PROCEEDINGS OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF ARMENIA

ՏԵՂԵԿԱԳԻԴ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК <u>АРМЕНИИ</u>



ΦИЗИКА- **Ֆ**ΡΩΡΥΥSICS

Журнал издается с 1966 г. Выходит 6 раз в год на русском, армянском и английском языках.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Вл. М. Арутюнян, главный редактор Э. Г. Шароян, зам. главного редактора Вил. М. Арутюнян А. А. Ахумян

- Г. А. Вартапетян
- Э. М. Казарян
- А. О. Меликян
- А. Р. Мкртчян
- В. О. Папанян
- А. А. Мирзаханян, ответственный секретарь

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

- վ. Մ. Հարությունյան, գլխավոր խմբագիր
- Է. Գ. Շառոյան, գլխավոր խմբագրի տեղակալ
- Վիլ.Մ. Հարությունյան
- Ա. Ա. <ախումյան
- <. <. Վարդապետյան
- է. Մ. Ղազարյան
- Ա. <. Մելիբյան
- Ա. Ռ. Մկրտչյան
- Վ. Օ. Պապանյան
- Ա. Ա. Միրզախանյան, պատասխանատու քարտուղար

EDITORIAL BOARD

- VI.M. Aroutiounian, editor-in-chief
- E. G. Sharoyan, associate editor
- Vil.M. Harutynyan
- A. A. Hakhumyan
- H. H. Vartapetian
- E. M. Kazarian
- A. O. Melikyan
- A. R. Mkrtchyan
- V. O. Papanyan
- A. A. Mirzakhanyan, executive secretary

Адрес редакции: Республика Армения, 375019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24-г.

Խմբագրության հասցեն՝ Հայաստանի Հանրապետություն, 375019, Երևան, Մարշալ Բաղրամյան պող., 24-գ։

Editorial address: 24-g, Marshal Bagramyan Av., Yerevan, 375019, Republic of Armenia Известия НАН Армении, Физика, т.32, №2, с.63-73 (1997)

УДК 535.37

ЭФФЕКТИВНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ТРЕТЬЕЙ ГАРМОНИКИ В СМЕСИ Rb-Xe В ЦЕЛЬНОНАГРЕВАЕМОЙ ОТПАЯННОЙ САПФИРОВОЙ КЮВЕТЕ В УСЛОВИЯХ ФАЗОВОГО СОГЛАСОВАНИЯ

Д.Г.САРКИСЯН, А.С.САРКИСЯН

Институт физических исследований НАН Армении

Б.А.ГЛУШКО

Институт им. Вейцмана, Израиль

(Поступила в редакцию 22 июля 1996 г.)

Впервые получена генерация третьей гармоники (ГТГ) в смеси паров Rb-Xe условиях фазового согласования B C использованием цельнонагреваемой отпаянной сапфировой кюветы нового типа. Достигнута максимальная эффективность преобразования по энергии 4% для импульса, в цуге пикосекундных импульсов YAG:Nd³⁺ находящегося лазера. Нелинейный отклик среды (ГТГ), индуцированный в среде цугом пикосскундных импульсов, позволяет определить и разграничить влияние конкурирующих процессов, таких, как, многофотонная ионизация, фазовое рассогласование из-за Керр-эффекта, самофокусировка, дефокусировка и фазовая самомодуляция.

Введение

[1-6], что повышение эффективности Ранее было показано процессов генерации третьей гармоники (п≈3-10%) и смешения частот достигается при использовании лазерных импульсов высокой мощности (Р≥10⁷-10⁸Вт) в смеси паров щелочных металлов с буферным газом, обеспечивающим фазовое согласование. Дальнейшее проведение этих исследований для реальных применений ограничивалось по нескольким причинам. Наиболее серьезной среди них являлось использование металлических кювет с охлаждаемыми окнами сложной конструкции [7,8], в которых для получения однородного столба атомных паров значительной длины необходимы система откачки и охлаждение окон кюветы. Полная длина таких кювет может достигать ~1-1.5м [2,3]. Для обеспечения фазового согласования необходимо условия относительно большое давление буферного газа, что ведет к сильной и необратимой утечке паров щелочного металла из нагретого центра кюветы и осаждению их в холодной зоне вблизи окон. Это уменьшает время работы кюветы до нескольких часов [2,3].

Отметим, что использование смеси газов для ГТГ в ряде случаев имеет преимущества по сравнению с ГТГ в нелинейных кристаллах, в первую очередь, для получения с помощью ГТГ излучений в УФ и ВУФ областях спектра, а также для ГТГ широкополосных импульсов, имеющих ультракороткую длительность.

В настоящей работе обсуждается генерация третьей гармоники в отпаянной сапфировой кювете, специально разработанной для ГТГ.

Экспериментальные результаты

Была разработана и изготовлена высокотемпературная сапфировая оптическая кювета, описанная ранее в [9,10]. В отличие от предыдущей конструкции она заполнена одновременно щелочным металлом (Rb) и буферным газом (Хе). Аппаратура, используемая для изготовления кюветы, позволяет заполнить в нее до 2 атм. буферного газа (при 300К). Отпаянная сапфировая кювета (ОСК), используемая в наших экспериментах, имела параметры: длина 27 CM. диаметр следующие 1.3 см. P(Xe)=400 Торр (T=300K). Отполированные сапфировые окна прозрачны в области 150нм-7мкм и во избежание двулучепреломления, сориентированы таким образом, что ось Z перпендикулярна плоскости окна. ОСК помещалась в теплоизолированную нагреваемую кварцевую трубку. Пикосекундный YAG:Nd³⁺ лазер работал на TEM₀₀ моде и генерировал цуг из 7-8 импульсов, длительностью 30 пс, с интервалом между импульсами ≈7 нс. Полная энергия цуга составляла 4 мДж.

Генерируемая в кювете третья гармоника и небольшая часть энергии пучка накачки направлялись на коаксиальный фотоэлемент ФК-26, сигнал которого регистрировался на скоростном осциллографе С7-19 (рис. 1). Временное разрешение системы составляло 0.3 нс. Временная задержка в 3 нс между импульсами накачки и третьей гармоники (ТГ) позволяет регистрировать на осциллографе каждый импульс ТГ после соответствующего импульса накачки. Регистрирующая система откалибрована так, что 1 Вольт на осциллограмме соответствовал

энергиям 16 нДж и 300 нДж для длин волн 350 нм и 1.064 мкм соответственно. Для удобства измерений на пути излучений ТГ и накачки, поступающих на фотоэлемент, установлены фильтры, позволяющие менять отношение ТГ/накачка.



Рис.1. Экспериментальная схема для ГТГ цугом пикосекундного YAG:Nd³⁺ лазера в фазово-согласованной смеси Rb-Xe. 1 – пикосекундный YAG:Nd³⁺ лазер, 2 – кювета со смесью Rb-Xe, 3 – коаксиальный фотоэлемент ФК-26, 4 – осциллограф С7-19, 5 – фильтры.

В эксперименте по ГГГ лазерное излучение фокусировалось линзой (f =33 см) в площадку 3.5.10⁻⁴см² (диаметр пучка в перетяжке d₀=2.1·10⁻² см) в середину ОСК со смесью Rb-Xe с длиной однородного столба паров 27 см (полная длина кюветы). Условие фазового согласования достигалось простым подбором температуры (следовательно, и давления паров Rb). Оптимальная температура составила 600 K, что соответствовало P_{Rb}=2 Торр (N_{Rb}=3.4·10¹⁶см⁻³). Температурная зависимость энергии ТГ показана на рис. 2. До отпайки давление Хе в кювете было равно 400Торр комнатной температуре. Это соответствует N_{xe}=1.3·10¹⁸см⁻³. при Следовательно, отношение концентраций компонент для фазового согласования находится в точном согласии с предыдущими измерениями [3]. Интенсивность в расчете на один импульс в цуге 5.10¹⁰ Вт/см² (максимальная энергия импульса 0.6 мДж) была достаточна для достижения высокой эффективности преобразования [1-3]. В то же время эта интенсивность близка к пределу, определяемому фазовым рассогласованием, обусловленным Керр-эффектом и многофотонной ионизацией (МИ).



Рис.2. Зависимость интенсивности ТГ от температуры кюветы со смесью Rb-Xe.

Измерения энергии импульса ТГ относительно энергии накачки за одну лазерную вспышку были получены сравнением амплитуд импульсов цугов ТГ и накачки. Осциллограммы на рис.За,б взяты для энергий накачки, значительно различающихся (более чем на 20%), что позволяет увидеть динамику зависимости ТГ от энергии накачки на входе. Максимальная эффективность преобразования составила 4% для импульса ¹⁴ на рис.За (энергии накачки и ТГ были 0.6 мДж и 24 мкДж соответственно). Эффективность преобразования для всего цуга импульсов составила ≈2%. Подробный анализ рис.За,б,с, приведенный ниже, объясняет уменьшение эффективности преобразования по сравнению с одиночным импульсом влиянием конкурирующих процессов.

Оптимизация эффективности преобразования. Анализ экспериментальных данных

Эффективность преобразования в излучение ТГ зависит от входных параметров накачки, условий фазового согласования и геометрии взаимодействия Предполагая гауссовское временное распределение импульса, для эффективности преобразования по энергии, в единицах СИ для мощности, и в единицах СГСЭ для λ , χ , b и N из [3] имеем:

$$\eta_E \approx \frac{1}{3\sqrt{3}} \left| \frac{\chi_T^{(3)} NP}{4\lambda^2} \right|^2 \frac{2}{b^2} \left| F(b\Delta k, f, L) \right|^2, \tag{1}$$

где N - плотность атомов, P - мощность накачки, L - длина кюветы. χ_T⁽³⁾(3ω) - нелинейная восприимчивость, ответственная за процесс ГТГ, F(b∆k, f, L) - интеграл фазового согласования (ФС), описывающий условие ФС и режим фокусировки [11], b - конфокальный параметр, $\Delta k = 6\pi / \lambda [n(3\omega) - n(\omega)]$ - расстройка волновых векторов, $n(\omega)$, $n(3\omega)$ показатели преломления волны накачки и генерируемой волны, f фокусное расстояние. Зависимость эффективности преобразования от расстройки для сфокусированных пучков определяется интегралом фазового согласования, величина которого зависит степени OT фокусировки [11]. Из выражения (1) для параметров эксперимента b=7 см, диаметр пучка ≈2 мм, энергия данного импульса в цуге ≈0.6 мДж (Р≈20 MBт), f≈33 см, F≈5,6 имеем η^{теор}≈3%, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной п^{экс}≈4%.



Рис.3. Осциллограммы цугов накачки $\omega_{\rm H}(\omega_{\rm p})$ и третьей гармоники $\omega_{\rm TT}(\omega_{\rm TH})$, полученные: 3а,6 – в смеси Rb-Xe; 3в – в кристаллах KDP.

Процесс ГТГ оптимизируется максимизацией величины интеграла фазового согласования *F*. В пределе сильной фокусировки интеграл вычисляется точно и равен

$$\left|F(b\Delta k, f, L)\right|_{\max} \approx \pi b / eL; \quad L/b \gg 1; \quad b / \Delta k = -2.$$
(2)

Подробные расчеты величины F для различных случаев фокусировки выполнены в [11].

Таким образом, ключевым параметром для улучшения эффективности преобразования является мощность пучка накачки, а не интенсивность. Оптимизируем данное выражение. Предположим, что максимальное значение NP определяется фазовой расстройкой из-за Керрэффекта:

$$\Delta n(I_{\rm H}) \approx n_2 |E|^2 \approx 1.3 \cdot 10^{-2} \,\chi_{\rm s}^{(3)}({\rm C}\Gamma{\rm C}\Im)I_{\rm H} \,, \tag{3}$$

где $\chi_s^{(3)}(3\omega)$ - восприимчивость третьего порядка, ответственная за Керрэффект, $I_{\rm H}$ – интенсивность накачки. Тогда для режима жесткой фокусировки величина η , согласно [3], достигает своего максимального значения, определяемого пределом Керр-эффекта:

$$\eta_{\max} \approx |\chi_T^{(3)} / \chi_S^{(3)}|^2.$$
 (4)

Таким образом, важным параметром, который характеризует ожидаемую максимальную эффективность ГТГ, является величина (4). Для выбранной нами системы уровней атомов Rb и для накачки с λ=1.064 мкм, согласно [3], величина (4) составляет 5%.

Известно [12], что высокая концентрация металлического пара приводит к появлению димеров, которые сильно поглощают частоту накачки или генерируемую частоту. Поэтому имется оптимальная плотность N паров активных атомов, которая, как правило, определяется экспериментально. Оптимальная концентрация буферного газа определяется из условия фазового согласования $b\Delta k=2$ [11] (случай жесткой фокусировки).

Метод диагностики среды на основе генерации ТГ цугом УКИ накачки

При взаимодействии интенсивного лазерного излучения со средой одновременно могут протекать такие нелинейные процессы, как возбуждение среды, МИ, фазовая самомодуляция, самофокусировка и дефокусировка [8]. Поскольку они действуют совместно, то, как правило, трудно выявить их относительное влияние.

Используемый нами метод [13,14] позволяет "прощупывать"

нелинейный отклик среды (например, с помощью ТГ) каждые несколько наносекунд в течение времени взаимодействия с цугом ультракоротких импульсов (УКИ). Эффекты самовоздействия проявляются только в течение времени взаимодействия (пс масштаб), в то время как релаксация среды после возбуждения и МИ длятся –1 нс+1 мкс [15,16]. Следовательно, для этих эффектов имеет место эффект аккумуляции (например, истощение атомов в основном состоянии, вызванное первым импульсом, обусловит изменение нелинейного отклика среды для второго импульса и т. д.). Следовательно, изучая динамику отклика нелинейной среды, можно выявить не только относительное влияние этих эффектов, но также оценить их вероятность.

