Частное образовательное учреждение
высшего образования
Центросоюза Российской Федерации

СИБИРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ КООПЕРАЦИИ
ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬСТВА

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА

Материалы III Всероссийской научно-практической конференции

Чита
2017

УДК 538.9
ББК 22.37
Ф 48

Ответственный за выпуск:

доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий лабораторией
термоэлектрического материаловедения
Н. П. Степанов

Ф 48 **Физические явления в конденсированном состоянии вещества** : Материалы III Всероссийской научно-практической конференции / Частное образовательное учреждение высшего образования Центросоюза Российской Федерации Сибирский университет потребительской кооперации Забайкальский институт предпринимательства. – Чита : ЗИП СибУПК, 2017. – 61 с.

ISBN 978-5-89807-195-4

УДК 538.9
ББК 22.37

© Забайкальский институт
предпринимательства
Сибирского университета
потребительской
кооперации, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Грабко Г. И., Коваленко И. А.	Исследование перспектив практического использования поликристаллических слоев Pb_3O_4	4
Грабко Г. И., Кастро Р. А.	Расчет диэлектрических спектров тонких слоев аморфных полупроводников	8
Грабко Г. И., Кастро Р. А., Банникова Е. Е.	Исследование перспектив практического использования аморфных слоев As_2Se_3 с примесью Bi в технологии волоконно-оптических линий передач	15
Летунов В. И, Бочарников Ф. Н., Лозовская А. С., Федоров И. А.	Твёрдофазная экстракция катионов металлов с помощью нейтральных электронодонорных комплексообразователей	20
Марков О. И.	Эффект Шубникова-де Гааза в сплавах Bi-Sb-Te-Gd и Bi-Sb-Sn-Gd	28
Степанов Н. П., Наливкин В. Ю.	Магнитная восприимчивость, термоэдс и электропроводность монокристаллов Bi_2Te_3 в области собственной проводимости	35
Немов С. А., Аллаххах А.А.	Особенности эффекта Холла в кристаллах $\boldsymbol{A_2^V B_3^{VI}}$ p-типа	41
Свешников И. В.	Изучение поляризации электролюминисцентного излучения неактивированных и активированных европием щелочно-галоидных кристаллов	46
Степанов Н. П., Крысанов И. А.	Исследование влияния температуры на спектры отражения видимого излучения кристаллов твердых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3	50
Степанов Н. П., Трубицына Е. Н.	Применение соотношений Крамерса – Кронига для анализа спектров отражения и расчета оптических функций	56

УДК 535

Грабко Г. И.
Забайкальский государственный университет,
Коваленко И.А.
Забайкальский государственный университет
г. Чита, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ Pb_3O_4

Установлены закономерности и механизмы электрической релаксации в поликристаллических слоях Pb_3O_4. Выявлены возможности оценки практического использования данного вещества в качестве элементной базы для создания различных опто- и радиоэлектронных устройств.

Ключевые слова: *ортоплюмбат свинца, элементная база, релаксационные процессы, OriginPro 8.1, технологическая карта.*

Развитие полупроводниковой техники, создание новых приборов и устройств вызывает постоянную потребность в новой элементной базе. Свинцовый сурик (ортоплюмбат свинца) Pb_3O_4 отличается стабильностью фазового состава, которая обеспечивает устойчивость свойств этого соединения с течением времени, а также их независимость от внешних воздействий, что способствует его практическому использованию [1].

Оксидная структура Pb-O используется как модель соединения для изучения структурных и сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Были проведены экспериментальные наблюдения временных зависимостей темновых токов при изменениях температуры, электрического поля и времени воздействия поля на образцы [2].

Экспериментальная установка для измерений токов изометрической релаксации, включала в себя криостат и измерительную аппаратуру: генератор, электрометрический вольтметр, стабилизированный источник питания [2]. Для анализа зависимостей, полученных экспериментально, применялось ПО OriginPro 8.1.

Для анализа влияния *T* на длинновременную составляющую процесса поляризации, на основе экспериментальных кривых изотермического тока релаксации были построены температурные зависимости проводимости (σ) для различных временных промежутков действия электрического поля (рис.1) и различных значений напряженности этого поля.

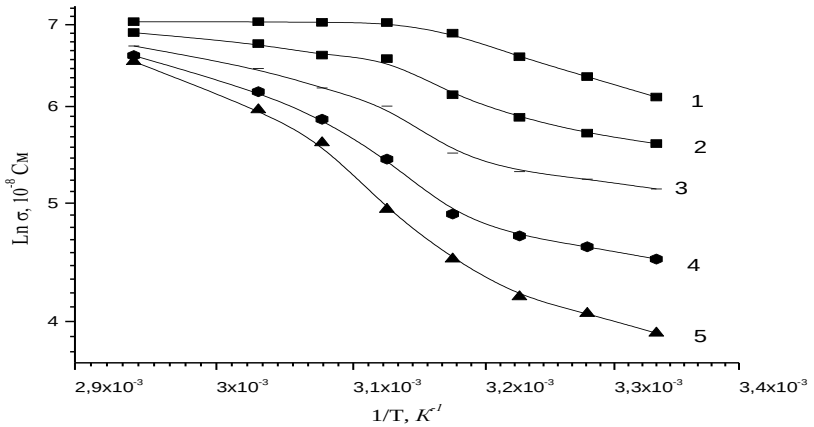

Рис. 1. Температурная зависимость проводимости в слоях Pb_3O_4 при $E = 5\cdot10^3$ В/см в различные промежутки времени *t*, с: 1 – 0,64; 2 – 12,8; 3 – 28,16; 4 – 70,4; 5 – 192.

Сравнивая температурные зависимости проводимости в различные промежутки времени для слоев Pb_3O_4 можно прийти к выводу, что с ростом времени воздействия электрического поля и температуры наблюдается уменьшение изменения $\Delta\sigma$.

Та же особенность наблюдается и при различной напряженности поля (рис. 2). С ростом E и T изменение $\Delta\sigma$ уменьшается.

При увеличении напряженности и времени воздействия поля на вещество, в нем активизируются более глубокие ловушки. Из анализа кривых проводимости следует, что при данном способе воздействия внешних параметров происходит процесс истощения ловушек. Можно предположить, что чем глубже находится уровень залегания ловушек, тем меньше их концентрация.

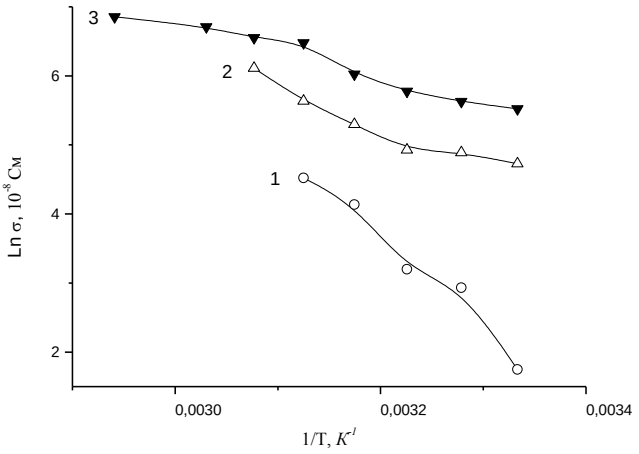

Рис. 2. Температурная зависимость проводимости в момент t = 17,92 с при различной прикладываемой E, $\cdot 10^3$ В/см: 1 –1,5; 2 –3; 3- 5.

Используя программное обеспечение OriginPro8.1, были определены зависимости исследуемой величины от двух параметров, т.е. выявлены области наибольшего отклика системы на внешнее воздействие и на основе этих результатов построены технологические карты.

Созданные технологические карты могут позволить более рационально анализировать возможную реакцию данных материалов на различные внешние воздействия, что в свою очередь является перспективным с точки зрения оценки практического использования ортоплюмбата свинца.

Библиографический список

1. Avanesyan V.T., G.A. Bordovskii, S.A. Potachov. Wiley encyclopedia of electrical and electronics online, photodielectric effect /V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii, S.A. Potachov // John Wiley & Sons, Inc., New York. - 2001. - 44 p;

2. В.Т. Аванесян, В.А. Бордовский, Е.П. Баранова. Г.И. Грабко. Кинетика поляризационного тока в широкозонном фотопроводнике Pb_3O_4 // Физика и техника полупроводников. 2007. Т.41. №12. С. 1425 – 1428.

УДК 535

Грабко Г. И.
Забайкальский государственный университет
г. Чита, Россия,
Кастро Р. А.
Российский государственный педагогический университет
г. Санкт-Петербург, Россия

РАСЧЕТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ТОНКИХ СЛОЕВ АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Изучены температурные и частотные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости сэндвич-структур на основе тонких слоев аморфного As_2Se_3. Анализ произведен на основе сравнения экспериментальных данных и теоретических расчетов. Теоретические вычисления базировались на результатах моделирования диэлектрических спектров, предназначенных для определения значения основных электрических и диэлектрических параметров на переменном токе аморфных полупроводников.

***Ключевые слова**: диэлектрические спектры, аморфные полупроводники*

Из уравнения Максвелла, описывающего связь между вихревым магнитным полем, плотностью тока и временной производной вектора электрического смещения, следует, что для синусоидального электрического поля комплексные проводимость σ^* и диэлектрическая проницаемость ε^* связаны соотношением:

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \qquad (1)$$

Как σ^*, так и ε^*(ε_0 – диэлектрическая постоянная) являются ключевыми характеристиками, описывающими электронные свойства неупорядоченных высокоомных полупроводников. Исследование обеих величин в широком частотном $\omega=2\pi f$ и температурном T интервалах позволяет проводить анализ нелинейных особенностей механизмов переноса и накопления (перераспределения) заряда в данных материалах. Если при $\omega \geq 10^{10}$ Гц носители заряда (НЗ) под воздействием внешнего электрического поля смещаются на расстояния порядка атомных размеров, то при $\omega \to 0$ возможен перенос НЗ между электродами через объем полупроводника. Таким образом, при уменьшении частоты реализуется переход от микроскопических явлений к макроскопическим.

Известно, что σ^* проявляет одинаковую температурную и частотную зависимость для широкого класса неупорядоченных материалов (ионные стекла [1,2], полимеры [3], углеродные композиты [4] халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) [5,6] и др.). Во всех случаях действительная часть комплексной проводимости σ' имеет излом в области низких ω, с существованием некоторой критической частоты ω_c. Для ω_c характерно то, что при значениях $\omega > \omega_c$ дисперсия σ' меняется по степенному закону: $\sigma' \sim \omega^s$ ($s \leq 1$), а при $\omega < \omega_c$ $\sigma'(\omega)$ выходит на плато.

С другой стороны, при построении теоретических моделей, описывающих частотную зависимость σ^*, многие авторы отталкиваются от ключевого положения, что в неупорядоченных материалах основным механизмом переноса НЗ является прыжковая проводимость [6-8]. Так, в [9] дисперсия σ^* описывается соотношением:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \left[\frac{i\omega\tau_e}{\ln(1+i\omega\tau_e)} \right] \qquad (2),$$

где τ_e – характеристическое время релаксации, необходимое для преодоления максимального барьера, σ_0 определяет проводимость системы на постоянном токе. Разделяя действительную и мнимую части, получаем:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_0 \omega \tau_e \arctan(\omega \tau_e)}{\frac{1}{4}\ln^2\left(1+\omega^2 \tau_e^{\,2}\right)+\left(\arctan \omega \tau_e\right)^2} \tag{3}$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\sigma_0 \omega \tau_e \ln(1+\omega^2 \tau_e^{\,2})}{\frac{1}{2}\ln^2\left(1+\omega^2 \tau_e^{\,2}\right)+2\left(\arctan \omega \tau_e\right)^2} \tag{4}$$

Из анализа (3), (4) вытекает следующее. Если известны значения σ_0 и τ_e, то выражения (3) и (4) позволяют провести расчет диэлектрических спектров на переменном токе. Необходимость решения такой задачи возникает в случаях: 1) отсутствия возможности реализации прямого эксперимента по техническим причинам; 2) для предварительного прогнозирования процессов, протекающих в переменном поле и оценки целесообразности проведения подобных исследований.

В связи с выше изложенным, целью данной работы явилось моделирование диэлектрических спектров для расчета значения основных электрических и диэлектрических параметров на переменном токе и сравнение их с экспериментальными данными для сэндвич-структур на основе тонких слоев аморфного As_2Se_3.

