

16. Гнусов С.Ф., Иванов Ю.Ф., Проскуровский Д.И., Ротштейн В.П. Объемные изменения микротвердости сплава WC- сталь 110Г13 при воздействии низкоэнергетического сильноточного электронного пучка // Письма в ЖТФ, 25 (20), 1999.
17. Gnyusov S.F., Ivanov Yu.F., Rotshtein V.P. Surface and bulk modification of austenite high-manganese steel type of 110Г13 with low-energy, high-current electron beam // Proc. of 5th Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (5th CMM), Tomsk, Russia, 2000.
18. Perry A., Matossian J., Bull S. et al. Rapid thermal processing of TiN coatings deposited by chemical and physical vapor deposition using a low-energy, high-current electron beam: microstructural studies and properties // Metallurgical and Materials Transaction, 30 A, 1999.
19. Модификация и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж. М. Поута и др. Пер. с англ. под ред. А.А. Углова. М., 1987.
20. Иванов Ю.Ф., Крючков Ю.Ю., Марков А.Б. и др. Импульсное электронно-лучевое перемешивание системы Ta-Fe // Поверхность. 10–11, 1994.
21. Raharjo P., Wada H., Nomura Y. et al. Pulsed electron beam technology for surface modification of dental materials. // Proc. of 6th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. 23–28 Sept. Tomsk, Russia, 2002.
22. Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications // Metallurgical and materials transactions A, Vol. 33 A, 2002 .

УДК 538.9

*Р.А. Кастро**, *Э.С. Хужакулов***

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb_{1-x}Ge_xS$ И $Pb_{1-x}Ge_xSe$

* Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

** Ташкентский областной государственный педагогический институт

Несмотря на широкое использование представлений о двухэлектронных центрах с отрицательной корреляционной энергией для объяснения электрических и оптических свойств полупроводников, эти центры не наблюдались прямыми экспериментальными методами, и их введение в теоретические модели вводится путем априорных предположений [1]. Исключение составляют лишь примесные атомы олова в халькогенидах свинца, для которых методом месбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn такие центры были идентифицированы [2]. Учитывая схожесть в поведении олова и германия, следует ожидать, что и германий в халькогенидах свинца может образовывать двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией. Учитывая, что спектральные характеристики изотопа ^{73}Ge вполне пригодны для определения зарядового состояния атомов германия, мы предприняли исследование состояния примесных атомов германия в PbS и $PbSe$. Поскольку использование абсорбционного варианта месбауэровской спектроскопии для идентификации зарядового состояния примесных атомов германия в халькогенидах свинца невозможно (из-за малой энергии изомерного перехода в ^{73}Ge), был использован эмиссионный вариант месбауэровской спектроскопии. Кроме того, как это продемонстрировали авторы [3] на примере примесных атомов ^{119}Sn , эмиссионный вариант месбауэровской спектроскопии позволяет стабилизировать примесные атомы металлов в анионных узлах решетки.

В настоящей работе эмиссионный вариант месбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge) используется для наблюдения электрической активнос-

ти примеси замещения германия в PbS и $PbSe$ и для наблюдения процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными состояниями донорного центра германия.

Месбауэровские источники $PbX:^{73}As$ ($X=S, Se$) готовили методом сплавления образцов PbX с безносительным препаратом ^{73}As (концентрация атомов мышьяка в образцах была $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, исходные образцы были вырожденными либо электронного $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, либо дырочного $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ типа). Были также приготовлены месбауэровские источники $PbSe:^{73}As$ методом диффузионного легирования поликристаллических образцов $PbSe$ радиоактивным ^{73}As в вакуумированных кварцевых ампулах при 700°C (исходные образцы были вырожденными дырочного типа, $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Месбауэровские спектры ^{73}Ge измерялись при температурах 80 и 295 К. Поскольку невозможно в одном экспериментальном спектре ^{73}Ge зарегистрировать зарядовые состояния Ge^0 , Ge^{2+} и Ge^{4+} , то спектры снимались с использованием поглотителей либо в виде монокристаллической пленки германия (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge^0), либо в виде пленок мелкокристаллических GeX (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge^{2+}), либо в виде пленок мелкокристаллических GeX_2 (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge^{4+}) [4]. Типичные спектры источников $PbSe:^{73}As$, приготовленных методом сплавления, приведены на рис. 1, а спектры источников $PbSe:^{73}As$, приготовленных методом диффузионного легирования – на рис. 2. Положение центра тяжести всех экспериментальных спектров сведены в таблице.