Известно [17], что длительность УКИ может зависеть от номера импульса в цуге. Было проведено специальное контрольное возбуждение ТГ в последовательно расположенных кристаллах, чтобы показать, что в нашем случае длительность импульса не зависит от номера импульса в цуге (рис.3в). Из осциллограммы видно, что импульсы равной энергии (например, 3 и 6), взятые из передней и хвостовой части цуга, генерировали импульсы ТГ также равной энергии (амплитуды). Поскольку сигнал ТГ зависит от мощности (интенсивности) накачки, это является подтверждением того, что длительность импульсов по всему цугу одинакова (эффективность преобразования в ТГ с помощью двух кристаллов KDP составила 10%).

Обсуждение

Проанализируем динамику зависимости импульсов TГ от накачки при изменении энергии импульса накачки вдоль цуга. Импульс накачки №4 (рис.3а) с амплитудой, в два раза превышающей амплитуду импульса накачки №3 (табл.1); генерирует импульс TГ, в 5 раз превышающий импульс TГ для 3-го импульса накачки. Следовательно, энергетическая зависимость ТГ близка к закону $I_{TT} \sim I_{H}^{3}$, что указывает на слабое влияние конкурирующих процессов. Для импульса накачки №4, в два раза превышающего импульс накачки №3 (см. рис.36), генерируется импульс TГ A_{TT4}, который по амплитуде только в 2.4 раза больше, чем A_{TT3}.

Следовательно, здесь четко проявляется действие ограничивающих

процессов. Оно становится более четко выраженным для импульсов 5, 6 и 7. Эти импульсы с той же энергией, что и соответствующие импульсы в начале цуга (4, 3 и 2), генерируют значительно меньшую ТГ. Из таблицы 1 видно, что ограничивающий процесс имеет время релаксации большее, чем временной интервал в цуге между лазерными импульсами. Такое повеление четко показывает, что основное влияние на среду оказывает МИ, так как, если бы основным ограничивающим фактором являлись процессы самовоздействия, которые действуют только в течение импульса. то тогда отклик ТГ для импульсов одинаковой энергии, взятых из начала и цуга, был бы одинаковым. Следовательно, основным конца ограничивающим процессом является МИ, которая осуществляется первыми несколькими импульсами и приводит к истощению заселенности атомного уровня для последующих импульсов. Предположим, что основной вклад в МИ дает процесс 4-х фотонной ионизации с вероятностью $\Omega_{ion} = 10^{-38} I_{\rm H}^4$ [15]. Для длительности одиночного импульса т_н=30 пс соответствующее число ионизованных атомов пренебрежимо мало (Ω_{int} ≈10⁻⁹) и не может реально воздействовать на процесс ТГ. Учитывая укорочение импульсов ТГ и накачки из-за МИ [16], можно оценить интенсивность ТГ: 10⁹ Вт/см². Она достаточна для двухфотонной ионизации (ДИ), индуцированной одним фотоном ТГ и одним фотоном накачки. Используя осциялограммы рис. За, б и связывая уменьшение амплитуды ТГ только с истощением основного уровня, можно оценить вероятность ДИ. Это представляет интерес, поскольку в литературе нет данных о вероятности ДИ для нашего случая.

Относит. амплитуда	<u>А_{H4}</u> <u>Ана</u>		A _{H5}		A _{H6} A _{H5}	ATT6 ATTS	A _{H6} A _{H3}	ATT6 ATT3
За. ГТГ в Rb-Xe	2,1	5,0	0,97	0,48	0,63	0,25	1,28	0,53
36. ГТГ в Rb-Хе	2,1	2,4	1,0	0,37	0,56	0,19	1,17	0,17
3в. ГТГ в кристалле	1,68	1,8	1,04	1,06	0,71	0,73	1,25	1,38

Табл. 1. Относительная энергия накачки и третьей гармоники цуга пикосекундного YAG:Nd³⁺ лазера в смеси Rb-Xe.

Вероятность ДИ $\Omega_{ion} = a \cdot I_H \cdot I_{TT}$, где $a - коэффициент поперечного сечения. Число ионизованных атомов равно <math>N_{ion} \approx \Omega_{ion} N_o \tau_H$ [8]. Истощение числа атомов N_o приводит к уменьшению сигнала ТГ. Нетрудно показать [14], что

$$A_{\text{TTS}}/A_{\text{TT4}} = [(N_0 - N_{\text{ion}})/N_0]^2.$$

Выражая значение $N_{\rm ion}$ через $A_{\rm TF5}/A_{\rm TF4}$ и подставляя в формулу для $\Omega_{\rm ion}$, для коэффициента поперечного сечения получим

$$a \approx \frac{1 - (A_{\text{TT}5} / A_{\text{TT}4})^{1/2}}{\eta_{\text{TT}} \cdot \tau_H \cdot I_H^2},$$
 (5)

и для ДИ следует $\Omega_{ion} \approx 10^{-10} I_{\rm H} I_{\rm TT}$. Поскольку время восстановления ионизованной среды значительно больше, чем интервал между импульсами в цуге (7 нс), то для МИ должен иметь место эффект аккумуляции и, следовательно, к концу цуга будет отклонение ТГ от закона $I_{\rm TF} \sim I_{\rm H}^{-3}$. При рассмотрении последовательности отношений, взятых из рис. За, ясно виден эффект аккумуляции к концу цуга.

Заключение

Продемонстрирована эффективная ГТГ излучения пс YAG:Nd³⁺ лазера при использовании специально разработанной ОСК, заполненной Rb-Xe. Достигнута эффективность фазово-согласованной смесью преобразования 4% для 2 Торр Rb и 400 Торр Xe. Разработанная ОСК имеет значительные преимущества по сравнению с единственной альтернативой – металлической кюветой, широко используемой во всем мире. Она не требует вакуумной откачки и охлаждения окон, обеспечивает однородное распределение смеси, отсутствует конвекция и конденсация паров на окнах, обеспечивается значительно большая концентрация паров, надежность и компактность (что важно, помимо ГТГ, и для других задач). Дальнейшее увеличение эффективности ГТГ может быть осуществлено следующим путем: а) увеличением концентрации же . что позволит работать с большей концентрацией Rb, б) генерацией TF. одиночным УКИ вместо цуга УКИ во избежание отрицательного влияния

МИ, с) увеличением длины ОСК. Разработанная ОСК со смесью Rb-Xe может быть успешно использована для ГТГ перестраиваемого излучения 0.79-1мкм (Тi: сапфировый лазер).

Идентифицирован процесс, ограничивающий эффективность ГТГ, которым является двухфотонная ионизация атомов рубидия, и оценена ее вероятность.

Авторы признательны Е.Пашаян за помощь при подготовке рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. R.Miles, S. E. Harris. IEEE Journal of Quantum Electr., QE-9, 470 (1973).
- D.M.Bloom, G. W. Bekkers, I. F. Young, S. E. Harris. Appl. Phys. Lett., 26, 687 (1975).
- 3. H.Puell, K. Spanner, W. Falkenstein, W. Kaiser, C. R. Vidal. Phys. Rev., A 14, 2240 (1976).
- K.N.Drabovich, D. I. Metchkov, V.M. Mitev, L.I. Pavlov, K.V. Stamenov. Opt. Comm., 20, 350 (1977).
- 5. D.M.Bloom, J.F. Young, and S.E. Harris. Appl. Phys. Lett., 27, 390 (1975).
- 6. A.H.Kung, J.F. Young, and S.E. Harris. Appl. Phys. Lett., 22, 301 (1973).
- 7. C.R.Vidal, J. Cooper. J. Appl. Phys., 40, 3370 (1969).
- С.А.Бахрамов, Г.Х.Тартаковский, П.К.Хабибуллаев. Нелинейные резонансные процессы и преобразование частоты в газах. Ташкент, "Фан", 1981, 160 с.
- 9. B.Glushko, B. Kryzhanovsky, and D. Sarkisyan. Phys. Rev. Lett., 71, 243 (1993).
- Д.Г.Саркисян. Квантовая электроника, 15, 2358 (1988); Д.Г. Саркисян, А.С. Саркисян. Квантовая электроника, 19, 399 (1992).
- 11. G.G. Bjorklund. IEEEJournal of Quantum Electron., OE-11, 287 (1975).
- В.Демтредер. Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента, М., Наука, 1985.
- 13. V. Avakyan, B. Kryzhanovsky, D. Sarkisyan. Opt. Comm., 74, 223 (1989).
- Ю.П Малакян, Д.Г Саркисян, А.С. Саркисян. Квант. электроника, 18, 938 (1990).
- 15. J.F. Reintjes. Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases. Academic Press Inc., New-York, 1984.
- 16. K. Miyazaki, H. Kashiwagi. Phys. Rev., A 18, 635 (1978).
- 17. "Сверхкороткие световые импульсы" (под ред. С. Шапиро), М., "Мир", 1981.

ԵՐՐՈՐԴ ՀԱՐՄՈՆԻԿԻ ԱՐԴՅՈՒՆԱՎԵՏ ԳԵՆԵՐԱՅՈՒՄԸ Rb-Xe ԽԱՌՆՈՒՐԴՈՎ ԼՅՎԱԾ ԱՊԱՋՈԴՎԱԾ ԵՎ ԱՄԲՈՂՋՈՎԻՆ ՏԱՔԱՅՎՈՂ ՇԱՓՅՈՒՂԵ ԱՆՈԹԻ ՄԵՋ ՓՈՒԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱՉԱՅՆԵՑՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Դ.Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Հ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Բ.Ա. ԳԼՈՒՇԿՈ

Առաջին անգամ ստացվել է երրորդ հարմոնիկի գեներացումը (ԵՀԳ) Rb-Xe գոլորշիների խառնուրդում փուլային համաձայնեցվածության պայմաններում օգտագործելով ամբողջովին տաքացվող նոր տիպի շափյուղե անոթ։ Հաջողվել է ստանալ ըստ էներգիայի փոխակերպման առավելագույն 4% արդյունավետություն այն իմպուլսի համար, որը գտնվում է YAG:Nd լազերի պիկովայրկյանային իմպուլսների ցուգում։ Միջավայրի ոչ գծային արձագանքը (ԵՀԳ), որը մակածվում է միջավայրում պիկովայրկյանային իմպուլսների ցուգով, թույլ է տալիս որոշել և նվազեցնել միաժամանակ առաջացող մրցակցող այնպիսի պրոցեսների սահմանափակող ազդեցությունը, ինչպիսիք են բազմաֆոտոն իոնացումը, Կեռի երեույթի պատճառով փուլային անհամաձայնեցվածությունը, ինքնաֆոկուսւսցումը և փուլային ինքնամողուլացումը։

EFFICIENT THIRD HARMONIC GENERATION IN A SEALED-OFF WHOLE-HEATED SAPPHIRE CELL FILLED WITH A PHASE-MATCHED Rb-Xe MIXTURE

D.H. SARKISYAN, A.S. SARKISYAN, B.A.GLUSHKO

Third harmonic generation (THG) in a phase-matched mixture for the first time has been produced by utilizing a new type of the sealed-off sapphire cell. Maximum energy conversion with the efficiency of 4% for the pulse of train of mode-locked YAG: Nd³⁺ laser has been achieved. The nonlinear medium response (THG) induced by a train of ps pulses allows one to determine and discriminate between limiting influence of simultaneously occurring processes such as multiphoton ionization, Kerr-effect induced phasemismatching, self-focusing, and self-phase modulation. УДК 517.8:537.635

МЕХАНИЗМ ФЛУКТУАЦИЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ МОЛИБДАТА СВИНЦА

Н.Р.АГАМАЛЯН, Э.С.ВАРТАНЯН, Р.К.ОВСЕПЯН, А.Р.ПОГОСЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 20 марта 1996)

Экспериментально обнаружено резкое повышение флуктуаций тока фотопроводимости в кристаллах молибдата свинца при определенном значении интенсивности возбуждающего излучения. Предложен механизм, объясняющий возникновение аномально больших флуктуаций тока фотопроводимости в кристаллах молибдата свинца на основе квадратичного закона рекомбинации фотоэлектронов с учетом пространственно-временной зависимости тока фотопроводимости. Наблюдаемые в эксперименте аномально большие флуктуации тока фотопроводимости объясняются возникновением в фотопроводнике одномерного солитона.

Кристаллы молибдата свинца имеют структуру шеелита и относятся к диэлектрикам с шириной запрещенной зоны ~3,3 eV. Однако экспериментальные исследования обнаружили в них множество интересных свойств, присущих полупроводникам [1]. Эти кристаллы имеют высокую фотопроводимость [2], и при освещении в них наблюдается вольт-амперная характеристика N-типа [3]. Интенсивная фотопроводимость наблюдается при освещении кристаллов светом с энергией фотона меньше ширины запрещенной зоны [1,2]. Возможно, это связано с наличием в запрещенной зоне подзоны, расположенной выше валентной зоны на ~0,7 eV. В представленной работе исследовалась фотопроводимости при различных интенсивностях динамика тока возбуждающего света. На основе стохастического метода предложена • характер флуктуаций модель. качественно описывающая тока фотопроводимости в кристаллах молибдата свинца.