Тонкие слои (толщиной ~1 мкм) As_2Se_3 для конденсаторных структур Al-As_2Se_3-Al получались испарением размельченного порошка триселенида мышьяка, засыпаемого в танталовую подложку открытого типа при давлении остаточных газов ~ 10^{-5} мм. рт. ст. Напыление осуществлялось на стеклянные подложки, расположенные на расстоянии 13-15 см от испарителя [10].

Измерения температурно-частотных зависимостей составляющих комплексной проводимости и $\sigma_0(T)$ слоев As_2Se_3 были выполнены в частотном интервале: $f \sim 1 \cdot 10^3 \div 10^6$ Гц на спектрометре «Concept-41» фирмы Novocontrol Tecnologies, предназначенного для исследования диэлектрических и электропроводящих свойств материалов в широком диапазоне f и T. Температура исследуемых образцов менялась в пределах 293–423 К, а напряжение, подаваемое на них, составляло 0.1 В [11].

В рамках модели прыжковой проводимости по локализованным состояниям характеристическое время τ_e связано с энергией активации на постоянном токе E_a соотношением [12]:

$$\tau_e = \frac{1}{\nu_{ph}} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \qquad (5),$$

где ν_{ph} – фононная частота (~ $10^{-12} \div 10^{-13}$ c^{-1}).

На рис.1 приведена температурная зависимость σ_0, построенная в координатах Аррениуса, по наклону которой находилась E_a. Расчет диэлектрических спектров проводился с помощью программы DIRAC_01 [13], которая позволяет определять значения основных диэлектрических параметров, их частотную, температурную и полевую зависимости.

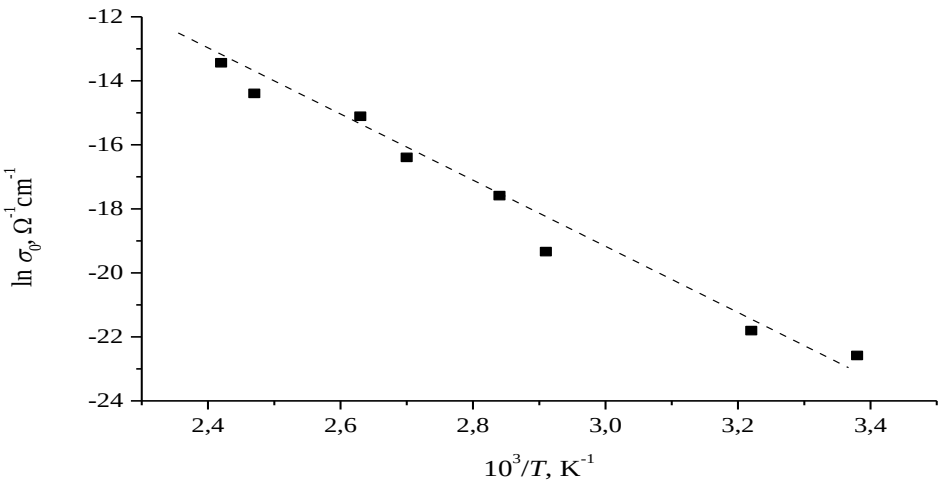

Рис. 1. Температурная зависимость проводимости на постоянном токе для исследуемых составов

Сравнение экспериментальной (кривая 1) и расчетной (2) $\sigma'(f)$ при комнатной температуре представлено на рис.2. Как следует из рисунка, наблюдается хорошее совпадение обеих кривых, по крайней мере, в исследованном частотном интервале. Здесь же приведена зависимость $\varepsilon'(f)$ (кривая 3), рассчитывавшаяся по формуле:

$$\varepsilon' = \frac{\sigma''}{w\varepsilon_0} \qquad (6)$$

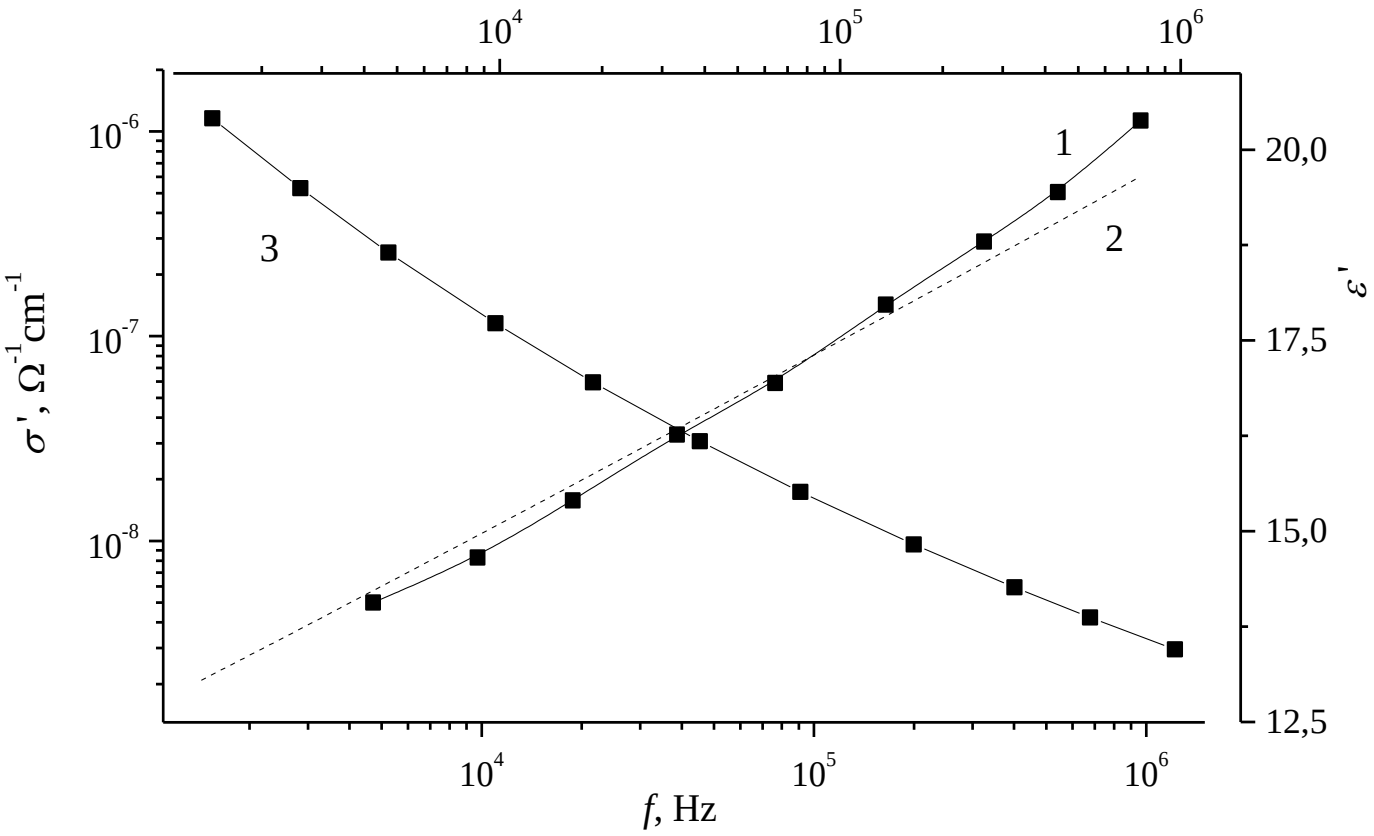

Рис. 2. Дисперсия действительных составляющих комплексной диэлектрической проводимости (экспериментальной (кривая 1), рассчитанной по (3) (кривая 2)) и проницаемости (кривая 3) для As_2Se_3.

С уменьшением частоты величина действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости растет, что, по крайней мере, качественно совпадает с экспериментальными результатами, полученными для аналогичных зависимостей и для подобных составов [11].

На основании проведенного исследования можно сделать вывод о том, что представленный метод позволяет моделировать диэлектрические спектры, предназначенные для расчета значения основных электрических и диэлектрических параметров на переменном токе аморфных полупроводников.

Библиографический список

1.D. Sidebottom D. Phys. Rev Lett. 82, 3653 (1999).

2.A. Rivera, J. Santamaria, C. Leon. Appl. Phys. Lett. 78, 610 (2001).

3.R.R. Rietz, K. Schmidt-Rohr, W.H. Meyer, H.W. Spiess, G. Wegner. Solid State Ionics. 68, 151 (1994).

4.A. Spanoudaki, R. Pelster. Phys. Rev. B. 64, 064205 (2001).

5. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина. (СПб., Наука, 1996).

6. Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).

7. A.K. Jonscher *Universal relaxation law*. (London: Chelsea Dielectric Press, 1996).

8. C. Leon, A. Rivera, A. Varez, J. Sanz, J. Santamaria. Phys. Rev Lett. 86, 1279 (2001).

9. F. Kremer, A. Schonhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. (New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003).

10. Р.А. Кастро, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко, Т.В. Татуревич. ФТП, 45 (12), 1646 (2011).

11. Н.А. Анисимова, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко, Р.А. Кастро. ФТП, 47 (1), 92 (2013).

12. Аморфные полупроводники. Под ред. М. Бродски. М.: Мир, 1982. 419 с.

13. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «DIRAC» - программа для расчета диэлектрических спектров. № 2011618885. Авторы: Кастро Арата Р.А., Татуревич Т.В. Правообладатели: Кастро Арата Р.А., Татуревич Т.В. 2011.

УДК 536

Кастро Р. А.
Российский государственный
педагогический университет им. Герцена,
г. Санкт-Петербург, Россия
Грабко Г. И.
Забайкальский государственный
университет
Банникова Е. Е.
Забайкальский государственный
университет
г. Чита, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМОРФНЫХ СЛОЕВ As_2Se_3 С ПРИМЕСЬЮ BI В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ ПЕРЕДАЧ

Представленные расчеты дисперсии диэлектрической проницаемости, импеданса, адмиттанса сендвич-структур на основе аморфных пленок триселенида мышьяка As_2Se_3 с примесью висмута Bi позволили применить метод сопоставления релаксаторам структуры исследуемого вещества с эквивалентными схемами замещения, что существенно упрощает процесс исследования данных материалов.

Ключевые слова: *халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), оптическое волокно.*

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) рассматриваются в качестве перспективных материалов для изготовления оптических волокон. В настоящее время основной элементной базой для производства оптических волокон является кварц. Как известно, процесс выращивания кристаллов

требует больших временных и производственных затрат, в отличие от аморфных веществ, технология изготовления которых (и, в частности, триселенида мышьяка) проста и менее затратная. Данный материал хорошо вытягивается в нити или пленочные покрытия, что удешевляет процедуру изготовления из него оптических волокон.

Кроме того в среднем инфракрасном диапазоне, где световоды из кварцевых стекол уже непрозрачны, гораздо целесообразнее использование As_2Se_3. Известно, что рэлеевское рассеяние в халькогенидных стеклах, благодаря своему быстрому уменьшению при увеличении длины волны, снижается на несколько порядков и становится ниже, чем в кварцевых стеклах [1].

В последнее время актуально использование такой методики, как импедансная спектроскопия [2]. Она заключается в анализе дисперсии диэлектрических величин (диэлектрической проницаемости ε', электрического модуля M), а также дисперсии параметров, характеризующих проводимость материалов, таких, как имепеданс Z и адмиттанс Y.

Так как в нашем распоряжении были экспериментальные зависимости тока от времени, то для перехода к импедансной спектроскопии мы использовали апробированную методику [3], позволяющую осуществлять перерасчет поляризационных токовых характеристик в дисперсию диэлектрической проницаемости.

Из представленных на рисунке 1 и на рисунке 2 частотных зависимостей действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, построенных в программной среде OriginPro 8.1, для слоев $As_2Se_3\langle Bi\rangle_5$ и $As_2Se_3\langle Bi\rangle_{20}$, видно, что с ростом процентного содержания вводимой примеси значение ε' значительно увеличивается.

Это позволяет считать, что введение примеси висмута оказывает значительное влияние на изменение внутренней структуры триселенида мышьяка, что существенно воздействует на перенос носителей заряда.

Кроме этого имея в наличии частотные зависимости ε'и используя метод импедансной спектроскопии можно рассчитать дисперсию составляющих комплексного импеданса Z и электрического модуля M, что в свою очередь, как говорилось выше, позволяет анализировать и сравнивать процессы проводимости и поляризации исследуемых образцов. Именно эти процессы являются основными в работе оптоэлектронных устройств.

Составить наглядное представление о поведении дисперсии параметров, можно построив их годографы, которые представляют собой зависимости мнимой части комплексного параметра от его действительной части.

