования PGe слоев с наночастицами Ag на поверхности *c*-Ge при низкоэнергетической высокодозовой имплантации. Установлено, что имплантация приводит к ионному распылению поверхности, на которой образуется губчатая аморфная пористая структура. Ионная имплантация используется в промышленной полупроводниковой микроэлектронике для формирования различных типов Ge и GeSi нано- и микроустройств. Поэтому рассматриваемый метод получения PGe облучением ионами Ag^+ , может быть достаточно легко интегрирован в индустриальный современный процесс совершенствования технологии изготовления микросхем и солнечных элементов.

Работа выполнена при финансировании грантом РФФИ № 17-12-01176.

- [1] T.M. Donovan, K. Heinemann. Phys. Rev. Lett. 27, 1974 (1971).
- [2] I.H. Wilson. J. Appl. Phys. 53, 1698 (1982).
- [3] R. Böttger, K.-H. Heinig, L. Bischoff, B. Liedke, S. Fuchs. Appl. Phys. A. 113, 53 (2013).
- [4] А.Л. Степанов. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Lambert Acad. Publ., Саарбрюккен. (2014). 353 с.
- [5] A. Polman. Science. 322, 868 (2008).
- [7] Н. Никитенков. Процессы при взаимодействии ионов с поверхностью. Lambert Acad. Publ., Саарбрюккен. (2011). 510 с.
- [6] L. Romano, G. Impellizzeri, M.V. Tomasello, F. Giannazzo, C. Spinella, M.G. Grimaldi. J. Appl. Phys. 107, 84314 (2010).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Akcaý N.	44	Алексеенок Ю.В.	206
Bizhigitov T.	95	Алибеков А.Г.	273
Blokhin A.P.	261	Алиев Ф.Ф.	41
Cygan S.	221, 224	Алтунин С.В.	224
Duong P.V.	261	Анисимов А.Д.	70
Egemberdieva S.	95	Антонов И.Н.	249
Fedaruk R.	134	Арзуманян Г.М.	254
Fedorcov Ch.	95	Асадов С.М.	77
Gawlik Grzegorz	229	Асташинский В.М.	35
Giraitis R.	44	Ачкасов А.Н.	181
Gremenok V.	44	Бабкина И.В.	80
Gusev A.A.	88	Баев В.Г.	51
Isupov V.P.	88	Бакаров А.К.	38
Jagielski Jacek	229	Басов Н.А.	51
Jaworska L.	221, 224	Белов А.И.	249
Juskenas R.	44	Белугина Н.В.	54, 175
Korzun B.	95	Беспалов А.В.	270
Kozioł Zbigniew	229	Бирюкова И.В.	178
Kubrin S.P.	88, 89	Близнюк Л.А.	51
Malitskaya M.A.	88, 89	Бородавченко О.М.	27, 31, 35, 73, 254
Markevich S.A.	134	Бутько В.Г.	18
Matovic B.	221	Валеев В.Ф.	278
Mazurenko O.	95	Василенко А.П.	193
Minh P.H.	261	Вилейшикова Е.В.	163
Nauryzbaev A.	95	Вихренко В.С.	237
Nushnimbaeva B.	95	Власова Я.В.	231
Olekhovich N.M.	89	Воробьев В.В.	278
Özçelik S.	44	Гаджиалиев М.М.	273
Pecz B.	240	Гайнутдинов Р.В.	54
Povedailo V.A.	261	Галицын Ю.Г.	38, 258
Pushkarev A.V.	89	Герасимова С.А.	249
Radyush Yu.V.	89	Герашенко О.В.	234
Raevskaya S.I.	88, 89	Головнев Ю.Ф.	231
Raevski I.P.	88, 89	Гончаров В.С.	203, 218
Rosmus M.	221	Гордиенко А.Б.	160
Saiko A.P.	134	Горшков О.Н.	249
Sitalo E.I.	88	Гременок В.Ф.	47
Sobol V.	95	Григорьев С.В.	224
Titov V.V.	88, 89	Григорьева М.В.	196
Tivanov M.	44	Гриднев С.А.	50
Tomaev S.	95	Грода Я.Г.	237
Zaretskaya E.	44	Гурецкий С.А.	163, 166
Азарко И.И.	206, 212	Гуртовой В.Г.	12, 15, 113, 116
Аксенова О.Н.	130	Гусаков Г.А.	215
Александров И.А.	240	Гусев А.А.	18
Алексеева И.П.	254	Гутаковский А.К.	193