1. Методика измерений и полученные результаты

Измерения проводились на номинально чистых и легированных ионами железа кристаллах молибдата свинца, выращенных методом Чохральского из шихты строго стехиометрического состава,

приготовленной твердофазным синтезом по специальной технологии [4]. Образцы для измерений имели форму параллелепипеда с размерами 10x10x2 MM³. Алюминиевые электроды наносились на грани. перпендикулярные тетрагональной оси, свет проходил через две другие грани. Кристалл молибдата свинца освещался непрерывным излучением аргонового лазера с λ =488 nm. Плотность мошности освещающего лазерного излучения регулировалась при помощи ослабителя и изменялась в диапазоне 0-10 W/cm². К кристаллу прикладывалось внешнее постоянное электрическое поле (50V). Электрический сигнал регистрировался с помощью усилителя постоянного тока или усилителя переменного тока с полосой пропускания 0,01-150 kHz и входным импедансом 100 MΩ и 5pF. При использовании усилителя переменного тока экспериментальная схема регистрировала флуктуации фотопроводимости и не реагировала на токи фотопроводимости, т. к. усилитель не пропускал нулевую частоту. При плавном изменении интенсивности освещающего излучения в некотором диапазоне наблюдалось резкое возрастание амплитуды незатухающих флуктуаций тока фотопроволимости. Вместе с тем измерялась зависимость тока фотопроводимости о. интенсивности освещения с применением усилителя постоянного тока. Полученные результаты приведены на рис.1. Зависимость постоянной составляющей тока фотопроводимости от интенсивности имеет явно выраженный бистабильный характер [5].

2. Обсуждение результатов

Аномальное увеличение флуктуаций тока фотопроводимости кристалла молибдата свинца можно объяснить на основе балансного уравнения для фотоэлектронов. Обозначая через *n*(*t*) концентрацию фотоэлектронов, фотоионизированных из подзоны в зону проводимости, можно записать балансное уравнение в виде [6]

$$\frac{dn}{dt} = an + bn^2 + F, \qquad (1)$$

где a и b – коэффициенты, характеризующие мономолекулярную и бимолекулярную рекомбинацию фотоэлектронов из зоны проводимости; F=kI является скоростью генерации фотоэлектронов в зону проводимости, k – коэффициент поглощения с учетом квантового выхода, l – интен-

сивность освещающего излучения; a<0, b<0 и F>0.



Рис.1 Зависимость тока фотопроводимости *J* от интенсивности освещающего излучения *I*. (1-область интенсивностей с аномально большими флуктуациями).

Перенормировав управляющие параметры *a*, *F* и переменную *n*(*t*) по отношению к управляющему параметру *b*, приведем уравнение (1) к канонической форме и тогда получим уравнение с двумя новыми управляющими параметрами (*a* и *F*). Проинтегрировав это уравнение, получим

$$n(t) = \frac{p + qn_0 \exp[t(q - p)]}{1 + n_0 \exp[t(q - p)]} ; \quad p \neq q,$$
(2)

где n_0 -константа, определяющая начальное значение $n(0)=(p+qn_0)/(1+n_0)$ концентрации фотоэлектронов; p>q-корни полинома уравнения (1). Выражение (2) в случае, когда $t \rightarrow \infty$, имеет два стационарных решения $n_S = p$; q. Когда $n_S = q$, система глобально неустойчива, а когда $n_S = p$, система асимптотически и глобально устойчива.

На рис.2 представлеча форма многообразия стационарных состояний "s от управляющих паралетров (а и F) и проекция критических точек этого многообразия на плоскость управляющих параметров. Точки на поверхности 2 формы многообразия соответствуют глобально неустойчивым, а на поверхности 1 –асимтотически и глобально устойчивым состояниям динамической системы. Область существования

двух действительных корней выражения (1) заканчивается на линии сепаратрисы 3 (рис.2). Согласно [7], эта форма многообразия называется катастрофой типа складки, или катастрофой A_2 .



Рис.2. Форма многообразия состояний фотоэлектронов в пространстве управляющих параметров (*n-a-F*). Все точки на нижней поверхности (1) этого многообразия представляют асимптотически устойчивые состояния, а точки на верхней поверхности (2) – неустойчивые состояния. Верхняя и нижняя поверхности сходятся и имеют сепаратрису (3), которая спроектирована (4) на плоскость управляющих параметров (*a-F*).

Из рис.2 видно, что при фиксированных значемиях управляющих параметров a_i и F_i возможны два стационарных состояния концентрации фотоэлектронов n_s и n_s ", и это приводит к двум значениям фототока. При увеличении интенсивности освещения (управляющий параметр F) и фиксированном значении управляющего параметра a_i может реализоваться ситуация, когда эти состояния приближаются настолько, что величина разделяющего их энергетического барьера становится меньше или порядка флуктуаций динамической системы. И тогда становится возможным самопроизвольный переход из одного состояния в другое. Далее мы рассмотрим именно такое поведение. Описанная в нашем эксперименте диссипативная система непрерывно подвергается воздействию флуктуаций лазерного излучения. С учетом этого уравнение (1) становится стохастическим дифференциальным уравнением вида

$$\frac{dn}{dt} = n^2 + an + F + \zeta(t) , \qquad (3)$$

где $\zeta(t)$ - флуктуирующая компонента интенсивности лазерного излучения. Учитывая, что минимальное время наблюдения больше времени когерентности лазера [8], флуктуации подчиняются условиям Гаусса-Маркова с $\langle \zeta(t) \rangle = 0$. Проанализируем уравнение (1) с помощью теории катастроф [7]. Это уравнение можно представить как

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = -\frac{\partial V(n,a,F)}{\partial n} . \tag{4}$$

Уравнение (4) согласно этой теории является уравнением автономной динамической системы "возбуждающее излучение-фотопроводник", где $V(n,a,F) = \frac{1}{3}n^3 + \frac{a}{2}n^2 + Fn$ является потенциальной функцией динамической системы. Стохастические динамические системы описываются вероятностной функцией распределения P(n,a,F), которая связана с потенциальной функцией V(n,a,F) посредством уравнения фоккера-Планка. В том случае, когда управляющие параметры не изменяются и потенциальная функция не зависит от времени, уравнение Фоккера-Планка имеет стационарно-экспоненциальное решение вида

$$P(n,a,F) = N \exp[\frac{1}{Q}V(n,a,F)] ,$$

где Q – константа, описывающая диффузию динамической системы в фазовом пространстве в направлении с меньшей энергией, и обусловленная флуктуациями лазера $2Q\delta(t-t') = \zeta(t)\zeta(t') > .$ С учетом потенциальной функции получим

$$P(n,a,F) = N \exp[\frac{1}{Q}(\frac{1}{3}\dot{n}^3 + \frac{a}{2}n^2 + Fn)].$$
(5)

Из распределения (5) можно рассчитать дисперсию $< \Delta n^2 > \phi$ луктуаций фотоэлектронов. При $p \rightarrow q$ кривизна потенциальной функции стремится

к нулю, поэтому дисперсия в окрестности этой точки достигает аномально большого значения и может быть представлена гамма-функцией:

$$<\Delta n^2>=(3Q)^{1/3}\Gamma(3/4).$$

Между двумя близкими по энергиям стационарными состояниями (p и q близки по значению, но не равны) связь осуществляется с помощью флуктуаций. Временная зависимость вероятностной функции распределения фотоносителей (5) имеет два временных масштаба: T_i – время релаксации системы к локальному минимуму и T_2 – время релаксации из метастабильного минимума: в глобальный минимум. Согласно [9], для динамических систем T_1 и T_2 имеют вид:

$$T_1 = \frac{1}{\lambda}; \ T_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{|\lambda_1 \lambda_2|}} \exp(\frac{\Delta V}{Q}),$$

где $\lambda_{\mu} \lambda_{2}$ – к ривизна потенциальной функции в локальном минимуме и максимуме, соответственно; $\Delta V = V_{max} - V_{min}$. В динамических системах, в которых выполняется условие $\Delta V/Q \ge 1$, существуют два сильно отличающихся временных масштаба, т.е. $T_{2} >> T_{1}$. Резкое увеличение флуктуаций можно объяснить уменьшением времени T_{2} до значений, когда $1/T_{2}$ входит в диапазон частот полосы усилителя. В описанной динамической системе уменьшение временного масштаба T_{2} происходит вследствие уменьшения ΔV . Наблюдаемые аномально большие флуктуации обусловлены многократными переходами системы из одного состояния в другое в течение экспериментального масштаба времени.

Если в первой части настоящей статьи рассматривается только временная зависимость тока фотопроводимости в приближении пространственно однородного распределения фотоэлектронов, то далее перейдем к обсуждению одномерной пространственно-временной зависимости тока фотопроводимости. Дополним уравнение (1) двумя пространственными компонентами, описывающими диффузию и дрейф фотоэлектронов. Тогда дифференциальное уравнение будет иметь вид

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + H \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + n^2(x,t) + an(x,t) + F, \qquad (6)$$

где $H = \mu E$, E – напряженность внешнего поля, μ – подвижность, D – коэффициент диффузии и H – дрейфовая скорость фотоэлектронов. Из-за невозможности прямого аналитического рещения уравнения (б) найдем его решение в виде стационарной волны; зависящей лишь от бегущей координаты $\xi = x - vt$. С учетом потенциальной, функции динамической системы уравнение (б) запишется в виде

$$D\frac{d^2n}{d\xi^2} + (\nu + H)\frac{dn}{d\xi} = -\frac{dV(n, a, F)}{dn}.$$
 (7)

Уравнение (7) является уравнением для нелинейного осциллятора, с затуханием. Состояние равновесия этой системы находят из условия $\nabla V = 0$, и точками равновесия являются $n_1 = p$. и $n_2 = q$. Для определения типа состояния равновесия составим характеристическое уравнение $Ds^2 + (v+H)s + (n_{1,2}-a) = F$. Это уравнение получено в приближении $n = n_{1,2} + \exp(s\xi)$. При этом состояниями равновесия являются: $n_1 - \text{седло}$, $n_2 - \text{узел}$ при условии $[(v+H)^2 - 4Da] > 0$ и $n_2 - \phi$ окус. при условии $[(v+H)^2 - 4Da] < 0$.

Решение уравнения (7) имеет вид солитона [10], если фазовый портрет системы имеет вид фокуса, т.е. когда выполняется условие [(v+H)²-4Da]<0:

$$n(x,t) = 3a\{ch^{-2}[(a/D)^{1/2}(x+Ht)]\}.$$
(8)

Из решения (8) следует, что бетущая волна может распространяться со скоростью H_0 и выше. Существование минимальной скорости распространения солитона H_0 является следствием того, что фотопроводники – это диссинативные среды без дисперсии. Выражение (8) показывает, что в рассматриваемой модели пространственновременной зависимости фотопроводимости существует стационарное решение в виде одномерного солитона [10], который неустойчив к флуктуациям и распадается на отдельные волны. Именно такие солитоны наблюдаются в наших экспериментах при измерениях фотопроводимости кристаллов молибдата свинца.

Таким образом, с использованием стохастической модели и уравнения Фоккера-Планка предложен механизм возникновения аномально больших флуктуаций тока фотопроводимости, обусловленных флуктуациями лазерного излучения в кристаллах с квадратичной рекомбинацией фотоэлектронов. На основе пространственно-временных баланса для фотоэлектронов уравнений предложен механизм: возникновения флуктуаций, обусловленных пространственным движением солитонов в фотопроводнике.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. E.F.Peyr. ФТТ, 23, 2514 (1981).
- 2. J.A.Groewink, D.A.van Weser. Phys.Stat.Sol., 49(a), 651 (1978).
- 3. Н.Р.Агамалян, Э.С.Вартанян, Р.К.Овсепян. Изв. НАН Армении, Физика, 29, 222 (1994).
- Н.Р.Агамалян, Э.С.Вартанян, И.А.Гамбарян, Л.М.Казарян, Р.Б.Костанян, Р.С.Микаелян, Р.К.Овсепян. Докл. НАН РА, 95, 94 (1995).
- 5. Э.С.Вартанян, Р.К.Овсепян, А.Р.Погосян. Изв. АН Арм.ССР, Физика, 23, 56 (1988).
- 6. Р.Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. М., ИИЛ, 1962.
- 7. Г.Гилмор. Прикладная теория катастроф. М., Мир, 1984.
- 8. У.Люиселли. Излучение и шумы в квантовой электронике. М., Наука, 1972.
- 9. R.Gilmore. Phys. Rev., A20, 2510 (1979).
- 10. Л.А.Тахтаджян, Л.Д.Фаддеев. Гамильтонов подход в теории солитонов. М., Наука, 1986.

MECHANISM OF PHOTOCONDUCTIVITY FLUCTUATIONS

N.R.AGAMALYAN, E.S.VARTANYAN, R.K. HOVSEPYAN, A.R.POGOSYAN

A sharp increase of photoconductivity current fluctuations is observed experimentally in lead molybdate crystals for definite values of exciting radiation intensity. A mechanism explaining the arising of anomalously great fluctuations of photoconductivity current in lead molybdate crystals taking into account the spatial-temporal dependence of photoconductivity current is proposed on the base of quadratic law of photoelectrons recombination. The experimentally observed anomalously great fluctuations of photoconductivity current are explained by one-dimensional soliton arising in the photoconductor.

ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՅՈՒՐԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԿԱՊԱՐԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ն.Ռ.ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Է.Ս.ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ.Կ.ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա.Ռ.ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Մոլիբդատի կապարի բյուրեղների ֆոտովոլտային հատկությունները հետազոտելիս հայտնաբերված են սիմետրիայի կենտրոն ունեցող բյուրեղների համար արգելված ֆոտովոլտային հոսանքներ, որոնք առաջանում են 488նմ ալիքի երկալություն ունեցող լույաղ նրանց լուսավորելիս։ Հոսանքների առաջացումը բացատրվում է կապարի մոլիբդատի բյուրեղներում սիմետրիայի կենտրոն չունեցող կոմպլեքսների առկայությամբ։ Известия НАН Армении, Физика, т.32, №2, с.83-90 (1997)

УДК 621.315.592

ТЕОРИЯ ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ

А.С. ГАСПАРЯН, Э.М. КАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 18 ноября 1996г.)