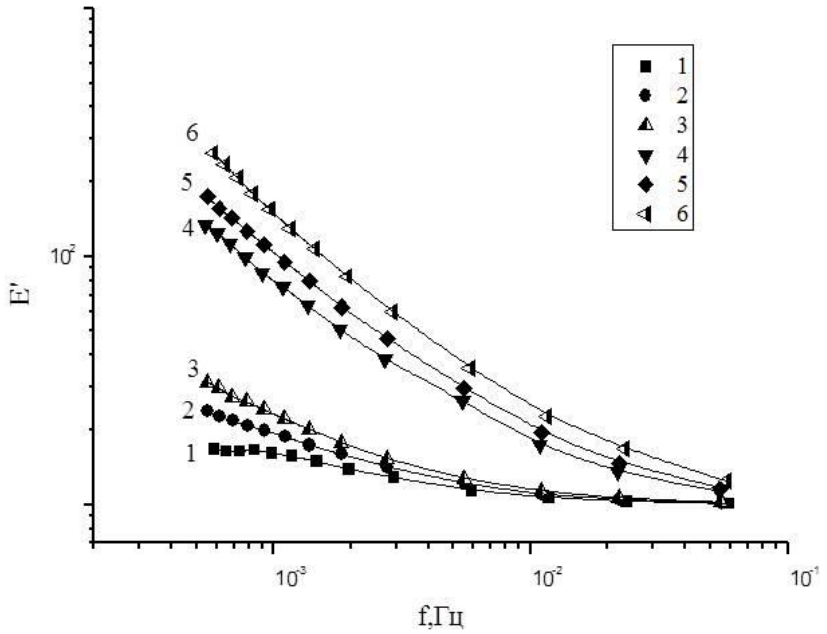

Рис. 1. Зависимость $\varepsilon'(f)$ для $As_2Se_3\langle Bi\rangle_5$ при различных значениях напряженности электрического поля, В/см: 1 – $6\cdot10^2$; 2 – $8\cdot10^2$; 3– $1\cdot10^3$, 4- $2\cdot10^3$;5-$4\cdot10^3$; 6- $8\cdot10^3$

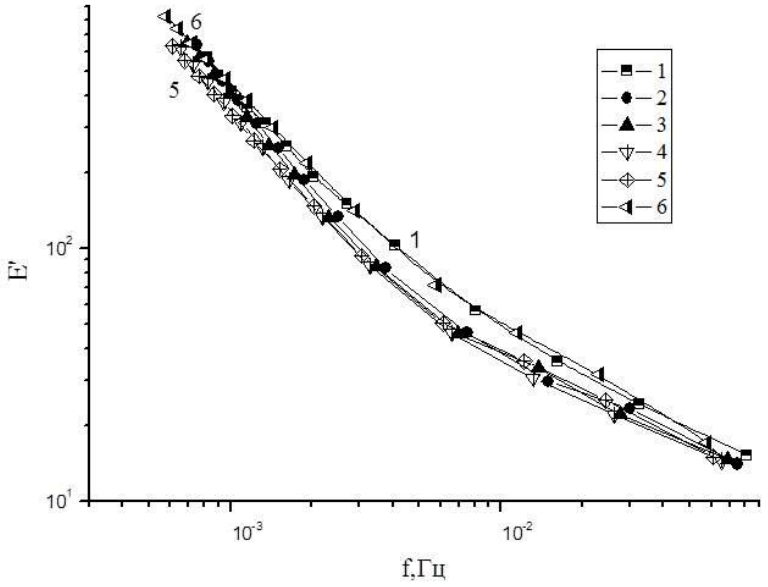

Рис. 2. Зависимость $\varepsilon'(f)$ для $As_2Se_3\langle Bi\rangle_{20}$ при различных значениях напряженности электрического поля, В/см: 1 – $2\cdot10^2$; 2 – $6\cdot10^2$; 3 – $1\cdot10^3$; 4– $2\cdot10^3$; 5 – $6\cdot10^3$; 6 – $8\cdot10^3$

Анализ годографов позволяет осуществить очень интересный перспективный переход на эквивалентные схемы замещения. Т.е. имеется возможность сопоставить релаксаторам, обуславливающим как внутреннюю структуру, так и физические процессы, происходящие в данном материале, простые радиотехнические схемы, состоящие только из пассивных элементов.

Подбирая при известной частоте номиналы данных элементов, можно добиться полного совпадения годографа простейшей эквивалентной схемы замещения и годографа исследуемого образца.

Таким образом, полученные результаты дают возможность описать внутреннюю структуру вещества без использования сложных квантовых уравнений и углубленных знаний в области химии, а только лишь с помощью анализа, используемого в теории электрических цепей. Т.е сопоставив структуру вещества с эквивалентными схемами замещения, что существенно упрощает процесс исследования данных материалов.

Полученные рассчетные данные свидетельствуют о значительном влиянии вводимой примеси висмута на процесс диэлектрической поляризации в области инфранизких частот переменного электрического поля, а также на процесс проводимости в слоях триселенида мышьяка.

Кроме того изменением содержания примесных атомов можно изменить концентрацию собственных заряженных дефектов, что в свою очередь позволяет контролировать оптические и электрические свойства ХСП. Это говорит о перспективности наших образцов в качестве элементной базы различных оптоэлектронных устройств, а также для изготовления оптических волокон.

Библиографический список

1. Drecsgeyje M.G., Moynehan K.M. Infrared waveguides / Scientific American. 1988. V. 259. № 5. P. 1-12.
2. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов. Минск. БГУ, 2005. 132 с.
3. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. Москва: Химия, 1980. 160 с.
4. Кастро Р.А., Грабко Г.И. Релаксационные явления в слоях $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$ / Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 5. С. 711–716.

УДК 543

Летунов В. И.
Забайкальский государственный университет,
Бочарников Ф. Н.
Забайкальский государственный университет,
Федоров И. А.
Забайкальский государственный университет,
Лозовская А. С.
Забайкальский институт предпринимательства Сибирского университета потребительской кооперации
г. Чита, Россия

ТВЁРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Комплексообразователи нашли широкое применение в химическом анализе, благодаря способности к донорно-акцепторному взаимодействию с катионами металлов и такому ценному качеству, как высокая избирательность. Но с точки зрения «зеленой химии» методы жидкостной экстракции имеют существенный недостаток – реагенты используются в виде растворов в несмешивающихся с водой растворителях, которые токсичны в большинстве случаев. В настоящее время ведутся поиски возможностей исключить их применение.

Ключевые слова: *твердофазная экстракция; комплексообразователи.*

В настоящее время сложилось 2 варианта понятия экстракции: извлечение в жидкую фазу – давно сложившееся понятие жидкостной экстракции, и введенное в жидкостной хроматографии понятие «твердофазная экстракция» - извлечение объекта из жидкой фазы на твердую поверхность [1], что соответствует понятию адсорбции в химии. По нашему мнению комплексообразование и в том, и в другом случае должно происходить в межфазном слое, который обладает высокой адсорбционной способностью, и адсорбируя как катионы металлов, так и комплексообразователь создаёт условия для их взаимодействия. На примере синтезированных нами новых производных антипирина общей формулы на рис.1.: фенил-2-метоксифениламино-4-антипирилметана (ФМАМ) и фенил-2-приридиламино-4-антипирилметана (ФПАМ), изучили твердофазную экстракцию данными комплексообразователями и сравнили её с традиционной жидкофазной экстракцией.

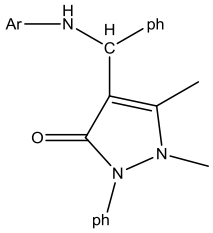

Рис.1. ФМАМ, Ar = 2-метоксифенил, ФПАМ, Ar = 2-пиридил.

ФМАМ синтезирован, как описано в [2]. ФПАМ синтезирован, как описано в [3].

Для оценки избирательности данных реагентов ранее нами была изучена способность данных соединений извлекать их хлороформными растворами катионы металлов из водных растворов [4]. В этом исследовании использовали тот факт, что в УФ спектрах хлороформных экстрактов по сравнению с УФ спектрами исходных соединений, в случае

образования комплекса, появлялась дополнительная полоса поглощения (рис.2).

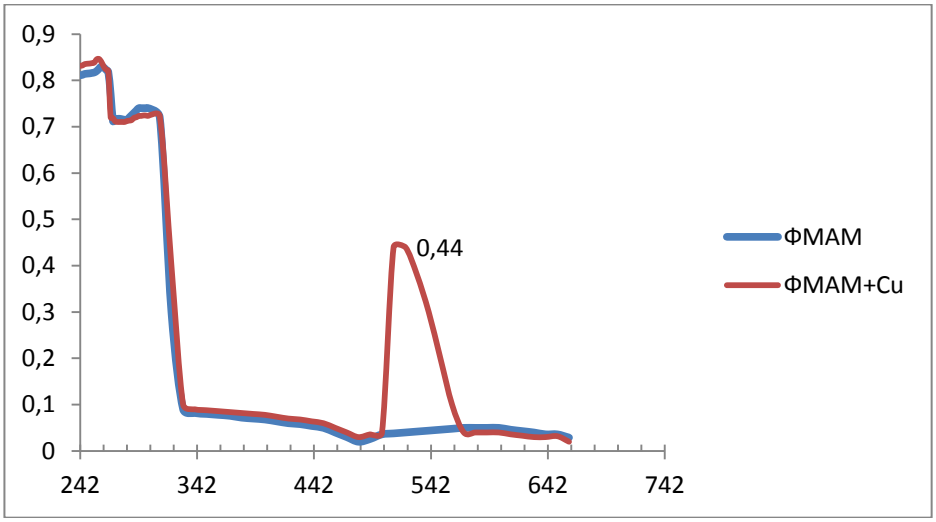

Рис.2. УФ спектры ФМАМ и экстракта этим соединением катиона Cu^{2+} из иодидной среды.

Результаты изучения комплексообразования данными соединениями с некоторыми катионами в разных средах, проведенных по данной методике с указанием длин волн появляющихся дополнительных полос поглощения, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Значения длин волн максимумов поглощения (λ_{max}, нм) и оптическая плотность в УФ спектрах поглощения экстрактов комплексов ФМАМ с катионами металлов из различных сред при концентрации реагента 10^{-4} моль/л.

Среда / Катионы	Среда									
	I^-	r^-	O_3^-	ClO_4^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	H_3COO^-	Cl_3COO^-	CN^-
Hg^{2+}	330 0,72	50 0,08	–	550 0,052	–	–	–	–	50 0,084	–
Cd^{2+}	365 0,66	–	–	–	285 0,08	–	–	–	–	–

Bi^{3+}	380 0,15	–	–	380 0,68	–	–	380 0,077	380 0,09	–	–
Mg^{2+}	345 0,377	–	–	–	–	–	–	–	–	560 0,024
Sr^{2+}	365 0,383	550 0,08	–	–	–	–	–	–	–	–
Ca^{2+}	350 0,391	–		–	–	–	–	–	–	560 0,131
Cu^{2+}	510 0,44	–	320 0,17	–	–	–	–	–	–	–
Pb^{2+}	550 0,115	540 0,095		–	–	560 00,01	–	–	–	560 0,011 3
Mn^{2+}	–	–	20,13	–	–	–	–	–	–	–
Pt^{4+}	360 0,45 540 0,107	60 0,117	560 0,08	545 0,094	570 0,051	565 0,04	–	560 0,15	–	550 0,12

Таблица 2.

Значения длин волн максимумов поглощения (λ_{max}, нм) и оптическая плотность в УФ спектрах поглощения экстрактов комплексов ФПАМ с катионами металлов из различных сред при концентрации реагента 10^{-4} М

Среда / Катионы	I^-	Br^-	$-$	HPO_4^{2-}	CN^-	O_3^-	O_4^{2-}	IO_4^-	CH_3COO^-	CCl_3COO^-
Al^{3+}	–	–	40 0,08	–	–	–	–	–	–	–
Cd^{2+}	–	–	–	–	–	–		–	–	330 0,06
Au^{3+}	–	390 0,13	300 0,54	320 0,24	325 1,95	–	340 0,08	–	–	–
Pb^{2}	–	350 0,13	60 0,13	510 0,15	–	–	–	–	–	–
Bi^{3+}		360 0,11	360 0,08	520 0,08	–	–	–	–	–	–
Fe^{3+}	80	–	–	540	–	520		–	–	540

	0,09			0,08		0,07	550 0,06			0,09
Fe^{2+}		550 0,12	530 0,16	–	–	550 0,13	–	–	–	–
Cu^{+}_{2}		–	500 0,1	–	–	550 0,02	–	–	560 0,03	–
Mo^{+6}		–	360 0,31	–	–		440 0,42	–	440 0,06	–

Из таблиц видно, что соединения являются высоко специфичными комплексообразователями.