Вначале рассмотрим данные для образцов $PbX:^{73}As$, приготовленных методом сплавления. Спектры при 80 и 295 К электронных образцов с поглотителями GeX и Ge представляют собой одиночные линии (см. таблицу; рис. 1, а, б). Спектры с поглотителем Ge (спектры типа I) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для интерметаллических соединений германия,

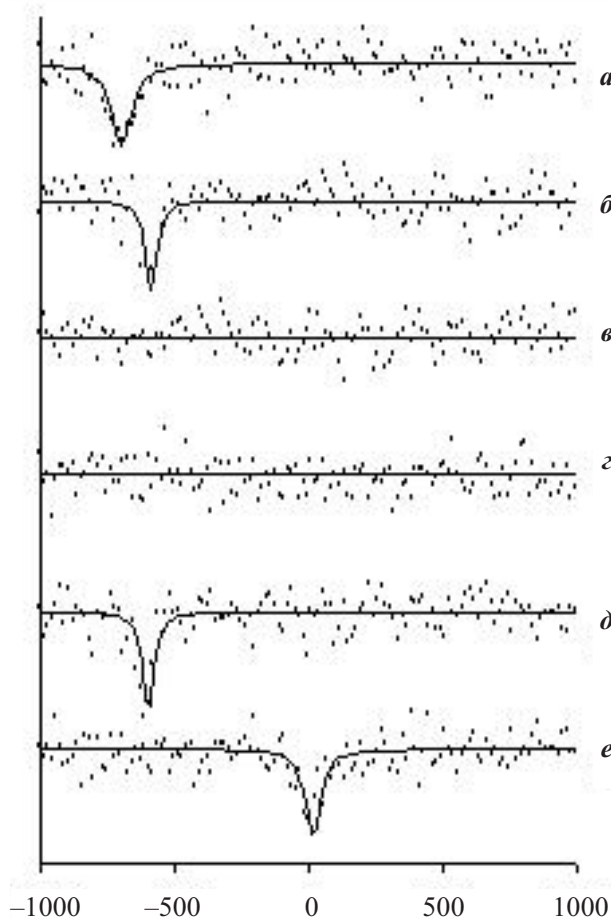


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры источников $n-PbSe:^{73}As$ (а, б, в) и $p-PbSe:^{73}As$ (г, д, е) при 295 К с поглотителями $GeSe$ (а, г), Ge (б, д) и $GeSe_2$ (в, е).

и их следует приписать центрам Ge^0 в анионной подрешетке PbX – в этом случае атомы $^{73}Ge^0$ образуются из материнских атомов ^{73}As , находящихся в анионной подрешетке PbX . Спектры с поглотителями GeX (спектры типа II) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений двухвалентного германия, и их следует приписать центрам Ge^{2+} в катионной подрешетке PbX – в этом случае атомы $^{73}Ge^{2+}$ образуются из атомов ^{73}As , находящихся в катионной подрешетке PbX . При использовании поглотителей GeX_2 экспериментальные спектры электронных образцов не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую погрешность (см. рис. 1, в). Иными словами, электронные образцы не содержали центров Ge^{4+} .