Исследованы энергетические состояния водородоподобной примеси, локализованной в центре трехмерного полупроводникового микрокристалла, диспергированного в диэлектрической матрице. Рассмотрена зависимость энергии 1S, 2P, 2S связанных состояний от размера микрокристалла с учетом конечности потенциальной ямы.

За последнее десятилетие сильно возрос интерес к кулоновским задачам в среде с пониженной размерностью (см., напр., [1-4]). Это было обусловлено развитием микроэлектроники и полупроводниковой техники, позволяющей получать тонкие пленки и проволоки, квазидвумерные гетероструктуры, сверхрешетки, а также поведением водородоподобных систем в сильных магнитных полях.

Авторам работ [5-7] удалось вырастить и исследовать трехмерные микрокристаллы ряда полупроводниковых соединений груп A¹B⁷ и A²B⁶ в объеме прозрачной диэлектрической матрицы силикатного стекла. Это появлению "размерных" объектов с привело K HOBOLO класса пространственным ограничением движения носителей заряда в трех Важно, выращивания направлениях. что развитая методика микрокристаллов позволяет направленно варьировать их размер в нироких пределах - от нескольких до десятков тысяч ангстрем, поэтому исследование свойств таких систем в зависимости от радиуса шаров представляет мощный метод изучения параметров полупроводников [8].

В недавней работе [9] был рассмотрен энергетический спектр трехмерной кулоновской задачи в микрокристалле. Однако ее авторы использовали модель бесконечной потенциальной ямы и пренебрегли поляризацией среды.

В настоящей работе нами исследован спектр водородоподобной примеси в полупроводниковом микрокристалле в приближении равенства диэлектрических постоянных (ДП) двух сред, но с учетом конечности потенциального барьера. Здесь особый интерес представляет область радиусов микрокристалла порядка нескольких десятков ангстрем, когда эффекты кулоновского взаимодействия и размерного квантования, обусловленного ограничением движения носителей заряда, становятся существенными одновременно.

Пусть в среде находится микрокристалл с радиусом *R* и ДП *є*, в центре которого помещена примесь с зарядом *Ze*. На границе раздела микрокристалл-среда имеется конечный потенциальный барьер:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < R, \\ 0, & r > R. \end{cases}$$

Рассмотрим движение электрона в поле примеси. Гамильтониан задачи разделяется на две части:

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{\varepsilon r} - V_0$$
, для $r < R$,

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_2^*}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{\varepsilon r}, \quad \text{для} \quad r > R,$$

где m^{*} - эффективная масса электрона в данной среде (i=1,2).

Следует отметить сферическую симметричность рассматриваемого гамильтониана, вследствие чего движение в поле примеси характеризуется орбитальным моментом количества движения L, а каждое энергетическое состояние (2L+1)-кратно вырождено по проекции момента M.

Применяя обычную в этих случаях процедуру разделения пере менных в сферических координатах, уравнение Шредингера для радиальной части волновой функции (в эффективных боровских единицах в микрокристалле) можно представить в следующем виде:

$$R_1''(r) + \frac{2}{r}R_1'(r) + \left(2W + \frac{2Z}{r} - \frac{L(L+1)}{r^2}\right)R_1(r) = 0, \quad r < R, \tag{1}$$

$$R_{2}''(r) + \frac{2}{r}R_{2}'(r) + \left(2E\mu + \frac{2Z\mu}{r} - \frac{L(L+1)}{r^{2}}\right)R_{2}(r) = 0, \quad r > R,$$
(2)

где

$$W = E + V_1, \quad V_1 = \frac{\varepsilon^2 \hbar^2}{m_1^* e^4} V_0, \quad \mu = m_2^* / m_1^*, \quad \hbar = 1.05 \cdot 10^{-27} \,\text{sprc}, \tag{3}$$

а E, $R_1(r)$, $R_2(r)$ – соответственно энергия и радиальные волновые функции электрона внутри и вне микрокристалла.

Далее очевидно, что при W > 0 локализация электрона проис ходит за счет потенциального барьера, а при W < 0 — за счет поля примеси. В зависимости от величины W мы рассмотрим три случая.

I. Преобладание размерного квантования ($W \approx 1/R^2$): здесь W > 0.

II. Характерный кулоновский спектр ($W \neq \dot{W}(R)$): здесь W < 0.

III. Наиболее интересная стыковая область, где кулоновский фактор и стены ямы вносят равноценные вклады в квантование движения: здесь W меняет свой знак. Она возникает вследствие естественной спектральной ширины дискретных уровней энергии.

Перейдем к количественным исследованиям.

1. W > 0

Введем обозначения:

 $W = \frac{Z^2}{2\chi^2}, \xi = -\frac{Zr}{\chi},$ где $\chi = \chi(n_r, L, \mu, R) > 0$, для случая, соответст-

вующего уравнению (1), nr – радиальное квантовое число;

 $E = -\frac{Z^2 \mu}{2\varphi^2}, \quad \xi = \frac{2Z\mu}{\varphi}r, \quad r \neq \varphi = \varphi(n_r, L, \mu, R) > 0, \quad для \quad случая, \quad соответ-$

ствующего уравнению (2). В новых переменных уравнение (1) примет вид:

$$R_{1}''(\xi) + \frac{2}{\xi}R_{1}'(\xi) + \left\{1 - \frac{2\chi}{\xi} - \frac{L(L+1)}{\xi^{2}}\right\}R_{1}(\xi) = 0.$$
 (4)

Решением уравнения (4), удовлетворяющим условию конечности при *Е*→0, является

$$R_{1}(\xi) = \sum_{k=L+1}^{\infty} A_{k}(\chi, L)\xi^{k-1} , \qquad (5)$$

а коэффициенты степенного ряда удовлетворяют следующему рекуррентному соотношению:

$$(k+L)(k-L-1)A_k(\chi,L) = 2\chi A_{k-1}(\chi,L) - A_{k-2}(\chi,L),$$
 при $k > L+2,$

$$A_{L+1}(\chi, L) = 1, \quad A_{L+2}(\chi, L) = \frac{\chi}{L+1}$$

Для уравнения (2) имеем:

$$R_{2}''(\xi) + \frac{2}{\xi}R_{2}'(\xi) + \left\{-\frac{1}{4} + \frac{\varphi}{\xi} - \frac{L(L+1)}{\xi^{2}}\right\}R_{2}(\xi) = 0.$$
(6)

Решением уравнения (6), удовлетворяющим условию конечности при $\mathcal{E} \to \infty$, является

$$R_{2}(\xi) = e^{-\xi/2} \xi^{L} G(L+1-\varphi, 2L+2, \xi), \qquad (7)$$

где $G(L+1-\varphi, 2L+2, \xi)$ – вырожденная гипергеометрическая функция второго рода (см., напр., [10]).

Отметим, что величины χ и φ связаны соотношением, следующим из их определения:

$$\chi = \left[\frac{2V_1}{Z^2} - \frac{\mu}{\varphi^2}\right]^{-\frac{1}{2}}.$$
 (8)

Граничные условия в данном случае выглядят следующим образом:

$$R_{1}(r=R) = R_{2}(r=R), \quad \frac{1}{m_{1}^{*}} R_{1}'(r=R) = \frac{1}{m_{2}^{*}} R_{2}'(r=R),$$

$$\mu \frac{R_{1}'(r=R)}{R_{1}(r=R)} = \frac{R_{2}'(r=R)}{R_{2}(r=R)}.$$
(9)

Подставляя (5) и (7) в (9), получим:

$$\frac{Z\sum_{k=L+1}^{\infty} A_{k}(\chi,L)(k-1)\left(-\frac{ZR}{\chi}\right)^{k-2}}{\chi\sum_{k=L+1}^{\infty} A_{k}(\chi,L)\left(-\frac{ZR}{\chi}\right)^{k-1}} = \frac{2Z(L+1-\varphi)G(L+2-\varphi, 2L+3, \frac{2Z\mu}{\varphi}R)}{\varphi G(L+1-\varphi, 2L+2, \frac{2Z\mu}{\varphi}R)} + \frac{Z}{\varphi} - \frac{L}{R\mu}.$$
(10)

Из (8) и (10) определится величина φ, а спектр энергии для случая W > 0 найдем из выражения

$$E = -\frac{Z^2 \mu}{2\varphi^2} \,. \tag{11}$$

2. W = 0

Уравнение (1) для данного случая примет вид:

$$R_{\rm I}''(r) + \frac{2}{r}R_{\rm I}'(r) - \frac{L(L+1)}{r^2}R_{\rm I}(r) + \frac{2Z}{r}R_{\rm I}(r) = 0.$$
(12)

С учетом конечности волновой функции при $r \rightarrow 0$, решение уравнения (12) можно представить в виде:

$$R_1(r) = r^{-1/2} J_{(2L+1)}(\sqrt{8Zr}), \qquad (13)$$

где $J_{(2L+1)}(\sqrt{8Zr})$ – функция Бесселя первого рода, порядка (2L+1). Для области r > R имеем:

$$\varphi = Z_{\sqrt{\frac{\mu}{2V_{1}}}}, \quad \tilde{\xi} = \sqrt{8\mu V_{1}}r.$$
 (14)

Подставляя (14) в (7), получим волновую функцию вне ямы:

$$R_{2}(r) = \exp\left\{-\frac{1}{2}\sqrt{8\mu V_{1}}r\right\} \cdot (\sqrt{8\mu V_{1}}r)^{L} \times G(L+1-Z\sqrt{\frac{\mu}{2V_{1}}}, 2L+2, \sqrt{8\mu V_{1}}r).$$
(15)

Подставляя волновые функции. (13) и (15) в (9), получим условие, из

которого определится радиус ямы для W = 0.

$$\frac{(1+1/\mu)L+1}{R} - \sqrt{\frac{2Z}{R}} \cdot \frac{J_{(2L)}(\sqrt{8ZR})}{J_{(2L+1)}(\sqrt{8ZR})} = \sqrt{\frac{8V_1}{\mu}}(L+1-Z\sqrt{\frac{\mu}{2V_1}}) \times \frac{G(L+2-Z\sqrt{\frac{\mu}{2V_1}},2L+3,\sqrt{8\mu V_1 R})}{G(L+1-Z\sqrt{\frac{\mu}{2V_1}},2L+2,\sqrt{8\mu V_1 R})} + \sqrt{\frac{2V_1}{\mu}}.$$
(16)

3. W < 0

Для этого случая введем обозначения

$$W = -\frac{Z^2}{2\lambda^2}, \quad \xi = \frac{2Zr}{\lambda}, \tag{17}$$

где $\lambda = \lambda(n_r, L, \mu, R) > 0$, а λ и φ связаны соотношением

$$\lambda = \left[\frac{\mu}{\varphi^2} - \frac{2V_1}{Z^2}\right]^{-1/2}$$
 (18)

С учетом (17) уравнение (1) примет вид:

$$R_{1}^{*}(r) + \frac{2}{\xi}R_{1}^{\prime}(\xi) + \left\{-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\xi} - \frac{L(L+1)}{\xi^{2}}\right\}R_{1}(\xi) = 0.$$
(19)

Решение уравнения (19). удовлетворяющее условию конечности при $r \rightarrow 0$, имеет вид:

$$R_{1}(r) \equiv e^{-\frac{Z}{\lambda}r} \cdot \left(\frac{2Z}{\lambda}r\right)^{L} \cdot F(L+1-\lambda, 2L+2, \frac{2Z}{\lambda}r), \qquad (20)$$

где $F(\alpha, \beta, r)$ – вырожденная гипергеометрическая функция первого рода. Для области r > R радиальная часть волновой функции имеет вид (7). Подставляя (7) и (20) в (9), получим:

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{(L+1-\lambda)}{\lambda(L+1)} \cdot \frac{F(L+2-\lambda, 2L+3, \frac{2Z}{\lambda}R)}{F(L+1-\lambda, 2L+2, \frac{2Z}{\lambda}R)} = \frac{1}{\varphi} + \frac{2(L+1-\varphi)}{\varphi} \cdot \frac{G(L+2-\varphi, 2L+3, \frac{2Z\mu}{\varphi}R)}{C(L+1-\varphi)^2} + \frac{(1-\frac{1}{\mu})L}{ZR}.$$
(21)

11357 213141

61)

. THE SOLDY SOLATE

diried .

0. · per n ...

ALL all

 Из выражений (18) и (21) определим величину ф, а спектр энергии для W < 0 определится из равенства (11). n, нумерует корни трансцендентных уравнений (10), (16), (21).

Обсуждение результатов

На рис.1 представлена зависимость 1S (n=1, L=0), 2S (n=2, L=0) и 2P (n=2, L=1) энергетических состояний (W) водородоподобной примеси, локализованной в центре микрокристалла CdS, помещенного в NaCl, от его радиуса R. Энергия и радиус представлены в эффективных боровских единицах в CdS: $m_1^* e^4 / \hbar^2 \varepsilon^2$ и $\hbar^2 \varepsilon / m_1^* e^2$ соответственно. Для денных m_2^*

веществ (CdS/NaCl) $\mu = \frac{m_2}{m_1^*} = 14,6, V_1 = 55,7$ (см.[11]).



Рис.1. Зависимость 1S (n=1, L=0), 2S (n=2, L=0) и 2P (n=2, L=1) энергетических состояний (W) водородоподобной примеси, локализованной в центре CdS микрокристалла, помещенного в NaCl, от его радиуса R.