Факт комплексообразования на твердой поверхности реагентов изучали по следующей методике: в фарфоровую ступку помещали растворы: 2 мл раствора соли металла с концентрацией 0,01 н, добавляли 2 мл раствора, содержащего создающие среду анионы с концентрацией 0,03 н и 2 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,03 н, прибавляли 40 мг твердого реагента и растирали полученную суспензию 2 мин. Отделяли твёрдую часть фильтрованием и в фильтрате определяли соответствующей качественной реакцией наличие взятого для опыта катиона (Hg^{2+} [4, 964], Cd^{2+}[4, 792], Pb^{2+}[4, 794], Bi^{3+}[4, 737], Fe^{3+}[4, 772], Cu^{2+}[4, 888], Mn^{2+}[4, 877], Au^{3+}[атомно-адсорбционной спектроскопией]).

Сравнение эффективности жидкофазной экстракции и твердофазной экстракции

Данное сравнение производили на примере жидкофазной экстракции Cu^{2+} реагентом ФПАМ и сорбции твердым реагентом.

Определение степени извлечения производилось путем нахождения количества меди в водной фазе фотометрическим методом [5, 888].

Для изучения экстракций использовали водный раствор Cu^{2+}, полученный смешиванием раствора соли меди с

концентрацией 0,1 моль/л (1 мл), раствора одного из ионов (I^-, HPO_4^{2-}, SCN^-) с концентрацией 0,2 моль/л (2 мл), раствора соляной кислоты (0,2 н, 2 мл), хлороформный раствор ФПАМ (5 мл с концентрациями 0,2 моль/л), твёрдый ФПАМ. Далее поступали, как описано выше. По полученным результатам находили степень извлечения Cu^{2+} по формуле :

$$E = \frac{(C_0 - C_{равн.})}{C_0} \cdot 100\% \qquad (1)$$

где: C_0 - концентрация элемента в исходном растворе, мг/мл;

$C_{равн}$ - остаточная равновесная концентрация извлекаемого элемента в водной фазе, мг/мл.

Полагая, что эффективность твердофазной экстракции должна зависеть от площади «работающей» поверхности твердого реагента, провели дополнительный эксперимент для проверки этого предположения: медь экстрагировали из нитратной среды реагентом ФМАМ. Для исследования брали: 1 мл 0,01 М раствора меди подкисленного серной кислотой до pH = 2 прибавляли 1 мл 0,1 М раствора нитрата калия. Реагент вводили в количестве 40 мг (мольное соотношение катион-сорбент - 1:10). В первом опыте реагент засыпали в пробирку с раствором и 2 минуты взбалтывали её содержимое. Во втором опыте порцию реагента растирали с раствором соли меди в ступке в течение 1 минуты, в третьем – 2 минуты, в четвертом реагент добавили в виде раствора в ДМФА, что приводило к образованию, практически, коллоидного раствора. Таким способом изменяли степень дисперсности реагента. Твердую часть отфильтровывали, в фильтрате фотометрически находили остаточное количество меди и рассчитывали степень извлечения меди из раствора.

Твердофазная экстракция катионов твердыми реагентами дала такой же результат, какой был получен ранее при жидкофазной экстракции: в тех случаях, когда согласно

данным жидкофазной экстракции (табл. 1 и 2) комплексообразование было установлено, после сорбции катионов твердым реагентом соответствующий аналитический сигнал или отсутствовал или был слабее в сравнении с исходным раствором соли. Это свидетельствует о полном или частичном удалении из раствора, взятого для опыта катиона. Найденные ранее необходимые для комплексообразования условия сохранялись: без присутствия кислоты или соответствующего аниона связывания катионов не наблюдали. Если эти условия соблюдались, катионы связывались твёрдой фазой полностью или частично. То есть результаты были такими же как и при жидкофазной экстракции этими реагентами.

В таблицах 3 и 4 представлены результаты сравнения жидкофазной и твердофазной экстракции меди.

Таблица 3.

Степень извлечения Cu^{2+} при жидкофазной экстракции

Среду образующий анион	С (мг/мл) в водной фазе (найдено)	С (мг/мл) в органической фазе (рассчитано)	Е %
I^-	0,25	12,55	98,05
HPO_4^{2-}	2,52	10,28	80,37
SCN^-	3,81	8,99	70,25

Таблица 4.

Степень извлечения Cu^{2+} при твердофазной экстракции

Среду образующий анион	$C_{равн}$ (мг) в водной фазе (найдено)	С (мг) экстрагировано твердой фазой (рассчитано)	Е %
I^-	5,12	7,68	60,0
HPO_4^{2-}	12,2	0,6	4,72
SCN^-	2,56	10,24	80,0

Как видно из таблиц, реагент можно считать достаточно эффективным экстрагентом в обоих вариантах её извлечения из раствора. Но кинетика процессов различна. На наш взгляд это подтверждает правильность предположения о сходстве механизмов жидкофазной и твердофазной экстракции. В то же время в проведенном исследовании степень извлечения катиона меди при твердофазной экстракции ниже, чем при жидкофазной экстракции. Это мы связываем с тем, что в случае твердо фазной экстракции степень извлечения должна зависеть от площади «работающей» поверхности, которая в случае дисперсных систем зависит не только от количества сорбента, но и от степени его дисперсности. Проведенный эксперимент это подтвердил: степень извлечения изменялась в следующем порядке: 47%, 52%, 61%, 73%.

Разработка методик практического применения твердофазной экстракции не входила в задачи настоящего исследования, но достаточно перспективными нам видятся такие варианты, как: устранение мешающих катионов, их осаждением реагентом из соответствующей среды, твердофазная экстракция нужного катиона с последующей реэкстракцией и определением.

ВЫВОДЫ

- Избирательное извлечение катионов металлов из водной среды может производиться комплексообразователями без использования органических растворителей, методом твердофазной экстракции.
- Условия экстракции такие же как и при жидкофазной, что подтверждает предположение о едином механизме комплексообразования в случае жидкофазной и твердофазной экстракций.
- Степень извлечения катионов при твердофазной экстракции зависит от степени дисперсности реагента.

Библиографический список

1. Дутов А.А., Никитин Д.А., Ринчинов З.Ц., Терешков П.П., Цидендамбаев П.П., Федотова А.А. ВЭЖХ определение неоптерина в биологических жидкостях для клинических целей // Ж.физической химии, 2007. т.81. № 3. с.499-501.

2. Летунов В.И., Бочарников Ф.Н., Крюков А.В., Тхор Т.Г. Фенил-2-метоксифенил-4-антипирилметан: синтез , изучение комплексообразовантя // Уч.зап. ЗИП СибУПК, 2003. вып.4. С.326.

3. Летунов В.И., Солдатова Н.П. Совместная конденсация 2-аминопиридина, ароматических альдегидов и кетонов // Химия гетероцикл. соед. 1987. №8. С.1077-1081.

4. Летунов В.И., Бочарников Ф.Н., Лозовская А.С. Фенилариламино-4-антипирилметаны как аналитические реагенты // Уч. Записки Забайкальского Гуманитарно-Педагогического университета, Серия «Естественные науки», 2011. №1 (36). с.146-151.

5. Шарло Г.. Методы аналитической химии. Ч.2.Количественный анализ неорганических соединений // М., Изд. "химия" 1969 г., 1206 с.

УДК 537

Марков О. И.
Орловский государственный
университет им. Тургенева
г. Орел, Россия

ЭФФЕКТ ШУБНИКОВА-де ГААЗА В СПЛАВАХ Bi-Sb-Te-Gd и Bi-Sb-Sn-Gd

Методом Шубникова-де Гааза проведено исследование зонной структуры сплавов Bi-Sb-Gd вблизи края зоны

проводимости, что необходимо для осуществления расчетов кинетических коэффициентов. Качество осцилляций и сравнение полученных численных результатов с данными других исследований показывает, что добавки Gd не оказывают сильного влияния на зонную структуру сплавов $Bi_{88}Sb_{12}$.

Ключевые слова: *Осцилляции Шубникова-де Гааза, кинетические коэффициенты, зонная структура.*

Для выполнения расчетов кинетических коэффициентов Bi-Sb-Gd необходимо было провести тщательное исследование зонной структуры сплавов вблизи края зоны проводимости. Методом исследования был выбран эффект Шубникова-де Гааза. Квантовые осцилляции Шубникова-де Газа наблюдались на всех образцах сплавов Bi-Sb-Gd, выращенных в тонких трубочках. Образцы монокристаллов сплавов Bi-Sb-Gd, полученных в контейнерах и толстых трубках, осциллировали значительно хуже. Шубниковские осцилляции магнетосопротивления записывались при вращении магнитного поля *H* в бинарно - биссекторной ($\vec{H} \perp C_3$) и биссекторно - тригональной ($\vec{H} \perp C_2$) плоскостях, что позволяет восстановить топологию электронной и дырочных поверхностей в точке L , а также дырочной поверхности в T-точке зоны Бриллюэна. Величина малых сечений поверхности Ферми находилась из соотношения:

$$S = \frac{eh}{c} \Delta^{-1} \qquad (1)$$

где Δ^{-1} - частота шубниковских осцилляций в обратном магнитном поле. Это соотношение справедливо только при $E_{FL} = const$ и не может быть использовано для прямого расчета максимального сечения ($\vec{H} \perp C_2$) дырочной и, особенно, электронной поверхности Ферми в точке L. При $\vec{H} \perp C_2$ в начальной области магнитных полей наблюдаются

осцилляции от двух, совпадающих по величине и близких к минимальному сечению s_b двух эквивалентных эллипсоидов, а в сильных полях – осцилляции от максимального сечения s_a третьего эллипсоида в точке L. Площадь минимального сечения электронной и дырочной поверхностей в точке L, согласно модели Макклюра равна:

$$S_{min} = \frac{\pi}{Q_{xx}Q_{zz}}\left(E^2 - \frac{E_g^2}{4}\right) \quad . \qquad (2)$$

Малое сечение, близкое к минимальному, рассчитывается по формуле:

$$S_b = \frac{2}{\sqrt{3}}S_{min} = \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{\pi}{Q_{xx}Q_{zz}}\left(E_F^2 - \frac{E_g^2}{4}\right) \quad . \qquad (3)$$

Циклотронная масса, отвечающая данному сечению, равна:

$$m_b^* = \frac{1}{2\pi}\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{1}{Q_{xx}Q_{zz}}E_F \quad . \qquad (4)$$

В том случае, если величина магнитного поля, достигаемого в эксперименте, достаточна для выхода всех квантовых уровней Ландау, то все наблюдавшиеся максимумы можно просто пронумеровать. Если же магнитное поле недостаточно велико для достижения ультраквантового предела, то использовалась простая графическая методика [1]. Осцилляции от s_a у исследуемых сплавов $Bi_{88}Sb_{12}Gd_x$ регистрируются в полях, сравнимых с полем квантового предела для малых сечений s_b.

Зависимость E_{FL} от магнитного поля H в последнем случае приводит к частотной модуляции высокочастотных осцилляций от s_a, особенно сильной для сплавов n-типа, где полностью отсутствует стабилизация уровня Ферми E_F за

счет тяжелых дырок в точке T. Интерпретация результатов измерений угловых зависимостей экстремальных сечений поверхности Ферми легко осуществлялась в рамках трехэллипсоидальной модели. Существенных отличий поверхности Ферми от эллипсоидальной обнаружено не было. Из таблицы 1 видно, что в направлении большой полуоси эллипсоида в точке L –дырки имеют меньшую массу, чем L-электроны. Заметен также рост циклотронных масс с ростом энергии Ферми, что указывает на непараболичность электронного и дырочного законов дисперсии в точке L.