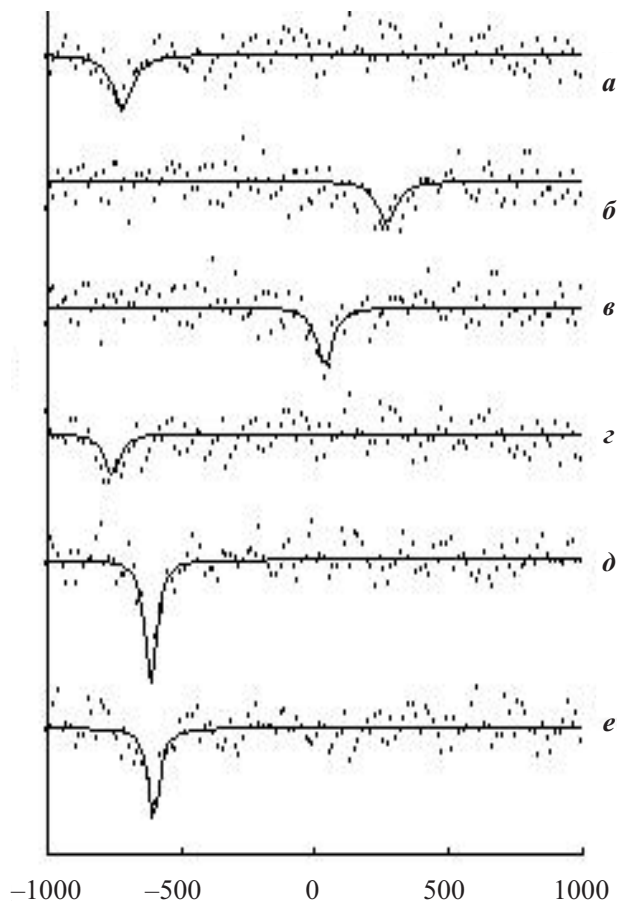


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры источника $p-PbSe:^{73}As$ с поглотителями $GeSe$ (а, б), $GeSe_2$ (в, г) и Ge (д, е) при 80 К (а, в, д) и 295 К (б, г, е)

Спектры дырочных образцов с поглотителями Ge и GeX_2 также представляют собой одиночные линии (см. таблицу; рис.1, д, е). Спектры с поглотителем Ge имеют параметры, близкие к параметрам спектров типа I, и эти спектры следует приписать центрам $^{73}Ge^0$, которые образовались из атомов ^{73}As , находящихся в анионной подрешетке PbX . Спектры с поглотителями GeX_2 (спектры типа III) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений четырехвалентного германия, и их следует приписать центрам $^{73}Ge^{4+}$, которые образовались из атомов ^{73}As , находящихся в катионной подрешетке PbX . При использовании поглотителей GeX экспериментальные спектры дырочных образцов не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую погрешность (см. рис. 1, г). Иными словами, дырочные образцы не содержали центров $^{73}Ge^{2+}$.

Примесный центр германия в катионной подрешетке PbX (ему соответствуют спектры типа II и III) представляет собой изоэлектронную примесь замещения. Тот факт, что зарядовое состояние этого центра зависит от типа проводимости материала (в электронном материале атомы германия стабилизируются в состоянии Ge^{2+} , а в дырочном – в состоянии Ge^{4+}) свидетельствует о том, что изоэлектронная примесь герма-

ния в PbX является электрически активной и играет роль двухэлектронного донора: в электронных образцах спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра, а в дырочных – двукратно ионизованному состоянию. Отсутствие резонансного поглощения (рис. 1, в, з) также свидетельствует об электрической активности атомов германия в катионной подрешетке PbX.

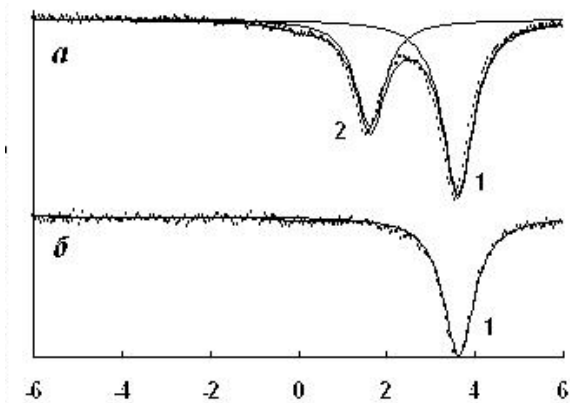


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Se}$: $z = 0$ (а) и 0.01 (б). Спектры Sn^{2+} и Sn^{4+} обозначены соответственно 1 и 2

Примесный центр германия в анионной подрешетке PbX (ему соответствует спектр I) представляет собой антиструктурный дефект и, как следует из независимости изомерного сдвига спектра I от типа проводимости материала, зарядовое состояние антиструктурного дефекта не зависит от положения уровня Ферми.