При R > 2,165 энергия 1S состояния становится отрицательной и стремится к 0.5 согласно теории свободного водородоподобного атома. Энергия 2S состояния отрицательна при R>6,529, а при R>16 становится равной (с точностью до тысячных) значению 0,125, которое соответствует 2S состоянию свободного водородоподобного атома. Аналогичная ситуация наблюдается в случае 2P состояния. Энергия 2P состояния положительна при R<5,485. Эти два энергетических уровня, вырожденные в свободном водородоподобном атоме, расщеплены при R<14.

Когда $R \rightarrow 0$, энергетические уровни поднимаются по закону $W \sim 1/R^2$.

Частица "выпрыгнет" из ямы при R=0.155.

В заключение отметим, что учет конечности сферическисимметричной ямы для области раднусов микрокристаллов 1,5≤R≤6 приводит к сдвигу энергии связанных состояний вверх на ~16% по сравнению с уровнями энергии в модели бесконечной потенциальной ямы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. J.Lee, H.N.Spector. J. Vac. Sci.Technol.B., 2, 16 (1984).
- 2. J.W.Brown, H.N.Spector. Phys. Rev.B., 35, 3009 (1987).
- 3. S.V.Branis, K.K.Bajaj. Phys. Rev.B., 45, 6273 (1992).
- 4. G.T.Einevoll. Phys. Rev.B., 45, 3410 (1992).
- 5. А.И. Екимов, А.А. Онущенко, В.А. Цехомский. Физ. и хим. стекла. 6, 511 (1980).
- 6. Ал.А.Эфрос, А.Л.Эфрос. ФТП, 16, 1209 (1982).
- 7. А.И. Екимов, А.А. Онущенко. ФТП. 16, 1215 (1982).
- 8. L.Brus. Appl. Phys. A., 53, 465 (1991).
- 9. D.S.Chuu, C.M.Hsiao, W.N.Mei. Phys. Rev. B., 46, 3898 (1992).
- А.Ф.Никифоров, В.Б.Уваров. Специальные функции магематической физики. М., Наука, 1970.
- 11. J.S.Pan, H.B.Pan. Phys. Stat. Sol.(b), 148, 129 (1988).

THEORY OF IMPURITY STATES IN SEMICONDUCTING MICROCRYSTALS

A.S.GASPARIAN, E.M.KAZARIAN

Energy states of the hydrogen-like impurity localized in the center of the microcrystal dispersed in a dielectric matrix, are investigated. The effect of the microcrystal sizes on the 1S, 2S, 2P bound states, taking into account the finiteness of the potential well, is considered.

ԽԱՌՆՈՒՐԴԱՅԻՆ ՎԻճԱԿՆԵՐԻ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ՄԻԿՐՈԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ա.Ս.ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Է.Մ.ՂԱՋԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են դիէլեկտրիկ մատրիցում աճեցված եռաչափ կիսահաղորդչային միկրոբյուրեղի կենտրոնում տեղադրված ջրածնանման խառնուրդի էներգիական վիճակները։ Դիտարկված է IS, 2S, 2P կապված վիճակների կախվածությունը միկրոբյուրեղի չափսերից, պոտենցիալ հորի վերջավորության հաշվառմամբ։ Известия НАН Армении, Физика, т.32, №2, с.91-99 (1997)

УДК 539.21

К ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ ГАЗА ПОЛУПРОВОДНИКОМ

В. М. АРУТЮНЯН, Г. С. АГАБАБЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 20 сентября 1996г.)

Показано, что заряжение поверхности полупроводникового сенсора электронами может привести к значительному увеличению десорбции, новому члену в уравнении кинетики и, как следствие, появлению новых закономерностей. Указаны границы применимости теорий Ленгмюра и Генри, а также работы, в которых корневые зависимости поверхностной проводимости сенсора от давления газа наблюдались на опыте.

Силы, возникающие между адсорбатом и твердым телом, могут иметь различную природу[1,2]. При слабом взаимодействии (например, при ван-дер-ваальсовской адсорбции) адсорбированные частицы остаются электрически нейтральными, связь между ними и кристаллической решеткой осуществляется без участия свободных электронов и дырок. Необходимость создания химических полупроводниковых сенсоров для определения концентрации того или иного газа или соответствующих ионов в жидком электролите требует вместе с тем поиска таких систем адсорбат-адсорбент, в которых о степени взаимодействия газа или жидкой среды с полупроводником нужно судить по электрическому "выходу" полупроводникового сенсора (по изменению электрического потенциала или проводимости полупроводника) [3]. Регистрацию соответствующих изменений напряжения или тока можно осуществлять с большой точностью.

Детектируемые газовые молекулы, однако, не должны безвозвратно "связываться" на поверхности полупроводника, они могут уходить с поверхности в газовую фазу. Это означает, что полупроводник должен в каком-то смысле быть "инертной" средой для детектируемого газа, не образовывать с газом сколь-нибудь прочных химических соединений. Вместе с тем свободные носители заряда (электроны и дырки в

полупроводнике) и сорбированные частицы должны образовывать заряженные состояния. Вариантов образования такой "прочной" связи очень много, простейший пример – разложение молекулы водорода при контакте с полупроводником на два протона, связывающих затем два электрона из зоны проводимости полупроводника. Любое такое образование путем делокализации или локализации свободных носителей заряда требует затраты некоторой энергии активации (теплоты адсорбции) *E*, поэтому, как правило, требуется предварительная активация системы (например, нагрев рабочего тела сенсора). Отметим, что при адсорбции, конечно, необязательна диссоцация газовых молекул, они могут сохранить свою "индивидуальность". Важно лишь, чтобы взаимодействие газа с полупроводником сопровождалось бы образованием таких состояний, которые могут взаимодействовать со свободными электронами и дырками.

Электронная теория адсорбции развивается давно, в этой области имеются большие достижения (см., например, [1,2]). Характерным для этих работ является идеализация поверхности твердого тела (не учтены собственные, т.н. "биографические" поверхностные состояния), не учтена также возможность заряжения слоя адсорбента.

В настоящей работе показано, что заряжение свободными носителями этого слоя при определенных условиях может заметно сказаться на форме изотермы и соответствующего кинетического уравнения адсорбции.

Как известно (см., например, [1,2]), потенциальные кривые адсорбционного взаимодействия могут быть представлены в виде двух зависимостей (рис.1). Кривая 1 соответствует ван-дер-ваальсовской адсорбции, кривая 2 с глубоким минимумом – химической адсорбции. Возможна справа и третья кривая, которая будет соответствовать диссоцированной форме хемосорбции. Этот вариант ниже не будет рассмотрен. Важно, что величина активационного барьера Q между состояниями может быть довольно большой. Обычно считается, что Qзависит от температуры адсорбента и степени заполнения адсорбатом поверхности твердого тела. Если же мы учтем взаимодействие свободных носителей заряда (например, электронов) на поверхности, т.е. то, что захват какого-то числа электронов в этом слое затрудняет захват

последующих электронов из-за взаимного отталкивания, несмотря на наличие еще свободных мест на поверхности, то должно наблюдаться ослабление связи между свободными электронами и адсорбированными частицами. Теплота адсорбции Q уменьшится на некоторую энергию W, и потенциальная кривая изменится (см. кривую 3 на рис.1).



Рис.1. Завивсимости энергии взаимодействия от расстояния: 1 – ван-дер-ваальсовская адсорбция; 2 – химическая адсорбция; 3 – диссоцированная адсорбция.

При расчете энергии W будем считать, что поверхность полупроводника имеет круглую форму. Вначале вычислим электрический потенциал адсорбционного слоя с учетом того, что в глубине полупроводника потенциал φ по определению равен нулю. В условиях, когда в кольце dS на поверхности сенсора создана плотность поверхностного заряда, на электрон, помещенный в точку m (рис.2), будет действовать поле

$$d\varphi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\sigma \, dS}{R},\tag{1}$$

где *R* – расстояние от точки *m* до кольца. В случае однородного распределения электронов на поверхности и "одноэлектронной" связи, нетрудно убедиться в том, что для сенсора, имеющего радиус *A*, потенциал *φ* равен

$$\varphi = \frac{eN}{2\varepsilon_0} A.$$
 (2)



Рис.2. Участок поверхности сенсора с электроном в точке т.

Тогда для энергии Шимеем

$$W = \eta N, \qquad (3)$$

где

$$e = \frac{e^2 A}{2\varepsilon_0},$$
 (4)

Здесь N – число электронов на единицу поверхности слоя адсорбции , остальные обозначения – обычные.

Если считать, что молекула газа, попавшая на центр адсорбции на поверхности полупроводника, тут же локализует один электрон на один атом или радикал газа, то N характеризует не только число электронов, но и концентрацию газовых молекул, взаимодействующих с полупроводником. С учетом того, что число центров адсорбции N, на единице поверхности полупроводника – вполне конкретная и конечная величина, по крайней мере, определяемая размером молекулы, энергия W не превысит значения

$$W_{\max} = \frac{e^2}{2\pi A\varepsilon_0} N_i, \qquad (5)$$

где N₁ – полное число центров адсорбции в слое. Зависимость W от N вряд ли существенным образом изменится для других геометрических разновидностей формы поготучности сенсора. Однако ясно, что заряжение электронами (отрицательное) поверхности сенсора ведет к уменьшению энергии активации (теплоты адсорбции) на величину ηN , что равносильно в каком-то смысле уменьшению работы выхода из поверхностного состояния на эту же величину. Естественно предположить, что положительное заряжение приведет к противоположному эффекту – увеличению энергетического барьера.

Рассмотрим в рамках обычной теории кинетику адсорбции в условиях заряжения поверхности "одноэлектронным" газом. Хорошо известно уравнение кинетики [1]

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N_t - N) - \beta' N \tag{6}$$

где P – давление газа, а принятые в [1] обозначения не меняются, лишь согласно (3) Q уменьшается на величину $W=\eta N$:

$$\alpha = \frac{\chi S}{\left(2\pi m_* kT\right)^{\frac{1}{2}}}, \quad \beta = \beta_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right), \quad \beta' = \beta \exp\left(\frac{W}{kT}\right), \quad (7)$$

В (7) χ – вероятность удерживания молекулы газа на центре адсорбции, S – эффективная поверхность молекулы газа, m_* – масса адсорбированной молекулы, k –константа Больцмана, t – время, T – температура. Уменьшение Q приводит к записи уравнения (6) в виде

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P (N_t - N) - N\beta \exp\left(\frac{W}{kT}\right).$$
(8)

Это уравнение свидетельствует о том, что число молекул, уходящих с поверхности полупроводника в газовую фазу, увеличивается в exp(W/kT) раз по сравнению с обычным случаем, описываемым теорией Ленгмюра. В (6)-(8) оставлены те же обозначения, что и в [1]. Согласно (3)

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N_t - N) - N\beta \exp\left(\frac{\eta N}{kT}\right).$$
(9)

Это трансцендентное уравнение аналитически решить нельзя. В условиях, когда $\eta N < kT$, экспоненту можно разложить в ряд. Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, получим

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P \left(N_t - \mu \right) - N\beta - \frac{\beta N^2 \eta}{kT}.$$
 (10)

При комнатной температуре для кремниевых сенсоров даже с очень малым диаметром поверхности (100 Å) вплоть до очень больших концентраций $N_t \sim 10^{13}$ см⁻², энергия W не превышает 0,9 эВ. Решая уравнение (10) для стационарного случая, получим следующее выражение для изотермы:

$$\Theta = \frac{N_{\infty}}{N_{l}} = C(Pb+1) \left[\sqrt{1 + \frac{2Pb}{C(Pb+1)^{2}}} - 1 \right], \tag{11}$$

где

$$C = \frac{kT\varepsilon_0}{AN_1 e^2}, \quad b = \frac{\alpha}{\beta}.$$
 (12)

Если под корнем член рядом с единицей мал, из уравнения (11) нетрудно получить изотермы Ленгмюра и, соответственно, изотермы Генри. При этом вновь достаточно ограничиться двумя членами разложения квадратичного корня в ряд. В случае, когда

$$2Pb > C(Pb+1)^2$$
, (13)

вновь ограничиваясь двумя членами разложения в ряд, получим

$$\Theta_{\infty} \cong \sqrt{2CPb - C(Pb+1)}. \tag{14}$$

Анализ выражений (11) и (14) показывает, что при C<1 возможна область давлений газа, где изотерма (14) имеет преимущественно корневой характер от давления газа P. Такая зависимость для одноэлектронных систем не объясняется в рамках теорий Ленгмюра и Генри – квадратичная зависимость возможна здесь в условиях, когда молекула диссоциирует на две частицы, каждая из которых занимает свой адсорбционный центр. Этот процесс требует другой записи уравнения (6), да и сама форма соответствующих (11) или (14) уравнений иная (см. [1]).

Численные оценки показывают, что даже при предельных значениях $N_t \equiv 10^{13}$ см⁻² величина параметра *С* меньше единицы вплоть до очень высоких температур. Такие полупроводниковые газовые сенсоры редко работают в условиях столь сильного подогрева рабочего тела [3]. При комнатной температуре и $N_t = 10^{12}$ см⁻², *С*=0.016 закономерность (14)

справедлива при давлениях *P*, меньших 100β/α. В этом диапазоне давлений теория Ленгмюра для диссоциированных на два атома молекул газа уже не справедлива. На рис.3 показаны изотермы для различных значений *C*, описываемых уравнением (11). Видно, что с уменьшением *C* изотерма все больше отклоняется от обычной изотермы Ленгмюра, проявляется новая (корневая) зависимость концентрации, а следовательно, и поверхностной проводимости сенсора от давления газа. Этот случай был проанализирован ранее в [4], там же имеются ссылки на экспериментальные работы, в которых наблюдались корневые зависимости [5-7].