«Истинная» частота Δ_a^{-1} (H→0), из которой определяется максимальное сечение $s_a = \frac{eh}{c}\Delta_a^{-1}$ (H→0), находилась расчетным путем. Точность таких расчетов сильно зависит от числа осцилляционных пиков, зарегистрированных в эксперименте. Для получения максимально возможного числа осцилляций записывались полевые зависимости $\rho(H)$, $\partial\rho(H)/\partial H$ и $\partial^2\rho(H)/\partial H^2$. Расчеты движения уровня Ферми в магнитном поле и полевых зависимостей квантовых номеров осцилляций при различных ориентациях вектора напряженности магнитного поля H относительно кристаллографических осей выполнялись на базе полуэмпирического дисперсионного соотношения Смита, Барафа и Роуэлла [2].

$$E = \frac{1}{2}\sqrt{E_{gL}^2 + 4E_{gL}\left[\hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2} + \frac{s}{2}\gamma\right) + \frac{p_\parallel^2}{2m_\parallel^*}\right]} \qquad (5)$$

где $\omega_c = \frac{eH}{m_c^* c}$ - циклотронная частота, соответствующая дну зоны, $m_\parallel^*$ - транспортная масса на дне зоны в направлении $\vec{H}$, $p_\parallel$- квазиимпульс в направлении $\vec{H}$, $s = \pm 1$-спиновое квантовое число, $\gamma = m_c^*/m_s^*$ - отношение циклотронной массы к спиновой, m_c^* и m_s^*- циклотронная и спиновая массы на дне зоны соответственно.

При γ=1 приведенное соотношение (5) соответствует простой двухзонной модели. При расчете $E_F(H)$ было

использовано условие постоянства концентрации носителей, которое для сплавов n и p-типа имеет вид соответственно:

$$\sum_{i=1}^{3} n_i(E_{FL}) = const \quad , \qquad (6)$$

$$p_T(E_{FL} + \Delta) + \sum_{i=1}^{3} p_i(E_{FL}) = const \quad , \qquad (7)$$

где n_i и p_i - концентрации электронов и дырок в i-том эллипсоиде в L точке, p_T - концентрация тяжелых дырок в точке T.

Интерпретация результатов измерений осуществлялась в рамках законов дисперсии Лэкса [3] и Макклюра [4]. Результаты расчетов по этим моделям сведены в таблицу 1. Экспериментальное исследование осцилляционного эффекта Шубникова-де Газа позволяет найти основные параметры, описывающие энергетический спектр и свойства носителей тока: энергию Ферми, величину циклотронной массы и время релаксации. Энергия Ферми определялась в нулевом магнитном поле с помощью соотношения:

$$E_{FL}(0) = \frac{e\hbar}{m_{cb}c}\Delta_b^{-1} - \frac{E_{gL}}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_{gL}}{2}\right)^2 + \left(\frac{e\hbar}{m_{cb}c}\Delta_b^{-1}\right)^2} \qquad (8)$$

где $E_{gL} = 17.5$м7. согласно работе [5]. Энергия Ферми E_F^* рассчитана согласно модели Лэкса [3]. Состав сплава указан тот, который был при закладке компонентов.

Таблица 1.

Состав	E_F [мэВ]	Δ_b^{-1} [кэ]	$m_{cb}[m_0]$	Δ_a^{-1} [кэ]	$m_{ca}[m_0]$	N [$см^{-3}$]	E_F^* [мэВ]
$Bi_{88}Sb_{12}Te_{0.001}Gd_{0.01}$	21.2	5.07	0.0066	49.4	0.065	$0.83\cdot10^{17}$	12.5
$Bi_{88}Sb_{12}Te_{0.003}Gd_{0.01}$	32.1	12.9	0.0101	195	0.125	$0.33\cdot10^{18}$	23.5
$Bi_{88}Sb_{12}Te_{0.005}Gd_{0.01}$	-	-	0.0116	-	0.138	-	28.2
$Bi_{88}Sb_{12}Sn_{0.005}Gd_{0.01}$	30.5	11.7	0.0096	176	0.134	$0.28\cdot10^{18}$	21.9

В сплавах висмут-сурьма экспериментально были определены циклотронные массы электронов и дырок из температурной зависимости амплитуды шубниковских осцилляций при $\vec{H} || C_2$. В предположении, что в интервале температур от T/2 остается постоянной температура Дингла [6]

$$T_D = \pi\hbar/4\tau 4 \quad . \qquad (9)$$

Циклотронная масса на уровне Ферми вычисляется по формуле [6]

$$m_c^* = \frac{e\hbar H_n}{4\pi^2 ckT} \operatorname{Arch} \frac{A(T/2, H_n)}{A(T, H_n)} \quad , \qquad (10)$$

где $A(T,H_n)$ и $A(T/2,H_n)$ - амплитуды осцилляций при температурах 4,2К и 2,1К. Температура Дингла определялась логарифмированием отношения амплитуд осцилляций $A(T,H_n)$ и $A(T,H_{n+1})$ при двух последовательных значениях магнитного поля H_n и H_{n+1}:

$$\frac{A(T,H_n)}{A(T,H_{n+1})} = \sqrt{\frac{H_{n+1}}{H_n}} \frac{\operatorname{Sh}\left(\frac{2\pi^2 m^* ckT}{e\hbar H_{n+1}}\right)}{\operatorname{Sh}\left(\frac{2\pi^2 m^* ckT}{e\hbar H_n}\right)} \exp\left[\frac{2\pi^2 m^* ckT}{e\hbar}\left(\frac{1}{H_{n+1}} - \frac{1}{H_n}\right)\right] \quad . \qquad (11)$$

Используя формулу (11), можно по величине T_D вычислить время релаксации носителей $\tau = 2 \cdot 10^{-12} c$. Следует отметить, что вычисляемая здесь величина τ отличается от времени релаксации, входящего в формулу для подвижности носителей:

$$u = \frac{e\tau_0}{m^*} \quad . \qquad (12)$$

На основании грубых оценок эти времена связаны соотношением [6]:

$$\tau_0 \approx \left(\frac{E_F}{\hbar}\right)^{1/2} \tau^{3/2} \qquad (13)$$

в результате получается $\tau_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-11}$ с.

Качество осцилляций и сравнение полученных численных результатов с данными [1,7,8] показывает, что добавки Gd не оказывают сильного влияния на зонную структуру сплавов $Bi_{88}Sb_{12}$ и в дальнейшем для проведения расчетов кинетических коэффициентов можно успешно использовать полученные данные для этих сплавов [9].

Библиографический список

1.Миронова Г.А. Исследование закона дисперсии носителей тока у полупроводниковых сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ (0,08<*x*<0,12): Автореф. дисс. …канд. физ. мат. наук. М.: МГУ. 1979. 23с.

2.Smith G.E., Baraff G.A., Rowell J.M. Phys.Rev.A, 1968. Vol.4. P.1118-1124.

3. Lax B. Rev. of Mod. Phys, 1958. Vol. 30. № 1. P.122-154.

4.McClure J.W., Choi K.N. Sol. State. Comm. 1977. Vol.21. P.1015-1018.

5.Лифшиц Т.М., Ормонт А.Б., Чиркова Е.Г., Шульман А.Я ЖЭТФ. 1977. Том 72. №3. С.1130-1139.

6.Брандт Н.Б., Чудинов С.М. Электронная структура металлов. М., Изд. МГУ. 1973. 332с.

7.Миронова Г.А., Судакова М.В., Пономарев Я.Г. ЖЭТФ. 1980. Том 78. №5. С.1832-1851.

8.Миронова Г.А., Судакова М.В., Пономарев Я.Г. ФТТ. 1980. Том 22. №12. С.3628-3634.

9.Марков О.И. Влияние примесей редкоземельных элементов и распределения компонентов на кинетические свойства и термоэлектрическую эффективность сплавов висмут-сурьма. Дисс. док-ра. физ. мат. наук. Курск. ЮЗГУ. 2011. 361 с.

УДК 539

Степанов Н. П.
Забайкальский институт
предпринимательства
Сибирского университета
потребительской кооперации,
Наливкин В. Ю.
Забайкальский государственный
университет
г. Чита, Россия

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ, ТЕРМОЭДС И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ Bi_2Te_3 В ОБЛАСТИ СОБСТВЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Анализируется поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов Bi_2Te_3 в области собственной проводимости на основе сопоставления экспериментальных данных о температурных зависимостях электропроводности и термоэдс. Оценивается вклад легких носителей заряда.

Ключевые слова: *Магнитная восприимчивость, собственная проводимость, температурные зависимости электропроводности и термоэдс.*

Одним из базовых элементов p-ветви для термоэлектрических приборов является теллурид висмута. Не смотря на столь широкий спектр исследования его физических свойств, до сих пор остаются невыясненными причины поведения магнитной восприимчивости Bi_2Te_3 в области собственной проводимости. Особенно важным является анализ поведения восприимчивости в области перехода носителей заряда от вырожденного состояния в невырожденное.

За основу анализа были взяты экспериментальные работы [1] и [2]. В первой работе представлены данные температурного поведения магнитной восприимчивости образцов Bi_2Te_3 с различной степенью легирования в области температур от 80 до 600 К. Во второй работе представлены данные температурного поведения электропроводности этих же образцов. Образцы R_5 и R_8 имеют концентрации дырок $3.1 \cdot 10^{19}$ и $0.7 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$.

В области собственной проводимости связь термоэдс и приведенного химического потенциала описывается выражением:

$$\frac{k_0}{e}\alpha = \varsigma^* + const \qquad (1)$$

В этой же области температур магнитная восприимчивость будет иметь вид:

$$\ln\chi - \frac{1}{2}\ln T = \varsigma^* + const \qquad (2)$$

На основании выражений (1) и (2) можно составить тождество:

$$\ln\chi - \frac{1}{2}\ln T = \frac{k_0}{e}\alpha + const\,. \qquad (3)$$

Из приведенных оценок в координатах $\ln\chi - \frac{1}{2}\ln T$ от α должна прослеживаться линейная зависимость, что косвенно будет подтверждать присутствие невырожденных носителей заряда. Рассмотрим графики экспериментальной зависимости $\ln\chi - \frac{1}{2}\ln T$ от α, приведенные на рис.1.

Резкое отклонение от линейности для образца R_8 наблюдаемое на рис.1 в области термоэдс ниже 100 мкВ/К, возможно, связано с усилением влияния второй группы

носителей заряда. Как известно при термической генерации возникает два сорта носителей заряда: электроны и дырки.

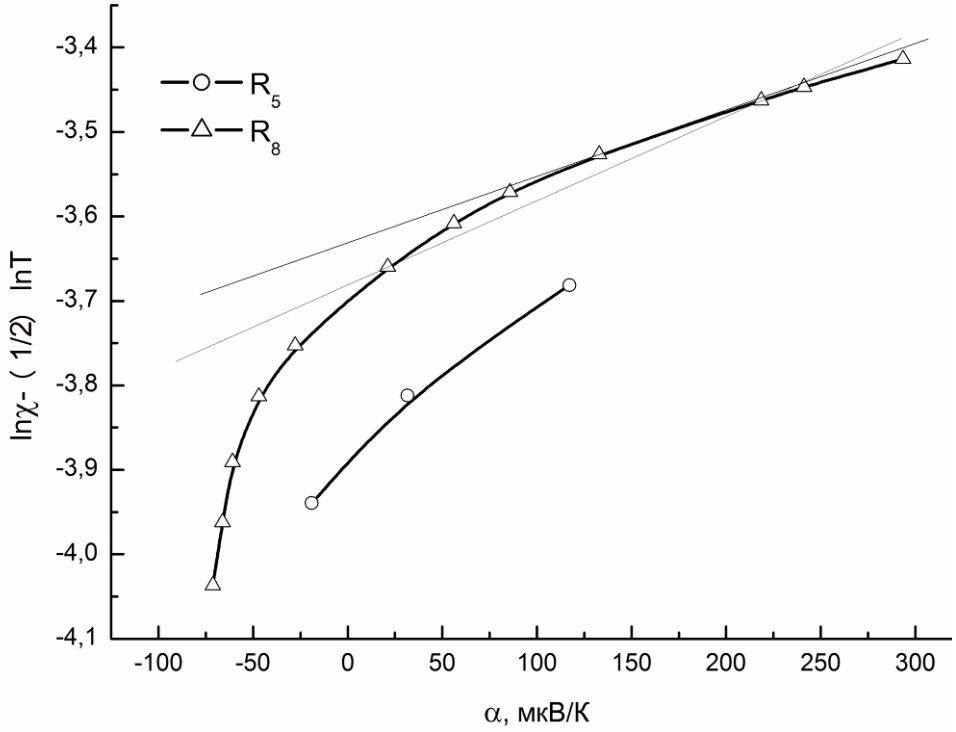

Рис.1. Экспериментальные зависимости $\ln\chi - \frac{1}{2}\ln T$ от α монокристаллов Bi_2Te_3 R_5 ($3.1\cdot10^{19}$ см$^{-3}$), R_8 ($0.7\cdot10^{19}$ см$^{-3}$).