Дамирова С.З.	41	Карабешкин К.В.	155
Данилюк А.Л.	21, 92, 267	Карпинский Д.В.	206
Двуреченский А.В.	73, 276	Касюк Ю.В.	51
Демьянов С.Е.	123	Кашевич И.Ф.	54, 175
Дернович О.П.	163	Каширин М.А.	67, 80
ди Каприо Д.	237	Кисель В.Э.	163
Долматов В.Ю.	64	Клепикова А.С.	57, 129
Дукенбаев К.	140	Кожухов А.С.	169
Дунина Е.Б.	196	Козловский А.	140
Дымщиц О.С.	254	Колесова И.М.	163, 166
Дынич Р.А.	243	Комар В.А.	218
Евдокимов А.А.	270	Комаров А.Ф.	59
Емельянов Е.А.	193	Комаров Ф.Ф.	59
Емцев В.В.	27, 31	Коновалова А.В.	203, 206, 212, 218
Ефремов В.В.	24	Корабельников Д.В.	62
Желудкевич А.Л.	203, 206, 218	Корниенко А.А.	196
Живулько В.Д.	27, 31, 35, 73, 254	Королев Д.С.	249
Жилин А.А.	254	Королик О.В.	209
Жилова О.В.	80	Коршунов Ф.П.	184
Журавлев К.С.	38, 169, 240, 258	Кравцов А.В.	163, 166
Журавлев Ю.Н.	62	Кравченко Н.Г.	137
Заворотнев Ю.Д.	172	Кретинин В.В.	98
Зайцев А.М.	209	Кубрин С.П.	85
Замковец А.Д.	243	Кудактин Р.С.	35
Зарбалиев М.М.	41	Кузнецов Д.А.	218
Захаров А.Ю.	172	Кузнецов Е.А.	57
Захвалинский В.С.	273	Кулага Е.И.	181
Заяц Г.М.	59	Кулешов Н.В.	163
Здоровец М.	140	Курильчик С.В.	163
Зейналов С.А.	41	Кутузов М.Д.	251
Зиновьев В.А.	73, 276	Кухарев А.В.	267
Зубарь Т.И.	246	Кушнир В.Н.	120, 126
Иванов А.А.	129	Лавыш Е.О.	224
Иванов В.А.	47	Лапчук Н.М.	64
Иванова Е.В.	190	Лапчук Т.М.	64
Иванова Е.С.	54	Ластовский С.Б.	184, 206
Ивлев Г.Д.	59	Лашкова А.К.	54
Игнатенко О.В.	203, 206, 212, 218	Лебедок Е.В.	240, 258
Кадетова А.В.	190	Леоненя М.С.	35
Казанцев Д.Ю.	169	Леончик С.В.	27, 31, 64, 254
Казючиц В.Н.	209	Лиопо В.А.	143
Казючиц Н.М.	209	Лотин А.А.	82, 104
Кайзер Е.Б.	137	Лошкарев И.Д.	193
Калгин А.В.	50	Лявшук И.А.	143
Калинин Р.Б.	130	Макагонов В.А.	67, 80
Калинин Ю.Е.	67, 80	Макарова О.В.	178, 190
Калядин А.Е.	155	Малашенко В.В.	181
Канюков Е.Ю.	123, 251	Малашенко Т.И.	181