Рис.3. Изотермы для разных значений С: 1 – 1; 2 – 0,1; 3 – 0,01.

Решение уравнения (10) позволяет получить и кинетическое уравнение в виде, отличающемся от ленгмюровского [4]. Нетрудно убедиться, что теперь

$$\Theta(t) = \frac{N(t)}{N_t} = 2 \left(1 + \frac{1}{Pb} \right)^{-1} \left[1 + \operatorname{cth} \frac{\tau t}{2} \sqrt{1 + \frac{2Pb}{C(Pb+1)^2}} \right]^{-1}, \quad (15)$$

где

$$\tau = (\alpha P + \beta) \sqrt{1 + \frac{2Pb}{(Pb+1)^2 C}}.$$
 (16)

При C>1 выражение (15) сводится к выражению для ленгмюровской кинетики. Графики функции (15) для различных С показаны на рис.4.



Рис.4. Зависимость N от времени.

В заключение отметим, что реализованное здесь более общее, чем известные, рассмотрение явления адсорбции газа на полупроводник, каждая молекула которого связывает (локализует) только один электрон, в условиях заряжения поверхности показывает возможность появления новых закономерностей и указывает границы применимости известных теорий Ленгмюра и Генри. Новые корневые зависимости концентрации и поверхностной проводимости от давления наблюдались на эксперименте.

Данная работа выполнена в рамках темы 96-907, поддерживаемой Министерством образования и науки РА.

ЛИТЕРАТУРА

- Ф.Ф.Волькенштейн. Физико-химия поверхности полупроводников, М., Наука, 1973.
- В.Ф.Киселев, О.В.Крылов. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков", М., Наука, 1978, 256с.
- 3. В.М.Арутюнян. Химические сенсоры, Ереван, Изд.Лрату, 1992, 50с.
- 4. В.М.Арутюнян. Микроэлектроника, 20, в.4, 337 (1991).
- 5. V.M.Aroutiounian. Chemical Sensors, 9, Suppl. B, 197 (1993).
- 6. V.M.Aroutiounian. In: Eurosensors VII. Budapest, Book of Abstracts, p.123, 1993.
- А.И.Бутурлин и др. "Газочувствительные датчики на основе металлоксидных полупроводников", Зарубежная электронная техника, ¹10, 3 (1983).
- 8. J.W.Gartner. Sensors and actuators, 14, 373 (1989).
- K.S.Goto. "Solid state electrochemistry and its applications to sensors and electronic, devices". Materials Scienses Monographs, 49 (Elsevier, 1988, p.341).

ON THE THEORY OF GAS ADSORPTION ON SEMICONDUCTOR

V.M.AROUTIOUNIAN and G.S.AGHABABIAN

It is shown that a charging of the surface of a semiconductor by electrons can lead to an effective increase of the desorption, to a new term in the kinetic equation, and, as a result, the appearance of new regularities – both in the adsorption isotherm and in the kinetic equation. We are point out the range of applications of the Langmuir and Henry theories as well as give references where root dependences of the surface conduction on the pressure are observed in experiment.

ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉՈՒՄ ԳԱԶԻ ԱԴՍՈՐԲՅԻԱՅԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ.Մ.ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ.Ս.ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ

Յույց է տրված, որ կիսահաղորդչային սենսորի մակերեսի էլեկտրոններով լիցքավորումը կարող է բերել դեսորբցիայի զգալի ավելացմանը, կինետիկայի հավասարումում նոր անդամի և, որպես հետևանք, նոր օրինաչափությունների երևան գալուն։ Նշված են Լենգմյուրի և Հենրիի տեսությունների օգտագործման սահմանները, ինչպես նաև այն աշխատանքները, որտեղ մակերևույթային հաղորդականության արմատային կախումները գազի ճնշումից նկատվել են փորձում։ Известия НАН Армении, Физика, т.32, №2, с.100-112 (1997)

УДК 621.373

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТИПНЫХ nInSb-nGaAs ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ С РЕЗКОЙ И ПЛАВНОЙ ГРАНИЦЕЙ ПЕРЕХОДА

А.Г.АЛЕКСАНЯН, К.Э.АВДЖЯН, Р.К.КАЗАРЯН, Л.А.МАТЕВОСЯН

Институт радиофизики и электроники НАН Армении

(Поступила в редакцию 22 января 1996г.)

Исследованы спектральные характеристики изотипных nInSb-nGaAs гетеропереходов (ГП) с резкой и плавной границей перехода. Для ГП с резкой границей перехода фотонапряжение изменяет знак при определенной длине волны падающего излучения, которая зависит от приложенного напряжения. Для ГП с плавной границей этого не происходит, а ширима спектра фоточувствительности значительно сужена и смещена в длинноволновую область. Полученные результаты использованы для расчета инфракрасного пирометра.

В последние годы благодаря успехам полупроводниковой технологии значительно активизировались работы по созданию и исследованию многослойных структур со слоями субмикронной толщины. Хорошо известно, что при решении разного рода прикладных задач учитывается граница раздела ГП, играющая решающую роль при переходе к малым микроэлектроники. Например, изделий при создании размерам инжекционных полупроводниковых приборов на основе ГП важным является соответствие параметров решеток. При создании другого класса полупроводниковых приборов (фотоприемники, пирометры с нулевой индикацией) такой жесткий фактор не ставится, в случае же пирометра с нулевой индикацией неидеальность ГП необходима.

В данной работе показано, что ГП на основе рассогласованных (14%) по параметру решеток полупроводниковых соединений InSb и GaAs, полученные методом лазерно-импульсного осаждения (ЛИО), в зависимости от технологического режима их получения могут быть использованы как в качестве приемника излучения с нулевым индикатором, так и в инжекционных приборах [1]. Метод ЛИО здесь использован ввиду ряда преимуществ, например, таких, как конгруэтность осаждения, низкотемпературный рост. Установка для получения ГП nInSb-nGaAs состояла из оптического квантового генератора (ОКГ, стекло с Nd³⁺), работающего в режиме модулированной добротности (длительность импульса 30 нс, энергия в импульсе 1 Дж, интенсивность в зоне облучения мишени ~10⁸ Bt/cm²) и вакуумной камеры с остаточным давлением газов ~ 10⁻⁶ мм рт. ст.

Режим модулированной добротности ОКГ был выбран исходя из того, что в данном режиме ориентированный рост слоев происходит при более низких температурах, что снижает вероятность взаимной диффузии материалов подложки и слоя.

При получении ГП в качестве подложек использованы полированные кристаллические пластины nInSb марки ПСИ-680-560, а в качестве мишени - таблетки из nGaAs марки АГЧТ 3-17. Слои nGaAs толщиной 0,3 мкм осаждены в вакууме 10⁻⁶ мм рт. ст. при температуре роста 300-350°С. За каждый испаряющий импульс осаждался слой толщиной 6+8 Å. Тыловой контакт к подложке nInSb был изготовлен из In с защитным слоем Ag и отожжен во время нанесения слоя GaAs. Изготовленные фотодиодные структуры имели освещаемую поверхность 4 х 4 мм².

Спектральная зависимость фотоотклика ГП (ГП освещался со стороны широкозонного GaAs) была получена на спектрометре ИКС-21 при температуре T = 120 К.

Известно, что неидеальные ГП (к этому классу относится и исследуемый нами ГП nInSb-nGaAs) на границе раздела содержат большое число состояний, зависящее от рассогласования решеток, что сильно влияет на фотоэлектрические свойства ГП. Теоретические расчеты [2] указывают на возможность изменения знака фотоотклика на спектральной кривой. Среди изотипных неидеальных . П наиболее изучены системы nGe-nSi, nSi-nCdS, nGe-nCdSe. Во всех приведенных случаях имеет место изменение знака фотоотклика соответст. Ано при λ =1,2; 1,8; 0,53; 1,5-1,6 мкм в зависимости от приложенного напряжения. На рис.1 приведены спектры фотоотклика полученного нами ГП nInSb-nGaAs при различных смещениях.



Рис.1. Спектральная зависимость относительной фоточувствительности ГП nlnSb-nGaAs при различных смещениях: 1) V = 0; 2) V = 25 мB; 3) V = 50 мB; 4) V = 75 мB; 5) V = 150 мB; 6) nlnSb-InGaAsSb ГП с переходной областью при V = 0 (пунктирная линия).

Как видно, в области фундаментального поглощения InSb при смещениях от нуля до 75 мВ наблюдается изменение знака фотоотклика, что, как уже было отмечено выше, связано с состояниями на границе ГП, возникающими из-за рассогласования решеток.

Полученный нами ГП nInSb-nGaAs, как будет показано ниже, может работать как нулевой индикатор длины волны и пирометр в диапазоне 5,3-5,5 мкм.

Следует отметить, что на неидеальном ГП nInSb-nGaAs и в данном диапазоне длин волн подобное явление наблюдается впервые [1]. Это связано с тем, что при увеличении рассогласования параметров решеток ориентированный рост пленок затрудняется и получение резких по границе кристаллических ГП nInSb-nGaAs обычными методами практически невозможно.

Как уже было отмечено выше, при изготовлении инжекционных полупроводниковых приборов на ГП выбираются почти идеальные по параметру решетки пары, что резко сужает класс используемых полупроводников. Снизить несоответствие решеток можно, использовав переходную область (ПО), состоящую из полупроводниковых слоев с постепенно изменяющейся постоянной решетки. В [3] было отмечено, что использование ПО, состоящей из ультратонких слоев четырехкомпонентного твердого раствора (GaAs)_x(InSb)_{1-х} должно уменьшить число состояний на границе ГП nInSb-nGaAs.

Технология получения слоев (GaAs), (InSb), описана в [4]. Состав (GaAs), (InSb) .- х регулировался полученных слоев соотношением конденсирующихся потоков InSb и GaAs. В едином технологическом цикле на подложке nInSb при температуре роста в интервале T=280+300°C в вакууме 5.10⁻⁶ мм рт. ст. была нанесена ПО, содержащая три (GaAs),(InSb)1-x чередующихся СЛОЯ различного состава: -1 (GaAs)0.28(InSb)0.72 с параметром решетки d=6,26 Å; 2 - (GaAs)0.47(InSb)0.53 с d=6,1 Å; 3 - (GaAs)0.79(InSb)0.21 с d=5,83 Å с общей толщиной 150 Å. После роста слоя ПО был наращен слой GaAs с толщиной 0,3 мкм. На рис.1 приведен спектр фотоотклика ГП nInSb-nGaAs с переходной областью при нулевом смещении. Для сравнения на том же рисунке приведен спектр фотоотклика ГП nInSb-nGaAs без переходной области при нулевом смещении. Как видно из рис.1, в исследуемом диапазоне длин волн изменение знака фотоотклика не наблюдается. Изменение знака фотоотклика не наблюдалось и при различных приложенных смещениях. Тот факт, что у ГП с ПО знак фотоотклика не меняется в зависимости от длины волны и смещения, указывает на уменьшение числа состояний на границе раздела ГП nInSb-nGaAs с ПО, что в конечном итоге дает возможность использования данного ГП B инжекционных полупроводниковых приборах.

Для объяснения спектральной зависимости фотонапряжения на ГП будем исходить из диаграммы энергетических зон nInSb-nGaAs, (см. рис.2) согласно туннельной модели типа модели Ван-Рювена [5]. В этой модели граница раздела рассматривается B виде двух поверхностей полупроводников, разделенных в пространстве, причем, каждая со своими собственными состояниями, имеющими близкие энергии и действующими как центры с большим сечением захвата. Из-за большого числа частично заполненных состояний, которые придают поверхности металлический характер, представим, что полупроводниковый ГП состоит из трех Шоттки InSb отдельных переходов: барьер между первым полупроводником и его собственной металлоподобной поверхностью, металлоподобной барьер Шоттки между поверхностью второго полупроводника GaAs и им самим и металлический контакт между двумя

плоскостями поверхностных состояний.



Рис.2. Энергетическая диаграмма резкого изотипного ГП nInSbnGaAs.

Фотоэлектрические свойства такого гетероперехода проанализируем для двух диодов Шоттки с помощью соотношений, связывающих ток и напряжение.

Излучение на ГП падает со стороны широкозонного полупроводника nGaAs и может меняться в области длин волн 3,5 - 6,5 мкм.

В рассматриваемой частотной области вклад в фототок дает фотоэмиссия электронов из поверхностных состояний nInSb и nGaAs, валентной зоны узкозонного полупроводника nInSb и из свободных состояний зоны проводимости nInSb. Тогда соотношения, связывающие ток и напряжение, можно представить в виде:

$$I_{1} = I_{S1} \left[\exp(A_{1}V_{1}) - 1 \right] - I_{R1},$$

$$I_{2} = I_{S2} \left[\exp(-A_{2}V_{2}) - 1 \right] + I_{R2},$$
(1)

где I_{R1} , I_{R2} - плотности фототоков через диоды Шоттки 1 и 2; $I_{S1} [\exp(A_1V_1) - 1]$ и $I_{S2} [\exp(A_2V_2) - 1]$ - плотности темновых токов основных носителей через диоды 1 и 2, когда к гетеропереходу приложено напряжение $V=V_1+V_2$, причем плюс приложен к GaAs (обратное смещение). Из (1) при малых фотосигналах, когда $I_{R1} / I_{S1} \ll 1$ и $I_{R2} / I_{S2} \ll 1$, для фотонапряжения V_{XX} получим:

$$V_{XX} = \frac{I_{R1}}{A_1 I_{S1}} - \frac{I_{R2}}{A_2 I_{S2}} .$$
 (2)

Поскольку I_{R1} , I_{R2} сильно зависят от энергии квантов падающего излучения, приложенного смещения и от параметров, характеризующих барьеры, то из (2) следует, что V_{XX} может менять знак в зависимости от частоты падающего излучения, а сама частота при которой фотонапряжение меняет знак, зависит от приложенного к ГП напряжения.