Следует подчеркнуть, что ширины всех спектров существенно превышают удвоенную естественную ширину спектральной линии ^{73}Ge , аппаратную ширину (~ 14 мкм/с), что указывает на искажение кубической симметрии локального окружения дочерних атомов германия. Причиной этого искажения может быть нецентральное положение примесного атома, вызванное различием в размерах замещаемых (Pb^{2+} , S^{2-} , Se^{2-}) и замещающих (германий) ионов.

Теперь рассмотрим данные для образцов $\text{PbSe}:\text{As}$, приготовленных методом диффузионного легирования. В условиях проведенного диффузионного отжига изменялась концентрация селена (т.е. изменялось положение уровня Ферми) и время отжига выбиралось таким, чтобы в мессбауэровских спектрах одновременно присутствовали линии, отвечающие двух- и четырехвалентному германию (т.е. уровень Ферми находился в области нахождения уровней германия).

Спектры с поглотителем Ge (спектры типа I) представляют собой одиночные линии (рис. 2, д, е), и его следует приписать центрам Ge^0 в анионной подрешетке PbSe (спектр I). Центр тяжести спектра I лишь незначительно изменяется с температурой (см. таблицу). Спектры с поглотителями GeSe (рис. 2, а, б)

(спектр II) и GeSe_2 (рис. 2, в, з) (спектр III) также представляют собой одиночные линии, и их следует приписать электрически активным донорным центрам германия в катионной подрешетке PbSe. Сближение линий, отвечающих состояниям Ge^{2+} и Ge^{4+} , с ростом температуры (рис. 2, а – з) свидетельствует о возрастании скорости электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами германия с ростом температуры.

Следует отметить, что аналогичное явление наблюдалось и для случая примесных атомов олова в собственном PbSe [3]. Однако степень сближения линий в мессбауэровском спектре ^{119}Sn была значительно большим, нежели это наблюдается для спектра ^{73}Ge – иными словами, частота электронного обмена для примесных атомов олова с ростом температуры возрастает быстрее, чем для примесных атомов германия.

Мы также провели изучение электрической активности примеси германия в PbS и PbSe методом мессбауэровской спектроскопии на ^{119}Sn . Поскольку олово в PbS и PbSe является двухэлектронным донором с отрицательной корреляционной энергией [3], то предполагалось, что в легированных одновременно оловом, германием и акцепторами PbX (в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{A}_y\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{A}_y\text{Se}$, где А – акцептор) присутствие электрически активных донорных центров германия должно изменить в мессбауэровских спектрах ^{119}Sn соотношение между интенсивностями линий нейтральных и ионизованных центров олова по сравнению с образцами, легированными только оловом и акцепторной примесью.

Образцы $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Se}$ получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при 650°C в течение 120 ч. Использовался обогащенный до 96 % препарат ^{119}Sn . Образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. В качестве акцепторных примесей использовались натрий и таллий. Исходная шихта составлялась в предположении, что примесные атомы германия, олова, натрия и таллия замещают атомы свинца, причем для всех исследованных образцов выполнялось условие

$$N_{\text{Sn}} + N_{\text{Ge}} = N_{\text{A}}$$

(здесь N_{Sn} , N_{Ge} , N_{A} – концентрации олова, германия и акцепторов соответственно). Мессбауэровские спектры снимались с источником $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Изомерные сдвиги приводятся относительно поглотителя $^{119}\text{SnO}_2$. Типичные спектры для твердых растворов $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Se}$ приведены на рис. 3 (для твердых растворов $\text{Pb}_{0.96-x}\text{Sn}_{x-z}\text{Ge}_z\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{S}$ получены аналогичные спектры).