Маликина Т.Д.	224	Пилипенко К.С.	152
Малин Т.В.	169, 240, 258	Пимашкин А.С.	249
Мансуров В.Г.	38, 258	Пирмагомедов З.Ш.	273
Маренкин С.Ф.	273	Поболь И.Л.	123
Маркевич В.П.	184	Поведайло В.А.	264
Матовников А.В.	152	Подгорных С.М.	129
Матюшевский С.И.	224	Понявина А.Н.	243
Медведева И.Ф.	184	Поплавной А.С.	137
Мельникова Н.В.	273	Постнова Л.И.	47
Меркулов В.С.	187	Преображенский В.В.	193
Метлов Л.С.	172	Прищепа С.Л.	126, 267
Микушкин В.М.	155	Путьто М.А.	193
Мискевич С.А.	59	Пушкарев А.В.	85
Митрохин В.И.	70	Пыск А.В.	212
Митьковец А.И.	166	Радюш Ю.В.	24, 85
Михайлов А.Н.	249	Раевская С.И.	85
Михалевский В.А.	82	Раевский И.П.	85
Мозжаров С.Е.	54, 175	Ринкевич А.Б.	57
Моллаев А.Ю.	273	Рогов А.М.	278
Молокеев М.С.	98	Родякина Е.Е.	276
Мудрый А.В.	27, 31, 35, 73, 254	Ронишенко Б.В.	264
Мурин Л.И.	146, 157, 184	Роцин Б.С.	175
Мустафаева С.Н.	77	Рудин С.А.	276
Наркевич И.И.	149	Русецкий М.С.	209
Нгуен Т.Т. Бинь	64	Рыжиков Е.В.	203
Неверов В.Н.	57	Сабуть А.В.	143
Нечаев Н.С.	59	Савин С.С.	270
Нисс В.С.	224	Сайпулаева Л.А.	273
Новиков А.В.	276	Сахаров В.И.	155
Новиков В.В.	152	Свиридов В.В.	70
Новодворский О.А.	82, 104	Семенова Л.Е.	90
Нуждин В.И.	278	Серенков И.Т.	155
Овчинников Е.В.	143	Сидоров Н.В.	178, 190
Ожерельев В.В.	130	Сидорова Т.Н.	92
Олехнович Н.М.	85	Ситников А.В.	80
Олешкевич А.Н.	64	Ситников М.Н.	98
Осин Ю.Н.	278	Скоробогатов Р.П.	101
Осинных И.В.	169	Смагина Ж.В.	73, 276
Палатников М.Н.	24, 178, 190	Соболев Н.А.	155
Панасюк С.Л.	190	Степанов А.Л.	278
Панков С.Ю.	67, 80	Степихова М.В.	276
Паршина Л.С.	82, 104	Суханов М.А.	38
Паршутич С.Ф.	212	Суханова Г.В.	273
Пахомов Я.А.	57	Tihomirov S.A.	261
Пашкевич А.В.	51	Тебеньков А.В.	273
Перов Д.В.	57	Тетельбаум Д.И.	249
Петрушков М.О.	193	Тийс С.А.	258
Пигарева Я.И.	249	Титов В.В.	85

Тишкевич Д.И.....	246	Чижик С.А.	246
Толкачева Е.А.....	146, 157	Чумак В.А.	12, 113, 116
Толстихина А.Л.....	54, 175	Шарко С.А.	246
Точилин В.К.	212	Шаронов Г.В.....	215
Точилин Е.В.....	212	Шевельков А.В.....	152
Трафименко А.Г.	21	Шеденков С.И.	199
Труханов А.В.....	246	Шек Е.И.	155
Труханов С.В.....	246	Шелег А.У.	12, 15, 113, 116
Удод Л.В.	98	Шелест В.В.....	107, 110
Унучек К.С.....	149	Шелковая Т.В.	203
Урбанович В.С.	221, 224	Шелушнина Н.Г.....	129
Фадеева Е.А.	184	Шемет А.Д.	224
Фарафонтова Е.В.....	149	Шемпель Н.А.....	218
Федотова В.В.....	123	Шемчук Д.В.....	254
Федотова Ю.А.	51	Шерстнев Е.В.	155
Филиппов Д.И.	160	Шипило Н.В.	221
Фомин Б.И.	276	Шманай В.В.....	264
Фомичёва Л.А.....	196	Шумская Е.Е.....	251
Францкевич А.В.	199	Шут В.Н.	54, 175
Францкевич Н.В.	199	Щербина О.Б.	24
Фронтасьева М.В.....	206	Щур П.А.....	82
Ханефт А.В.	101	Эренбург С.Б.	240
Храмова О.Д.	82, 104	Эфендиева Т.Н.	273
Христов А.В.....	107	Юревич С.В.	123
Цыбульский Д.А.....	264	Яблонский А.Н.....	276
Чарикова Т.Б.....	129	Яблонский Г.П.	35
Червинский Д.А.	107, 110	Яковлев Д.Л.....	264
Черобыло Е.А.	82		