Поскольку толщина барьера в nGaAs (n₁ = 3 10¹⁷ см⁻³) много меньше, чем толщина барьера в вInSb ($n_2 = 5.10^{14}$ см⁻³), то при прочих равных условиях туннельный поток при фотовозбуждении приповерхностных состояний в направлении nGaAs будет больше, чем туннельный поток фотоэлектронов из приповерхностных состояний в сторону nInSb, пока частота падающего излучения такова, что она вызывает переходы электронов с уровня Ферми приграничных состояний на энергетические уровни, расположенные под барьером Vol. Будем считать, что поток nGaAs дает отрицательный фотосигнал, a nInSb электронов положительный фотосигнал. Отрицательный фотосигнал в области энергий фотона, меньшей ширины запрещенной зоны InSb, формируется фотоэлектронов, рожденных потоком на поверхностных **VDOBHЯX** широкозонного полупроводника nGaAs, туннелирующих сквозь барьер между поверхностью nGaAs и его объемом. Для этих же энергий фотона туннелирование через барьер в InSb. мало, поскольку ширина объемного заряда в nInSb значительно (на порядок) больше, чем в nGaAs. С ростом энергии фотона для рожденных на поверхностных уровнях InSb электронов барьер и его ширина уменьшаются и туннелирование электронов в объем InSb возрастает. При энергиях фотона, когда электроны оказываются над барьером InSb, поток рожденные диффундирующих приводит электронов резко возрастает и K отрицательной области . формированию максимального сигнала B фотосигнала. Одновременно растет и поток электронов в GaAs, но скорость его роста в InSb больше. С ростом энергии фотона отрицательный фотосигнал уменьшается и обращается в нуль, когда энергия фотона такова, что начинаются межзонные переходы в InSb, увеличивая поток электронов в nInSb. С дальнейшим ростом энергии

фотона фотосигнал становится положительным и возрастает из-за роста коэффициента поглощения в InSb, а, следовательно, и увеличения плотности электронного потока в InSb; при этом электроны оказываются под барьером в InSb, а дырки скатываются в приграничную "ямку" валентной зоны. Отметим, что одновременно идет и поглощение на поверхностных уровнях GaAs и их туннелирование в GaAs. Поток электронов здесь также возрастает из-за уменьшения ширины и высоты барьера, но остается малым по сравнению с потоком в InSb, поскольку коэффициент поглощения в InSb значительно больше, чем коэффициент поглощения на поверхностных состояниях GaAs.

В области еще больших энергий фотона, когда скорость роста коэффициента поглощения уменьшается (возбуждение InSb идет практически у поверхности, $l \sim k^{-1} \sim 10^{-4}$ см, что значительно меньше области объемного заряда InSb), а туннелирование в GaAs продолжает расти, при энергиях $\hbar \omega = 0,225$ эВ начинает формироваться максимум положительного сигнала, и дальнейший рост энергии фотона приводит к уменьшению положительного фотосигнала.

Пусть теперь к ГП приложено внешнее напряжение $V=V_1+V_2$ (<+> приложен к GaAs, обратное смещение). Здесь V_1 и V_2 – части приложенного напряжения, приходящиеся на полупроводники InSb и GaAs соответственно,

Напряжение V_1 уменьшает величину барьера InSb, поднимая край зоны к вершине барьера, а V_2 увеличивает величину барьера в GaAs. Для фиксированной энергии фотона в области за краем фундаментального поглощения InSb фотоэлектрон оказывается под барьером в запрещенной зоне, а ширина барьера в GaAs на этом уровне увеличивается, уменьшая поток электронов из GaAs к поверхности.

Легко видеть, что для всех частот излучения отрицательный фотосигнал при обратном смещении возрастает, а положительный убывает. Так, например, для энергии фотонов, меньшей ширины запрещенной зоны, приложенное смещение увеличивает результирующий поток электронов в GaAs и уменьшает в InSb. Отрицательный фотосигнал возрастает с ростом энергии фотона быстрее, чем без смещения. Когда энергия фотома становится такой, что электроны, рожденные у

поверхности InSb, оказываются над барьером, формируется максимум отрицательного фотосигнала.

Поскольку максимальное значение отрицательного фотосигнала возрастает с полем, то обращение в нуль и изменение знака фотосигнала с ростом энергии фотона требует большого коэффициента поглощения. Поэтому энергия фотона, при которой значение фотосигнала обращается в нуль, смещается в сторону больших энергий. С дальнейшим ростом энергии фотона положительный фотосигнал возрастает, но так как это происходит на фоне большего, чем в отсутствие смещения, отрицательного сигнала, то максимальное значение положительного фотосигнала уменьшается, и с ростом энергии положительный фотосигнал начинает уменьшаться.

С ростом приложенного смешения, когда V₁ таково, что барьер V_{D1} полностью снимается полем, положительный сигнал исчезает.

Таким образом, с приложением внешнего обратного смещения максимальное значение отрицательного фотосигнала возрастает, а положительного – уменьшается. Длина волны λ_0 , при которой фотосигнал обращается в нуль, смещается в коротковолновую сторону и линейно зависит от величины приложенного напряжения. Максимальные значения отрицательного и положительного фотосигналов (имеющие тенденцию смещения в сторону больших энергий) в пределах ошибок эксперимента сохраняются при тех же значениях энергий фотона и лишь при больших значениях $V \ge V_{\text{DI}}$, при которых исчезает положительный фотосигнал, максимальное значение отрицательного фотосигнала смещается в коротковолновую сторону.

На рис.1 пунктирной линией приведен результат спектральной зависимости фотосигнала для ГП с переходной областью. Как видно из рис.1, фотонапряжение не изменяет знака, оставаясь отрицательным при всех смещениях, а край появления фотонапряжения смещается в длинноволновую область. Поскольку переходная область ГП уменьшает различие постоянных решеток от слоя к слою, то, следовательно, уменьшается и число состояний на границе раздела, а это приводит к изменению энергетической диаграммы ГП, которая уже имеет вид, показанный на рис.3. В этом случае из-за большого легирования GaAs и



Рис.3. Энергетическая диаграмма изотипного ГП nInSb-InGaAsSb-nGaAs.

малой величины электронного сродства по сравнению nInSb, электроны диффундируют в nInSb и на стороне GaAs образуется положительный объемный заряд, а в InSb - обогащенный электронами слой, который приводит к изгибу зон InSb вниз и образованию квантовой ямы на границе ГП nInSb-nGaAs. Поэтому в случае ГП с переходной областью происходит радикальное изменение энергетической диаграммы и, как следствие, механизма возникновения фотонапряжения и ее спектральной зависимости. Здесь фотоны поглощаются электронами, находящимися на квантовом уровне, последние переходят в свободные состояния InSb, откуда и туннелируют в GaAs, осуществляя разделение зарядов и появление фотонапряжения. С ростом энергии фотона как коэффициент поглощения, так и вероятность туннелирования растут, поэтому возрастает и фотосигнал. Этот рост происходит до тех пор, пока коэффициент поглощения растет. Когда энергия фотона становится такой, что соответствующий ему импульс рожденного электрона становится равным и импульса локализованного больше неопределенности электрона, коэффициент поглощения начинает уменьшаться. Именно при этих значениях энергии фотона начинает формироваться максимум фотосигнала и при дальнейшем увеличении энергии фотона фотосигнал уменьшается. Легко видеть, что в этом случае, как показано на рис.1, спектральная ширина линии фотосигнала значительно сужена и лежит своей длинноволновой частью за краем поглощения InSb. Таким образом, переходная область ГП изменяет энергетическую диаграмму ГП, механизм поглощения и разделения зарядов.

Ниже остановимся на возможности создания инфракрасного

пирометра.

Как было отмечено выше, при освещении фоточувствительного полупроводникового гетероперехода с двойным обеднением возникает фотонапряжение, знак которого зависит от длины волны падающего излучения как при нулевом смещении, так и при смещениях в обратном направлении, т.е. когда плюс приложен к GaAs. При этом наблюдается сильная зависимость фоточувствительности и длины волны, на которой имеет место изменение знака, от величины смещения. Эта зависимость фотовольтаических свойств nInSb-nGaAs гетероперехода от смещения здесь будет использована для расчета пирометра с нулевой индикацией. Принцип работы пирометра заключается в том, что, когда на гетеропереход nInSb-nGaAs падает излучение от абсолютно черного тела со стороны широкозонного GaAs, существует единственное напряжение, при котором фотонапряжение обращается в нуль. Поскольку спектральное распределение излучения, падающего на гетеропереход, зависит от температуры абсолютно черного тела, напряжение смещения может быть калибровано непосредственно в значениях температуры.

Для описания работы пирометра представим кривую фоточувствительности в зависимости от длины λ и напряжения V в виде

$$\nu = \dot{A}(V)\sin\frac{2\pi\lambda}{\Delta\lambda} + B(V).$$
(3)

Для области длин волн между

$$\lambda_{1} = \frac{\Delta \lambda_{1}}{2\pi} \left[(-1)^{n} \operatorname{arcsin} \left(-\frac{B_{1}}{A_{1}} \right) + \pi n \right]$$

и $\lambda_0 \nu$ $(\lambda_1, V) \ge 0$ и $\nu \le 0$ для $[\lambda_0, \lambda_2]$, где

$$\lambda_2 = \frac{\Delta \lambda_2}{2\pi} \left[(-1)^n \arcsin\left(-\frac{B_2}{A_2}\right) + \pi n \right].$$

Лучшая аппроксимация получается, когда

 $\begin{array}{l} A_1 \left(V \right) \,=\, 9.45V - \, 1.23 \\ B_1 \left(V \right) \,=\, -0.33V - \, 0.28 \\ \Delta \lambda_1 \,=\, 2.8 \,\, \text{mkm} \end{array} \right\} \nu \geq 0, \qquad \qquad \begin{array}{l} A_2 \left(V \right) \,=\, 26.4V - \, 3.58 \\ B_2 \left(V \right) \,=\, -32V \,+\, 3.36 \\ \Delta \lambda_2 \,=\, 2.53 \,\, \text{mkm} \end{array} \right\} \nu \leq 0.$

Спектр излучения абсолютно черного тела, как известно, определяется законом Планка

$$f(\lambda,T) = \lambda^{-5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1}, \qquad (4)$$

где $h=6.6\cdot10^{-34}$ Джс, $c=3\cdot10^{10}$ см/сек, $k=1.38\cdot10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, λ – длина волны излучения, T – температура абсолютно черного тела.

Для среднего значения фотонапряжения можно записать

$$v = \frac{1}{\Delta \lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} v(\lambda, V) f(\lambda, T) d\lambda, \qquad (5)$$

Разбивая интеграл (5) на два с промежуточной точкой $\lambda_0(V)$, где фотонапряжение обращается в нуль, и применяя метод Лапласа [6] для оценки интеграла в каждой области [λ_1 , λ_0] и [λ_0 , λ_2], получим:

$$\overline{\nu} = -\frac{\Delta\lambda_1}{\Delta\lambda} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{B_1(V)}{A_1(V)} \right)^{3/2} A_1(V) f(\lambda_{m1}, T) + \frac{\Delta\lambda_2}{\Delta\lambda\sqrt{2\pi}} \left(1 + \frac{B_2(V)}{A_2(V)} \right)^{3/2} A_2 f(\lambda_{m2}, T) ,$$
(6)

Связь между температурой абсолютно черного тела и приложенным к ГП напряжением находим из (6) при условии $\overline{\nu} = 0$.

В результате имеем:

$$\frac{9}{7} \frac{A_{1}(V)}{A_{2}(V)} \frac{\left(1 - \frac{B_{1}(V)}{A_{1}(V)}\right)^{3/2}}{\left(1 + \frac{B_{2}(V)}{A_{2}(V)}\right)^{3/2}} = \left(\frac{\lambda_{m1}}{\lambda_{m2}}\right)^{4} \frac{\exp\left(\frac{t}{\lambda_{m1}T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{t}{\lambda_{m2}T}\right) - 1},$$
(7)

где

$$\lambda_{m1} = \frac{7}{4} \Delta \lambda_1, \quad \lambda_{m2} = \frac{9}{4} \Delta \lambda_2, \quad \lambda_0 = \frac{\Delta \lambda_{1,2}}{2\pi} \left[\arcsin\left(-\frac{B_{1,2}}{A_{1,2}}\right) + 4\pi \right], \quad t = \frac{hc}{k}$$

Левая часть равенства (7) зависит от V, а правая часть – от температуры T. Графики этих функций и графическое решение зависимости V от T приведены на рис.4.



Рис.4. График зависимостей f(V), f(T) и V(T) согласно (7).

В области линейной чувствительности прибора

$$\frac{dV}{d\lambda} = -\frac{2\pi}{\Delta\lambda} \frac{\left[1 - \left(\frac{B_{\rm I}}{A_{\rm I}}\right)^2\right]^{1/2} A_{\rm I}^2}{(-0.328A_{\rm I} - 9.45B_{\rm I})}$$

не зависит от λ , и $\lambda_0(V)$ есть линейная функция V, а $\frac{dV}{d\lambda} = 0,387$ В/мкм.