Необходимо отметить, что разные группы носителей заряда оказывают различный магнитный отклик, т.е. если в полупроводнике имеются электроны и дырки с различными эффективными массами и различными степенями вырождения, то суммарный магнитный отклик будет иметь сложную зависимость. Если в координатах $\ln\chi - \frac{1}{2}\ln T$ от α имеется зависимость близкая к прямой, то поведение магнитной восприимчивости можно описывать в однозоновом приближении, используя подходы Паули и Ландау-Пайерлса. В случае отклонения от линейности зависимости $\ln\chi - \frac{1}{2}\ln T$ от α поведение магнитной восприимчивости необходимо описывать с учетом введения

эффективного g-фактора в выражения Паули и Ландау-Пайерлса. Таким образом, если в координатах $\ln\chi - \frac{1}{2}\ln T$ от α будет наблюдаться излом прямолинейной зависимости, то это будет указывать на изменение соотношения вкладов тяжелых и легких дырок.

С другой стороны, в области собственной проводимости за поведение магнитной восприимчивости и электропроводности ответственны в большей степени электроны проводимости. Тогда магнитная восприимчивость невырожденных электронов в параболическом приближении для изотропного кристалла имеет вид:

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{k_0} \cdot \frac{n}{T}\left(1 - \frac{1}{3}\left(\frac{m_0}{m^*}\right)^2\right). \tag{4}$$

Рост электропроводности за счет электронной компоненты можно записать:

$$\sigma = ne\mu. \tag{5}$$

Считая, что электропроводность определяется только ростом концентрации и постоянством подвижности, а магнитная восприимчивость имеет постоянство эффективных масс то из экспериментальных данных восприимчивости и электропроводности можно получить зависимость восприимчивости от электропроводности. Перепишем (5) в виде:

$$\frac{\sigma}{T} = \frac{n}{T} \cdot e\mu \tag{6}$$

Тогда выражение (4) с учетом (6) примет вид:

$$\chi = \left(\frac{\mu_B^2}{k_0} \cdot e\mu\right) \cdot \frac{\sigma}{T} \cdot \left(1 - \frac{1}{3}\left(\frac{m_0}{m^*}\right)^2\right) \tag{7}$$

Физические величины выражения (7), которые определяются непосредственно из эксперимента, перенесем в левую часть получим:

$$\chi \cdot \frac{T}{\sigma} = \left(\frac{\mu_B^2}{k_0} \cdot e\mu \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m^*} \right)^2 \right) \tag{8}$$

Если в выражении (8) эффективная масса и подвижность не изменяются от температуры, то получим:

$$\chi \cdot \frac{T}{\sigma} = const \tag{9}$$

Выполним проверку условия (9) на примере экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости и электропроводности образцов R_5 и R_8. Как видно из рис.2, наблюдается прямая зависимость $\chi \cdot \frac{T}{\sigma} = f(T)$. Наиболее вероятно, что эта зависимость обусловлена функцией $\mu \sim T^{-1}$.

Если считать, что во всем температурном интервале (от 80 до 600К) $\mu \sim T^{-1}$, то в силу выражения (4) и экспериментальной зависимости $\sigma \sim T^{-(1.94 \div 2.12)}$ видно, что примерно 50% хода электропроводности обусловлено вкладом невырожденных электронов в области «металлического» хода. Следовательно, зависимость $\mu(T)$ имеет также дополнительный вклад другой группы носителей заряда. Таким образом, при описании магнитной восприимчивости Bi_2Te_3 с учетом данных электропроводности в области собственной проводимости можно лишь качественно оценить вклад легких носителей заряда.

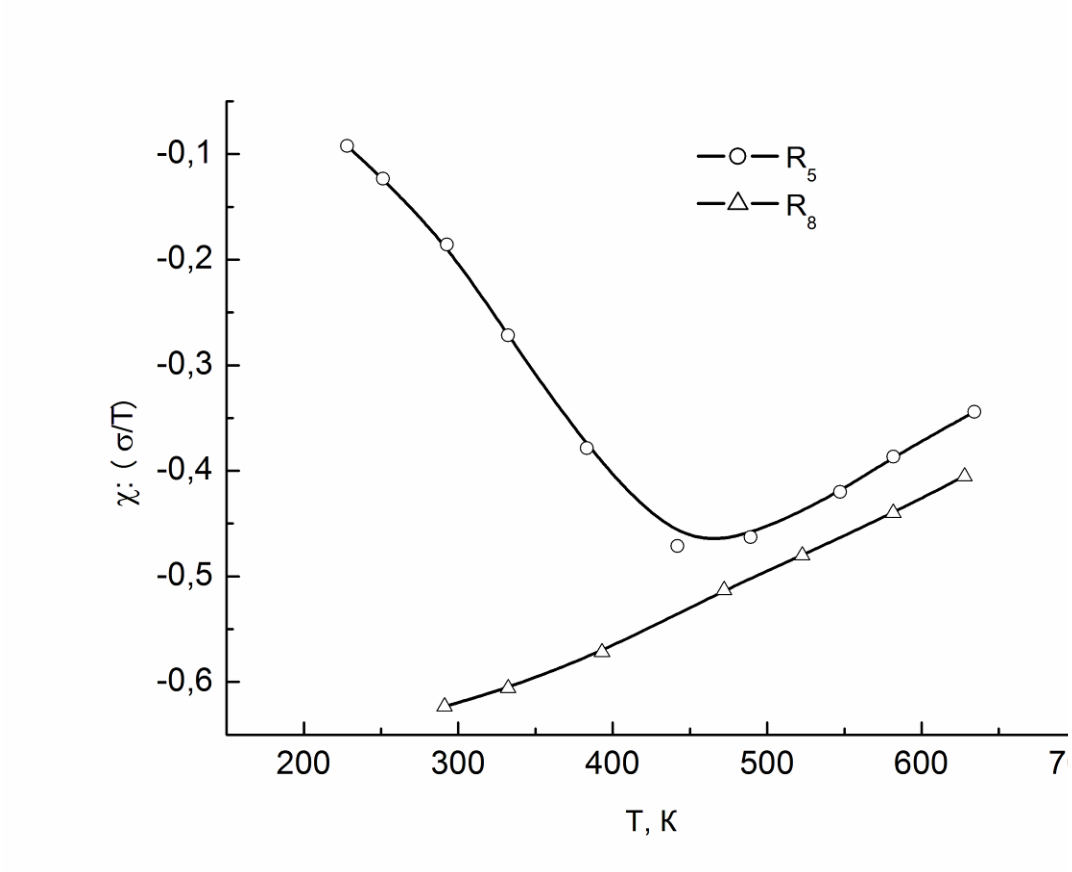

Рис.2. Экспериментальная зависимость $\chi \cdot \frac{T}{\sigma}$ от температуры монокристаллов Bi_2Te_3 с различной концентрацией дырок.

Библиографический список

1. R. Mansfield The magnetic susceptibility of bismuth telluride. Proc. Phys. Soc., 1960, №74, стр. 599-603.

2. R. Mansfield, W. Williams The Electrical Properties of Bismuth Telluride. Proc. Phys. Soc., 1958, V. 72, № 14, стр. 733-741.

3. Самойлович А.Г., Коренблит Л.Л. Вырождение электронного газа. УФН, 1955, том LVII, № 4, стр. 578-630.

УДК 535

Немов С. А.
Забайкальский государственный университет
г. Чита, Россия,
Аллаххах А. А.
Санкт-Петербургский государственный университет
г. Санкт-Петербург, Россия

ОСОБЕННОСТИ ЭФФЕКТА ХОЛЛА В КРИСТАЛЛАХ $A_2^V B_3^{VI}$ Р-ТИПА

Осуществлен анализ температурной зависимости коэффициента Холла в кристаллах $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$ с концентрацией дырок p ≈ *$8.2 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$. Показано, что валентная зона твёрдого раствора имеет сложное строение и необходимо учитывать вклад в явления переноса лёгких и тяжёлых дырок.*

***Ключевые слова**: Эффект Холла, свободные носители заряда, валентная зона, явления переноса.*

В физике полупроводников и металлов для определения концентрации носителей тока традиционно используется данные по эффекту Холла. Коэффициент Холла R входит в выражение для холловского электрического поля E_y:

$$E_y = Rj_xH_z, \quad (1)$$

где: j_x – плотность электрического тока, текущего вдоль оси OX,

H_z – напряженность магнитного поля, ориентированного вдоль оси OZ системы координат кристалла.

По условиям измерения различают коэффициенты Холла в классически сильном магнитном полеR_∞ при условии:

$$\frac{uH}{c} \gg 1, \qquad (2)$$

где: u – подвижность носителей,

c – скорость света,

H – напряженность магнитного поля и в слабом магнитном поле R_0.

Величина R_∞ определяется концентрацией носителей тока (электронов n или дырок p):

$$R_\infty = \pm\frac{1}{enc}, \qquad (3)$$

где e – модуль заряда электрона, причём R > 0 в случае дырочной проводимости и R < 0 для электронной проводимости.

Легирование полупроводников и повышение температуры T от гелиевой (4.2 K) до комнатной температуры приводит к уменьшению подвижности электронов и невозможности выполнения условия сильного магнитного поля. В этом случае на эксперименте измеряется коэффициент Холла R_0 в слабом магнитном поле при условии:

$$\frac{uH}{c} \ll 1. \qquad (4)$$

Его величина зависит не только от концентрации носителей тока, но и от деталей зонной структуры и механизмов рассеяния. Эти факторы описываются введением множителей в выражение для коэффициента Холла:

$$R_0 = R_\infty A_\tau A_m, \qquad (5)$$

в котором: A_τ и A_m – холл-факторы, зависящие от энергетической зависимости времени релаксации τ(ε) и тензора эффективной массы носителей тока m^*

соответственно. В случае изотропной эффективной массы $A_m = 1$.

В общем случае:

$$A_\tau = \frac{<\tau^2>}{<\tau>^2}, \qquad (6)$$

где: угловые скобки <…> – означают обычное усреднение физических величин с функцией распределения Ферми [1]. В случае сильного вырождения электронного газа параметр:

$$\mu^* = {}^{\mu}/_{k_0 T} \gg 1, \qquad (7)$$

где: μ – химический потенциал

k_0 – постоянная Больцмана.

Для наиболее распространенных механизмов рассеяния, характеризующихся степенной зависимостью времени релаксации τ от энергии носителей тока ε, параметр A_τ в приближении Зоммерфельда равен 1, т.е. $A_\tau=1$. В общем случае $A_\tau \geq 1$, а $A_m \leq 1$, а их произведения является множителем порядка единицы. Поэтому при экспериментальном определении области гомогенности полупроводниковых соединений $A_2^V B_3^{VI}$ полагают холл-фактор равным 1, т.е. считают $R_0 = R_\infty$, и из данных по эффекту Холла при комнатной температуре определяют концентрации электронов и дырок в кристаллах.

В некубических кристаллах появляются дополнительные сложности в связи с тем, что физические параметры становятся тензорными величинами. Кристаллы соединений $A_2^V B_3^{VI}$ имеют ромбоэдрическую симметрию и коэффициент Холла становится тензором II ранга с двумя независимым компонентам R_{123} и R_{132}, которые отличаются ориентацией магнитного поля (третий индекс в выражениях для коэффициентов Холла) относительно тригональной оси C_3 (вдоль которой направлена ось OZ). Они имеют различные значения холл-фактора A_m, которые обозначают f и f⍰.

Зонная структура Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 и твердых растворов на их основе вблизи основных экстремумов валентной зоны и зоны проводимости описывается шестиэллипсоидной моделью Драббла-Вольфа[2]. В этой модели холл-факторы f и $f_{\square}$ определяются отношениями эффективных масс и ориентаций главных осей эллипсоидов относительно осей кристалла [3].

Следует отметить, что в Bi_2Te_3 холл-факторы f и $f_{\square}$ отличаются почти в 2 раза, f ≈ 0.3 – 0.4 [3] и ошибка в определении концентрации дырок из коэффициента Холла может быть весьма существенной. Поэтому для её уменьшении в соединениях $A_2^V B_3^{VI}$ принято определять концентрацию носителей тока из большей компоненты тензора Холла с большими холл-факторами.