Легирование PbSe только оловом и акцепторной примесью ($\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.2}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Se}$) приводит к появлению в мессбауэровском спектре линий, отвечающих Sn^{2+} (нейтральный центр олова) и Sn^{4+} (двукратно

Положение центра тяжести S эмиссионных мессбауэровских спектров PbSe: ⁷³As при 80 и 295 К

Источник, метод синтеза	Поглотитель	Тип спектра	Примесный центр	S, мкм/с, 80 К	Рисунок	S, мкм/с, 295 К	Рисунок
n-PbS: ⁷³ As Сплавление	Ge	Спектр I	⁷³ Ge ⁰			-702	
	GeS	Спектр II	⁷³ Ge ²⁺			-440	
	GeS ₂		⁷³ Ge ⁴⁺				
p-PbS: ⁷³ As Сплавление	Ge	Спектр I	⁷³ Ge ⁰			-712	
	GeS		⁷³ Ge ²⁺				
	GeS ₂	Спектр III	⁷³ Ge ⁴⁺			-91	
n-PbSe: ⁷³ As Сплавление	Ge	Спектр I	⁷³ Ge ⁰	-590		-580	1 б
	GeSe	Спектр II	⁷³ Ge ²⁺	-700		-695	1 а
	GeSe ₂		⁷³ Ge ⁴⁺				1 в
p-PbSe: ⁷³ As Сплавление	Ge	Спектр I	⁷³ Ge ⁰	-602		-595	1 д
	GeSe		⁷³ Ge ²⁺				1 з
	GeSe ₂	Спектр III	⁷³ Ge ⁴⁺	23		73	1 е
p-PbSe: ⁷³ As Диффузия	Ge	Спектр I	⁷³ Ge ⁰	-615	2 б	-605	2 д
	GeSe	Спектр II	⁷³ Ge ²⁺	-722	2 а	270	2 з
	GeSe ₂	Спектр III	⁷³ Ge ⁴⁺	42	2 в	-762	2 е
Погрешности				±12		±10	

ионизованный донорный центр олова) (рис. 3, а). Различие в интенсивностях этих линий для Pb_{0.96}Sn_{0.2}Na_{0.01}Tl_{0.01}Se объясняется тем, что энергетические уровни, связанные с центрами олова, лежат

валентной зоне, и величина $R = \frac{N_{Sn^{2+}}}{N_{Sn}}$ зависит от концентрации не только акцепторов, но и дырок (здесь $N_{Sn^{2+}}$ и $N_{Sn^{4+}}$ – концентрации центров Sn²⁺ и Sn⁴⁺). Для твердого раствора Pb_{0.96}Sn_{0.2}Na_{0.01}Tl_{0.01}S интенсивности линий Sn²⁺ и Sn⁴⁺ одинаковы, поскольку энергетические уровни, связанные с центрами олова, лежат в запрещенной зоне. Замещение олова на германий сопровождается уменьшением интенсивности линии Sn⁴⁺, и для $N_{Ge} > N_{Sn}$ в спектре остается только линия Sn²⁺ (рис. 3, б).

Уравнение электронейтральности для твердых растворов Pb_{0.96-x}Sn_{x-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}S и Pb_{1-x-y}Sn_{x-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}Se может быть записано как

$$2N_{Sn^{4+}} + nN_{Ge} + p - N_A = 0, \quad (1)$$

где n – заряд центров германия, а p – концентрация дырок. Тогда для исследованных твердых растворов (x = y) выражение для R имеет вид

$$R = \frac{1}{2} + \frac{(1-n)z}{2(x-z)} - \frac{p}{2(x-z)}. \quad (2)$$

Расчитанные зависимости R (в предположении p = 0) от отношения концентраций германия и олова в твердых растворах Pb_{0.96-x}Sn_{x-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}S и Pb_{0.96-x}Sn_{x-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}Se для трех вариантов электрической активности центров германия (концентра-