Таким образом, при освещении гетероперехода nInSb-nGaAs генерируются два фототока противоположного направления, в результате чего при определенной длине волны общий фототок обращается в нуль. Расчеты показывают, что прибор может служить нуль-частотомером в области (0,238-0,217) эВ с чувствительностью нулевой точки в линейной области, равной 0,387 В/мкм, и инфракрасным пирометром с чувствительностью 0,5 мВ/град при (110-200)К; 0,11 мВ/град при 300К; 40 мкВ/град при T = 500К.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.К.Э.Авджян, А.Г.Алексанян, Р.К.Казарян. I Всесоюзная конференция "Физические основы твердотельной электроники", Ленинград, том А, с. 160-161, 1989.
 - 2.А.Милнс, Д.Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник.

М., Мир, 1975.

- 3.А.Г.Алексанян, Р.К.Казарян, Л.А.Матевосян. Электронная промышленность, I, 55 (1982).
- 4.К.Э.Авджян, А.Г.Алексанян, Р.К.Казарян, Л.А.Матевосян, Г.Э.Мирзабекян. Квантовая электроника, 15, 181 (1988).
- 5.Б.Л.Шарма, Р.К.Пурохит. Полупроводниковые гетеропереходы. М., Советское радио, 1979.
- 6.М.А.Евграфов, Асимптотические оценки и целые функции. М., ГИФМЛ, 1962.

PHYSICAL CHARACTERISTICS OF ISOTYPE nInSb-nGaAs HETEROJUNCTIONS WITH DISTINCT OR SMOOTH INTERFACE

A.G. ALEXANIAN, K.E. AVDJIAN, R.K. KAZARIAN, and L.A. MATEVOSSIAN

Spectral characteristics of isotype nInSb-nGaAs heterojunctions (Hjs) having either a distinct or smooth transition boundary are considered in the paper. Photovoltaic characteristic of the sharp-boundary Hjs reverses its sign at a certain wavelength of the incident radiation. The wavelength value depends on the applied voltage. No such phenomenon was observed in Hjs with smooth boundary, while their photo-sensitivity spectrum was significantly narrower and shifted to shorter wavelengths. The obtained results are used in the design of infrared pirometers.

ԿՏՐՈՒԿ ԵՎ ՍԱՀՈՒՆ ՍԱՀՄԱՆՈՎ ninsb-nGaAs ՆՈՒՅՆԱՏԻՊ ՀԵՏԵՐԱԱՆՅՈՒՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա.Գ.ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Կ.Է.ԱՎՋՅԱՆ, Ռ.Ղ.ՂԱՋԱՐՅԱՆ, Լ.Ա.ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են կտրուկ և սահուն սահմանային անցումով ոԼոՏԵ-ոGaAs նույնատիպ հետերաանցումների (ՀԱ) սպեկտրալ բնութագրերը։ Կտրուկ սահմանով ՀԱ համար ֆոտոլարումը փոխում է նշանը ընկնող ճառագայթման ալիքի երկարության որոշակի արժեքի դեպքում, որը կախված է կիրառված լարումից։ Սահուն սահմանով ՀԱ համար դա տեղի չի ունենում։ Այս դեպքում ֆոտոզգայնության սպեկտրի լայնությունը զգալիորեն նեղանում է և շեղվում դեպի երկարալիքային տիրույթը։ Ստացված արդյունքները օգտագործվոած են ինֆրակարմիր պիրոմետրի հաշվարկի համար։ Известия НАН Армении, Физика, т.32, №2, с.113-116 (1997)

УДК 539.2

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА п-АЛКОКСИБЕНЗОАТОВ ХОЛЕСТЕРИНА

В.М. ГАЛСТЯН, А.Ц. САРКИСЯН, Э.Б. АБРАМЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении

(Поступила в редакцию 27 мая 1996г.)

Проведено исследование диэлектрических свойств и процессов старения некоторых холестерических жидких кристаллов в широком температурном интервале и в диапазоне частот от 30 Гц до 300 кГц. Обсуждается влияние межмолекулярных взоимодействий и конформационных особенностей молекул на предпереходные эффекты при фазовых переходах ТК-ХЖК.

В связи с широким применением высокотемпературных холестерических жидких кристаллов (ХЖК) становится необходимым исследование их электрофизических и эксплуатационных характеристик. Практически важно также изучение изменений этих характеристик во времени в зависимости от различных физико-химических условий эксплутации. Однако к настоящему времени комплексное исследование электрофизических свойств п-алкоксибензоатов холестерина, которые широко применяются как отдельные компоненты высокотемпературных термоиндикаторов (ТИ), не проводилось. Это, на наш взгляд, объясняется тем, что указанные иссяедования представляются достаточно трудной экспериментальной задачей из-за нестабильности этих веществ в атмосфере кислорода.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию диэлектрических свойств в процессе старения ХЖК гомологического ряда п-алкоксибензоатов холестерина. Измерения проводились на заводских образцах марки ХЧ.

Температуры фазовых переходов определялись дериватографом типа "Паулик-Паулик Эрдей". Диэлектрическую проницаемость (є), диэлектрические потерии (tgδ) и электропроводность (σ) измеряли в

цилиндрической, герметизированной ячейке из нержавеющей стали, конструкция которой подробно описана в [1]. Толщина слоя исследуемого образца в измерительном конденсаторе составляла 1мм. є, tgδ, σ измерялись мостами переменного тока типов E8-2 и TR-9701.

рис. 1 приведены кривые зависимостей є, tgo и Ha σ пэтоксибензоата холестерина от температуры. Как видно из рисунка, с увеличением температуры $\sigma(T)$ и $tg\delta(T)$ увеличиваются и достигают максимума при температуре на 3-4°С меньше точки фазового перехода кристалл (ТК) - ХЖК. Такие "предпереходные пики" у эфиров холестерина были обнаружены в [2]. В этой работе наличие таких пиков поляризацией поверхности раздела различных объяснялось фаз. флуктуационно возникающих в окрестности фазового перехода TK -> этих флуктуационных ХЖК. Кроме эффектов поляризации. вышеупомянутые предпереходные явления связаны и с двумя другими причинами.



Рис.1. Зависимость ε, tgδ и σ п-этоксибензоата холестерина от температуры.

Во-первых, согласно результатам работ [3,4], при фазовых переходах ТК-ХЖК ширина границы раздела фаз составляет 2-3 молекулярные длины. На этой границе молекулы приобретают более высокую подвижность, чем даже в изотропно жидкой (ИЖ) фазе [5], что существенно облегчает поляризуемость молекул и увеличивает электропроводность среды. Во-вторых, молекулы, образующие жидкий кристалл, имеют сложную структуру и, как показывают теоретические расчеты [6], их конформации весьма чувствительны к температурным изменениям и к влиянию кристаллического поля. Эта чувствительность может привести к предпереходным эффектам, тем более, что, как указано в [3], фазовые переходы ТК-ЖК происходят не при одной определенной температуре, а в некотором температурном интервале вокруг температуры фазового перехода.

Следует отметить, что при увеличении частоты электрического поля вышеуказанные точки максимума приближаются к точке фазового перехода, а величины этих максимумов уменьшаются. В ХЖК и ИЖ фазах электропроводность исследуемых объектов изменяется по закону Аррениуса с энергией активации 0,49 эВ в ХЖК фазе и 0,39 эВ в ИЖ фазе.

При плавлении є тоже увеличивается скачком в точке фазового перехода. Этот скачок связан с возникновением высокой подвижности молекулярных диполей. Величина скачка пропорциональна постоянному дипольному моменту молекул исследуемого образца. У п- этоксибензоата холестерина величина дипольного момента, рассчитанная по формуле Онзагера с использованием полученных нами экспериментальных значений є, составляет 1,6 Дебай. Из кривой температурной зависимости є следует, что в ХЖК фазе исследуемые вещества обладают более высокой поляризуемостью, чем в ИЖ фазе.





Проведены также исследования зависимости є и tgб от частоты электрического поля при температурах, включающих разные фазовые состояния вещества. Эти исследования показывают, что є и tgб увеличиваются при низких частотах (£ 10³Гц). Это увеличение обусловлено межграничной поляризацией, развитие которой приводит к поглощению энергии (к увеличению tgб).

На рис.2 приведены изменения о, є, tgδ в жидкокристаллической фазе п-этоксибензоата холестерина во времени, при выдержке образцов в атмосфере воздуха при 200°С в диффузионном режиме (старение в ячейке). Из рисунка следует, что є, tgδ, о в ХЖК состоянии исследуемого вещества увеличиваются. Когда опыт проводится в атмосфере азота, то изменения параметров образцов незначительны, а в случае чистого кислорода скорость изменения є, tgδ, о больше, чем в случае воздуха. Эти измерения дают основание считать, что основным процессом, приводящим к старению п-этоксибензоата холестерина является его окисление атмосферным кислородом.

Скорость окисления п-этоксибензоата холестерина, вычисленная из кинетических кривых окисления, равна W=1,5·10⁻⁶ моль/л·с, что в 3 раза больше скорости окисления эфиров холестерина.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М.Галстян, С.С.Сукиасян. В кн.: Органические реактивы для научных чсследований. М., Химия, 1988, с.103.

- 2. С.С.Сукиасян. Арм. хим. ж., 35, 76 (1982).
- 3. Л.С.Бежанова, А.Ц.Саркисян, С.М.Яйлоян. ЖПС, 63, 927 (1996).
- 4. И.А.Ахиезер, Л.Н.Давыдов, З.А.Спольник. ФТТ, 24, 2314 (1982).
- 5. А.Ц.Саркисян. Докторская диссертация. ИППФ НАН РА, Ереван, 1990.
- 6. А.Ц.Саркисян, С.М.Яйлоян. Ж. структурной химии, 30, №4, 173 (1989).

DIELECTRIC PROPERTIES OF CHOLESTEROL p-ALKOXYBENZOATE

V.M.GALSTYAN, A.T.SARKISSYAN, and E.V.ABRAHAMYAN

An investigation of the dielectric properties and ageing processes in some cholesteric liquid crystals in a wide temperature range and in the frequency region from 30 Hz to 300 kHz was carried out. The influence of intermolecular interactions and conformation peculiarities of molecules on the pretransitional effects in solid crystal—cholesteric liquid crystal transitions is discussed.

คกงแบงงานจากจากรง

10

Դ.Հ.Սարգսյան, Հ.Ա.Սարգսյան, Բ.Ա.Գլուշկո. Երրորդ հարմոնիկի արդյունավետ գեներացումը Rb-Xe խառնուրդով լցված ապազոդված՝ և ամբողջովին տարացվող շափյուղն անոթի մեջ փուլային համաձայնեցվածության	
 պայմաններում	63
Ն.Ո.Աղամալյան, Է.Ս.Վարդանյան, Ռ.Կ.Վովսեփյան, Ա.Ռ.Պողոսյան. Ֆոտոէլեկտրական հատկությունների յուրահատկությունները կապարի	5.1
մոլիբդատի բյուրեղներում	74
Ա.Ս.Գասայարյան, Է.Մ.Ղազարյան. Խառնուրդային վիճակների տեսությունը կիսահաղորդչային միկրոբյուրեղներում	83
Վ.Մ.Հարությունյան, Գ.Ս.Աղաբաբյան. Կիսահաղորդչային գազի աղսորբցիայի տեսության մասին	91
Ա.Գ.Ալեքսանյան, Կ.Է.Ավջյան, Ռ.Կ.Ղազարյան, Լ.Ա.Մաթևոսյան. Կտրուկ և սահուն սահմանով ոIոSb-ոGaAs նույնատիպ հետերոանցումների ֆիզիկական հատկությունները	100
Վ.Մ.Գ.ալստյան, Ա.Յ.Սարգսյան, Է.Ք.Աբրահամյան. Խոլեստերիկ պ-ալկօքսիբենզուստների դիէլեկտրիկ հատկությունները	113

CONTENTS

D.H.Sarkisyan, A.S.Sarkisyan, and B.A.Glushko . Efficient third harmonic generation in a sealed-off whole-heated sapphire cell filled with a phase-	
matched Rb-Xe mixture.	63
N.R.Agamalyan, E.S.Vartanyan, R.K.Hovsepyan, and A.R.Pogosyan. Mechanism of photoconductivity fluctuations in lead molibdate crystals	74
A.S.Gasparian and E.M.Kazarian. Theory of impurity states in semiconductor microcrystals	83
V.M.Aroutiounian and G.S.Aghababian. On the theory of gas adsorption on semiconductor	91
A.G.Alexanian, K.E.Avdjian, R.K.Kazarian, and L.A.Matevossian. Physical characteristics of isotype nInSb-nGaAs heterojunctions with distinct or smooth interface	100
V.M.Galstyan, A.Ts.Sarkissyan, and E.B.Abrahamyan. Dielectric properties of cholesterol p-alkoxybenzoate.	113

СОДЕРЖАНИЕ

Д.І.Саркисян, А.С.Саркисян, Б.А.І лушко. Эффективная генера- ция третьей гармоники в смеси Rb-Xe в цельнонагреваемой	
отпаянной сапфировой кювете в условиях фазового согласования	. 63
Н.Р.Агамалян, Э.С.Вартанян, Р.К.Овсепян, А.Р.Погосян. Механизм флуктуаций фотопроводимости в кристаллах молибдата	-
свинца	. 74
А.Г.Гаспарян, Э.М.Казарян. Теория примесных состояний в полупроводниковых микрокристаллах	. 83
В.М.Арутюнян, Г.С.Агабабян. К теории адсорбции газа полу- проводником	. 91
А.Г.Алексанян, К.Э.Авджян, Р.К.Казарян, Л.А.Матевосян. Физические свойства изотипных nInSb-nGaAs гетеропе- реходов с резкой и плавной границей перехода	100
В.М.Галстян, А.Ц.Саркисян, Э.Б.Абрамян. Диэлектрические свой- ства п-алкоксибензоатов холестерина	113