Картина наблюдаемых явлений переноса в кристаллах $A_2^V B_3^{VI}$ с дырочной проводимостью сложна и противоречива. Так результаты исследований квантовых осцилляции однозначно указывают на сложную структуру валентной зоны и участие в явлениях переноса нескольких сортов носителей тока. Температурные зависимости кинетических коэффициентов за исключением R(T) в интервале температур 77-400 К качественно соответствуют однозонной модели с одним сортом дырок. Однако эта модель не объясняет значительный (в 1,5 — 2 раза) рост коэффициента Холла. Такой аномально сильный рост коэффициента Холла в p-Sb_2Te_3, как отмечают авторы [4], невозможно объяснить изменением степени вырождения носителей заряда и механизмов рассеяния с температурой.

Создать единую непротиворечивую интерпретацию как низкотемпературных, так высокотемпературных данных для кристаллов $A_2^V B_3^{VI}$ удаётся, если предположить сложное строение валентной зоны и наличие межзонного рассеяния дырок, также влияющее на холл-фактор A_τ и его температурную зависимость. При учёте сложного строения валентной зоны, наблюдаемый рост коэффициент Холла с температурой обусловлен перераспределением дырок между

основным и дополнительным экстремумамивалентной зоны. Подобный эффект наблюдается в кристаллах твёрдых растворов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$.

В двухзонной модели может иметь место межзонное рассеяние дырок. В этом случае время релаксации сильно изменяется в области энергии вблизи вершины дополнительного экстремума при $\mu \approx \Delta E_V$, где ΔE_V – энергетический зазор между основными и дополнительными экстремумами валентной зоны. В этом случаенельзя пользоваться приближением Зоммерфельда. Численный расчёт холл-фактора через интегралы показывает, что A_τ может значительно (в 2-3 раза) отличаться от 1при наличии лоренцовской особенности в энергетической зависимости времени релаксации вблизи уровня Ферми [6].

В твёрдых растворах $Sb_2Te_{2,9}Se_{0,1}$ при температуре до 250 К коэффициент Холла не изменяется $R \approx const(T)$, $\mu<\Delta E_V$ и можно считать A_τ в приближении Зоммерфельда и не учитывать вклад тяжёлой зоны в явления переноса. При комнатной температуре межзонное рассеяние ещё слабо и отношение холл-факторов A_1/A_2 носителей в основном и дополнительном экстремумах близко к единице. Таким образом, для всех кристаллов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ вплоть до комнатной температуры вкладом межзонного рассеяния можно пренебречь и отношение A_1/A_2 считать равным единице. С ростом температуры тепловое размытие фермиевской функции распределения увеличивается, растёт вклад тяжёлых дырок в эффект Холла и межзонного рассеяния в общую картину рассеяния дырок. Отношение холл-факторов увеличивается, достигая значения $A_1/A_2 \approx 1,2$ при $T = 400$ К.

Таким образом, анализ температурной зависимостикоэффициента Холла в кристаллах Sb2Te2.9Se0.1 с холловской концентрацией дырок $p \approx 8.2 \cdot 10^{19}$см$^{-3}$показал, что валентная зона твёрдогораствора имеет сложное строение и необходимо учитывать вклад в явления переноса лёгких и тяжёлых дырок.

Библиографический список

1. Стильбанс, Л.С. Физика полупроводников / М.: «Советское радио». – 1967. -452с.
2. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. М., Наука, 1972, 320с.
3. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. – М.: Наука. -1985. -320 с.
4. Андреев А.А., Смирнов И.А., Кутасов В.А. // ФТТ. – 1968. –Т.10, №6. – С. 1782-1787.
5. Коломоец Н.В. // ФТТ. – 1966. –Т. 8, вып. 4. –С. 997-1003.
6. Немов С.А. Физика конденсированного состояния: явления переноса в полупроводниках с резонансным рассеянием носителей тока: учебное пособие / Немов С.А., Равич. Ю.И. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. - 2011. -86 с.

УДК 539

Свешников И. В.
Забайкальский государственный университет
г. Чита, Россия

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНИСЦЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НЕАКТИВИРОВАННЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В результате экспериментального исследования влияния сильного электрического поля на внутрицентровые процессы в активированных двухвалентным европием кристаллофосфорах выявлено, что сильные и сверхсильные электри-

ческие поля не нарушают изотропию центров свечения Eu^{++}

Среди работ по ЭЛ ЩГК вопросу изучения поляризационных характеристик нам известна лишь одна [1], хотя исследование поляризации может дать информацию, в том числе и о структуре центров свечения. Подробное изучение этого вопроса может дать новую информацию не только о структуре центров свечения, но и о механизмах возбуждения свечения этих центров. Из простейшей классической теории излучения, основанной на представлении об элементарных излучателях-диполях, следует существование линейной поляризации света, излучаемого в элементарном акте. Как известно [2], кубические кристаллы обладают изотропными оптическими свойствами. Это обусловлено тем, что распределение анизотропных центров, ориентированных вдоль осей симметрии С4, С3, С2 порядков, вдоль различных осей симметрии определенного порядка является равномерным, т.е. анизотропия центров люминесценции в этих кристаллах является скрытой. Лишь при некоторых анизотропных воздействиях (линейно поляризованный свет, однородные электрические и магнитные поля) анизотропия этих центров может проявляться.

Как отмечалось, в частности, в работе [3], появляющееся при сверхнизких температурах (область гелиевых температур) свечение автолокализованных экситонов является поляризованным. Поэтому изучение поляризационных характеристик ЭЛ при сверхнизких температурах даст новую информацию о возможном вкладе в процесс ЭЛ экситонного механизма передачи энергии.

В литературе по фотолюминесценции имеются работы по изучению поляризационных характеристик свечения в ЩГК. Среди работ по изучению Eu^{+} – центров в ЩГК исследование поляризационных характеристик проводилось, в частности, в работе [4]. Поляризационные характеристики свечения изучались при 100 и 300 К. авторами установлено,

что свечение с λ=480 нм поляризовано на 10-14%, при этом степень поляризации мало менялась при повышении температуры от 100 до 300 К. Поляризацию свечения центров двухвалентного Eu^{++} (λ=428 нм) авторам не удалось наблюдать даже при 100 К. Это еще раз подтверждает, что полосы свечения 428 и 480 нм обусловлены различными активаторными центрами (Eu^{+} и Eu^{++} соответственно). Для полосы свечения 480 нм авторами [3] были измерены азимутальные зависимости степени поляризации. Сравнение азимутальных зависимостей степени поляризации с теоретическими расчетами Феофилова [4] свидетельствует, что элементарные излучатели, соответствующие полосе 480 нм, ориентированы вдоль осей С4 кристалла, т.е. по направлению катион-анион. К сожалению, в связи с небольшой степенью поляризации однозначно установить природу излучателя (линейный или круговой) авторам не удалось.

В наших работах по изучению поляризационных характеристик ЭЛ излучения измерялись азимутальные зависимости степени поляризации [1].

Для изучения поляризационных характеристик ЭЛ была использована установка для измерения волн яркости при ЭЛ ЩГК, описанная ранее в работе [5], в которой непосредственно перед фотоумножителем помещался вращающийся барабан с поляризационным стеклом. На барабане имелись деления, соответствующие углу поворота поляроида – от 0° до 360ºС. С помощью фотоумножителя, таким образом, регистрировалась интенсивность прошедшего через поляризатор излучения при различной ориентации плоскости поляризации поляризатора. Также была предусмотрена возможность измерения интенсивности ЭЛ излучения в скрещенных николях (с использованием второго поляризационного стекла).

Использовались комнатные температуры, поскольку, согласно работе [3], от температуры степень поляризации не

зависит. ЭЛ возбуждалась импульсами сильного электрического поля напряженностью до 10^5 В/м.

Однако ни одним из способов отметить поляризацию ЭЛ излучения не удалось при наблюдении вдоль направлений [110], [111], [101]. Следовательно, сильные и сверхсильные электрические поля не нарушают изотропию центров свечения Eu^{++} , т.е. полученные нами данные совпадают с результатами по поляризации излучения при фотолюминесценции.

Библиографический список

1.Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. – Иркустк, 1977. – 208 с.

2.Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. – Рига: Зинатне, 1979. – 251 с.

3.Варенко Г.Д., Авдонин В.П., Зазубович С.Г., Плаченов Б.Т. Центры одновалентного европия в KI//Оптика и спектроскопия. – 1970. – т. 2. – С.286-288.

УДК 548

Степанов Н.П.
Забайкальский институт
предпринимательства
Сибирского университета
потребительской кооперации
г. Чита, Россия,
Крысанов И.А.
Забайкальский государственный
университет
г. Чита, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Bi_2Te_3-Sb_2Te_3

Исследованы спектры отражения кристаллов теллуридов висмута и сурьмы в диапазоне от 420 до 560 нм при T = 290 K и T = 310 K. Рассматривается природа максимума отражения, наблюдающегося на длине волны 460 нм.

Ключевые слова: *Спектры отражения, полупроводниковые материалы, механизмы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.*

В спектрах отражения кристаллов твердых растворов теллурида висмута и сурьмы наблюдается особенность в виде максимума на длине волны 460 нм. В данной работе представлены результаты исследования спектров коэффициента отражения двух кристаллов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 , полученные в диапазоне от 420 до 560 нм при температуре

290 и 310 К. Спектры отражения регистрировались при помощи спектрофотометра СФ-46 в оптическую схему которого была вмонтирована приставка позволяющая фиксировать коэффициент отражения при угле падения 10 градусов. С целью проведения температурных исследований образцы помещались в криостат. Результаты исследований для двух образцов приведены на рис.1, на котором сплошными линиями показаны спектральные зависимости коэффициента отражения полученные при T = 290 К, а пунктирными при T = 310 К. Как видно из рис.1, увеличение температуры образцов на 120 градусов практически не сказывается на спектрах отражения во всем исследованном диапазоне длин волн, а, соответственно, и на величине коэффициента максимума отражения, отчетливо наблюдающегося на длине волны 460 нм.

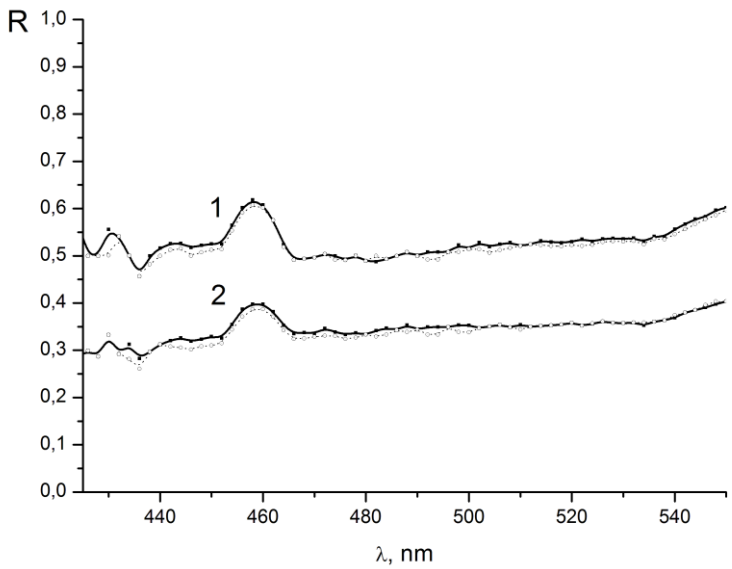

Рис.1. Спектральные зависимости коэффициента отражения кристалла Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3, содержащего 75 процентов Sb_2Te_3 - кривые 1, и кристалла Sb_2Te_3, содержащего 25 процентов Sb_2Te_3 - кривая 2, полученные при T = 293 К и T = 310 К.

Как отмечается в работе [1], при описании оптических свойств полупроводников в диапазоне энергий, превышающих величину запрещенной зоны, обычно рассматриваются три спектральные области. Первая начинается на частотах характерных для края фундаментального поглощения полупроводника, и заканчивается в области энергий 8 - 10 эВ, связанной с переходами из валентной зоны в зону проводимости. Обычно эти переходы очень сильно размыты по энергии, особенно при высоких температурах, и не дают отчетливо выраженных изменений величины коэффициента отражения.

Во второй спектральной области, которая простирается от 10 до 16 эВ, наблюдается быстрый спад отражения, напоминающий поведение некоторых металлов в ультрафиолетовой области спектра. Расчёт действительной и мнимой части функции диэлектрической проницаемости, а затем и спектральной зависимости функции энергетических потерь, из спектральных зависимостей коэффициента отражения, который осуществляется при помощи дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига, позволяет наблюдать в этой области ярко выраженный максимум энергетических потерь, величина которых характеризует интенсивность процессов диссипации энергии электромагнитного излучения в кристалле.

В германии этому максимуму соответствует энергия 16 эВ, в кремнии 17 эВ, в GaAs 15 эВ, в GaP 17 эВ. Сравнение функций потерь энергии, полученных из оптических измерений и из экспериментов по характеристическим потерям энергии электронов, проходящих через тонкие слои полупроводникового вещества, позволили наблюдать их хорошее соответствие, в частности для Ge и Si [1].

Известно, что максимум функции энергетических потерь энергии быстрых электронов интерпретируется как возбуждение в веществе плазменных колебаний. В данном случае, имеются в виду плазменные колебания валентных электронов. Плазменный резонанс свободных носителей

заряда в полупроводниках наблюдается при энергиях несколько меньших ширины запрещенной зоны, что обусловлено низкой плотностью этой плазмы.

Большая энергии плазменного резонанса валентных электронов, наблюдающаяся в висмуте и других полупроводниках, таких как кремний, германий, а также соединения A_3B_5 , обусловлена более высокими значениями концентрации валентных электронов, по сравнению с концентрацией свободных носителей заряда.

Плазменный резонанс валентных электронов наблюдается в висмуте при энергиях кванта электромагнитного излучения 6.6 эВ [2]. Именно при этом значении действительная часть функции диэлектрической проницаемости пересекает нулевую отметку. Известно, что именно равенство нулю действительной части функции диэлектрической проницаемости является условием возникновения продольных колебаний плотности электрического заряда подвижных носителей, относительно массивного, инертного и практически неподвижного ионного остова.

Как следует из выше изложенного, величина энергии плазменного резонанса валентных электронов в висмуте в два или даже в три раза меньше энергий плазменных колебаний в перечисленных полупроводниках, что может быть обусловлено высоким поляризационным фоном, который в полуметаллах и узкозонных полупроводниках обеспечивают свободные носители заряда.

В третьей области, расположенной по энергии выше 20 эВ, коэффициент отражения полупроводников вновь возрастает, обнаруживая существование некоторого взаимодействия электромагнитного излучения и полупроводникового материала. Считается, что наблюдаемая в этой области структура спектров связана с переходами между заполненными d – полосами, лежащими ниже валентной зоны, и состояниями зоны проводимости, которые практически свободны.

Как следует из вышесказанного, наблюдение особенности в поведении коэффициента отражения, а, соответственно, и всего комплекса оптических функций в диапазоне энергий 2 эВ в кристаллах твердых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3, может быть интерпретировано как возбуждение межзонных переходов или плазменных колебаний валентных электронов. Установить какое из этих двух явлений ответственно за наблюдаемую структуру спектра, можно в том случае, если известна спектральная зависимость диэлектрической проницаемости в достаточно широком диапазоне длин волн.

Из имеющейся информации можно предположить, что максимум отражения на длине волны 460 нм обусловлен межзонными переходами, однако этому противоречит достаточно резкое, локализованное в узком спектральном интервале увеличение величины коэффициента отражения, что не характерно для межзонных переходов.

Возбуждение плазменных колебаний валентных электронов также гипотетически возможно, поскольку в этих веществах, как и в висмуте, существует достаточно высокий поляризационный фон, обусловленный свободными носителями заряда, а большая масса молекулы Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 должна уменьшить плотность облака валентных электронов образующих ковалентные связи.

Известно, что квадрат плазменной частоты, определяющей значение энергии плазмона, пропорционален концентрации носителей заряда участвующих в формировании коллективного отклика. Для металлов, в предположении, что каждый атом дает только один электрон, получим плотную плазму свободных носителей заряда, с энергией плазмона превышающей величину в десятки эВ.

В ковалентных кристаллах, как отмечено в работе [3], правильнее учитывать все валентные электроны. Так, например, в кремнии и германии имеются четыре направленные тетраэдрические связывающие орбитали. Отметим также, что квадрат плазменной частоты обратно

пропорционален массе носителей заряда, в качестве которой, в случае расчета плазменной частоты валентных электронов, необходимо брать массу свободного электрона, в отличие от плазменной частоты свободных носителей заряда, где фигурирует эффективная масса носителей, находящихся в атомных силовых полях краев энергетических зон. Это увеличение массы в десятки раз также будет способствовать уменьшению энергии плазменных колебаний валентных электронов.

Таким образом, поведение валентных электронов оказывается аналогичным поведению свободных частиц. Физически эту ситуацию можно представить в рамках классической модели Лоренца, в которой каждый электрон упруго связан с узлом решетки.

Тогда рассматриваемая частотная область оказывается значительно больше собственных частот упруго связанного электрона, вследствие чего электроны ведут себя как не связанные, способные к формированию коллективного отклика, что и является отличительным признаком плазменного поведения. Изменение температуры кристалла на 120 К не может существенно изменить собственные частоты валентных электронов, и не сопоставимо с энергиями, характерными для наблюдаемой особенности в поведении коэффициента отражения, вследствие чего спектральные зависимости, представленные на рис.2, практически не зависят от температуры.

Библиографический список

1. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^{V}$) / Под. ред. Р. Уиллардсона, А. Бира. – М.: Мир, 1970. – 432 с.

2. Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. – М.: Мир, 1982. – 185 с.

УДК 534

Степанов Н.П.
Забайкальский институт
предпринимательства
Сибирского университета
потребительской кооперации
г. Чита, Россия,
Трубицына Е. Н.
Забайкальский институт
предпринимательства
Сибирского университета
потребительской кооперации
г. Чита, Россия

ПРИМЕНЕНИЕ СООТНОШЕНИЙ КРАМЕРСА – КРОНИГА ДЛЯ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ И РАСЧЕТА ОПТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Использование спектрофотометрии для экспертизы потребительских товаров требует расчета всего комплекса оптических функций. Общая теорема дисперсионных соотношений связывает компоненты спектроскопических функций интегральными соотношениями – формулами Крамерса – Кронига, что позволяет проводить анализ экспериментальных спектров отражения и расчет параметров, характеризующих исследуемый материал.

***Ключевые слова**: дисперсионные соотношения, оптические функции, функция диэлектрической проницаемости, соотношение Крамерса – Кронига.*

Интенсивность взаимодействия света с веществом определяется вкладом различных механизмов поляризации в функцию диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$. В

спектроскопии различают три пары функций: действительная ε_1 и мнимая ε_2 части функции диэлектрической проницаемости, показатель преломления n и коэффициент экстинкции k, коэффициент отражения R и фаза отраженной световой волны θ. Связь между компонентами каждой пары не имеет аналитического вида. Основываясь на линейности процесса поляризации, а также на инвариантности относительно временных сдвигов и условий причинности, удалось связть компоненты каждой пары интегральными соотношениями – формулами Крамерса – Кронига [1]:

$$n(\omega_0) = 1 + 2\pi^{-1} \int_0^\infty \frac{\omega k(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0}, \qquad (1)$$

$$k(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{n(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0}, \qquad (2)$$

$$\ln R^{0,5}(\omega_0) = 1 + 2\pi^{-1} \int_0^\infty \frac{\omega \theta(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0}, \qquad (3)$$

$$\theta(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R^{0,5}(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0}. \qquad (4)$$

В настоящее время применение дисперсионных соотношений широко используется в спетроскопии. Например, экспериментально определяется $|\hat{r}|^2 = R$, а $\theta(\omega)$ определяется по спектрам $R(\omega)$ из дисперсионных соотношений (4). Зная $R(\omega)$ и $\theta(\omega)$, можно восстановить частотные зависимости $\varepsilon_1, \varepsilon_2, n, k$, коэффициент поглощения μ и функцию энергетических потерь $\mathrm{Im}\,\varepsilon^{-1} = \varepsilon_2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{-1}$, поскольку для случая малого угла

падения света из вакуума на поверхность поглощающего твердого тела известны следующие формулы:

$$k = 2\sqrt{R}A^{-1}\sin\theta, \tag{5}$$

$$n = (1-R)A^{-1}, \tag{6}$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \tag{7}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \tag{8}$$

$$\mu = 4\pi\lambda^{-1}k, \tag{9}$$

$$\mathrm{Im}\varepsilon^{-1} = \varepsilon_2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{-1}, \tag{10}$$

где

$$A = 1 + R - 2R^{0,5}\cos\theta. \tag{11}$$

Практическая реализация расчета оптических функций из спектров коэффициента отражения начинается с приведения выражения (4) к виду удобному для численного интегрирования:

$$\theta(\lambda') = \frac{\lambda'}{\pi}\int_0^\infty \frac{\ln R(\lambda')}{\lambda'^2 - \lambda^2}d\lambda. \tag{12}$$

Так как

$$\theta(\lambda') = \int_0^\infty \frac{\ln R(\lambda')}{\lambda'^2 - \lambda^2}d\lambda = \ln R(\lambda)(-\int_0^\infty \frac{d\lambda}{\lambda^2 - \lambda'^2}) = \ln R(\lambda)(-\ln\left|\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda + \lambda'}\right|) =$$

$$= \ln R(\lambda)\ln\left|\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda + \lambda'}\right|^{-1} = \ln R(\lambda)\ln\left|\frac{\lambda + \lambda'}{\lambda - \lambda'}\right| \tag{13}$$

и в пределе $\lambda \to \infty$

$$\left|\frac{\lambda + \lambda'}{\lambda - \lambda'}\right| \to 1 \Rightarrow \ln\left|\frac{\lambda + \lambda'}{\lambda - \lambda'}\right| \to 0. \tag{14}$$

Таким образом,

$$\int_0^\infty \frac{\ln R(\lambda')}{\lambda'^2 - \lambda^2} d\lambda = 0. \qquad (15)$$

В итоге выражение (12) можно переписать в виде:

$$\theta(\lambda') = \frac{\lambda'}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\lambda) - \ln R(\lambda')}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda. \qquad (16)$$

Теперь, если спектры отражения $R(\lambda)$ являются плавной функцией на измеренном участке, то подынтегральное выражение (16), в отличие от выражения (12), уже не содержит особенности при $\lambda = \lambda'$.

Расчет фазового угла, согласно формуле (16), требует задания коэффициента отражения на всем интервале длин волн от 0 до ∞, в то время как реальный спектр может быть получен в сравнительно небольшом интервале частот.

Для произвольного вещества спектр $R(\lambda)$ за пределами исследуемого интервала (λ_1, λ_2) может содержать большое число полос, и вклад участков за пределами (λ_1, λ_2) может быть значительным. С учетом этого выражение (16) перепишем в виде:

$$\theta(\lambda') = \frac{\lambda'}{\pi} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\ln R(\lambda) - \ln R(\lambda')}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda + d\theta(\lambda'), \qquad (17)$$

где $d\theta(\lambda')$ – поправка в фазовый угол, связанная с необходимостью учета удаленных переходов.

$$d\theta(\lambda') = \frac{\lambda'}{\pi} \cdot \frac{1}{2\lambda'} \left(\ln \frac{R(\lambda')}{R(\lambda_1)} \cdot \ln \left| \frac{\lambda_1 + \lambda'}{\lambda_1 - \lambda'} \right| + \ln \frac{R(\lambda')}{R(\lambda_2)} \cdot \ln \left| \frac{\lambda_2 + \lambda'}{\lambda_2 - \lambda'} \right| \right). \qquad (18)$$

т. к. $\int \frac{d\lambda}{\lambda^2 - \lambda'^2} = \frac{1}{2\lambda'} \ln \left| \frac{\lambda - \lambda'}{\lambda + \lambda'} \right| = -\frac{1}{2\lambda'} \ln \left| \frac{\lambda + \lambda'}{\lambda - \lambda'} \right|, \qquad (19)$

Таким образом, поправка в фазовый угол может быть вычислена аналитически при выполнении условия, что за пределами диапазона $[\lambda_1, \lambda_2]$ значения R постоянны и равны соответствующим значениям на краях интервала. Именно это обстоятельство, а также то, что при достаточном удалении границ спектра друг от друга внутри интервала значение $\theta(\lambda')$ определяется в основном ближайшим окружением точки λ', позволяет решить задачу расчета фазового угла, а, следовательно, и всего комплекса оптических функций.

Библиографический список

1.Соболев В.В., Немошкаленко В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. – Киев: Наукова думка, 1988. – 280 с.

Научное издание

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА

Материалы III Всероссийской научно-практической конференции

В АВТОРСКОЙ РЕДАКЦИИ

Подписано в печать 16.03.2017
Бумага Business Xerox. Гарнитура Times New Roman.
Формат 60×84 $^{1}/_{16}$.Усл. печ. л. 3,8. Тираж 500 экз. Заказ № 10628.
Забайкальского института предпринимательства
Сибирского университета потребительской кооперации
672086, г. Чита, ул. Ленинградская, 16.