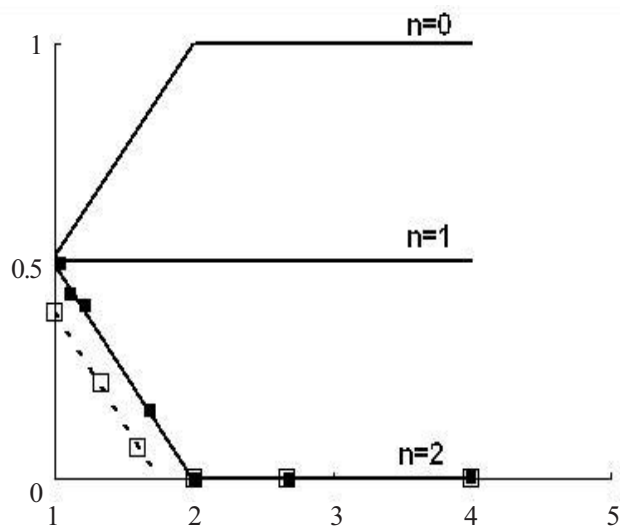


Рис. 4. Расчетные зависимости R от отношения концентраций германия и олова z/(x-z) (сплошные линии) для трех моделей электрической активности примесных атомов германия: n=0, n=1 и n=2. Черные квадраты представляют экспериментальные значения R для Pb_{0.96}Sn_{0.2-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}S, а светлые квадраты – для Pb_{0.96}Sn_{0.2-z}Ge_zNa_{0.01}Tl_{0.01}Se

ция дырок определялась из холловских измерений): если n = 0 (германий электрически неактивен или его энергетические уровни находятся ниже уровней олова); если n = 1 (германий является одноэлектронным донором, а его уровни находятся выше уровней олова); если n = 2 (германий, как и олово, двухэлектронный донор, а его уровни находятся выше уровней олова) приведены на рис. 4.

Экспериментальные точки на рис. 4 для составов $Pb_{0.96}Sn_{0.2-z}Ge_zNa_{0.01}Pb_{0.01}S$ в области $N_{Ge} < N_{Sn}$ ложатся на теоретическую кривую, проведенную для $n = 2$. Это свидетельствует о том, что в PbS изоэлектронная примесь германия является двухэлектронным донором, а энергетические уровни германия лежат выше уровней олова. Экспериментальные точки на рис. 4 для составов $Pb_{0.96}Sn_{0.2-z}Ge_zNa_{0.01}Pb_{0.01}Se$ в области $N_{Ge} < N_{Sn}$ ложатся на кривую (она проведена пунктиром), проходящую вблизи теоретической кривой, проведенной для $n = 2$. Это также свидетельствует о том, что в PbSe изоэлектронная примесь германия является двухэлектронным донором, а энергетические уровни германия лежат выше уровней олова. Отличие экспериментальной и теоретической зависимостей является следстви-

ем влияния дырок на концентрацию ионизованных центров олова.

Таким образом, показано, что зарядовое состояние антиструктурного дефекта Ge не зависит от положения уровня Ферми, тогда как в катионной подрешетке PbX центр Ge представляет собой электрически активную примесь: в электронных образцах мессбауэровский спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра, а в дырочных образцах – двукратно ионизованному состоянию этого центра. Для частично компенсированных образцов PbSe обнаружен электронный обмен между нейтральными и ионизованными донорными центрами. Продемонстрировано, что энергетические уровни германия лежат выше уровней, образуемых примесными атомами олова в PbX.

Литература

1. Anisimova N.A., Bordovsky G.A., Bordovsky V.A., Castro R.A. Defect influence on charge transport in chalcogenide glasses // Radiation Effects and Defects in Solids. Vol. 156.
2. Немов С.А., Серегин П.П., Кожанова Ю.В., Серегин Н.П. Двухэлектронные центры олова, образующиеся в халькогенидах свинца в результате ядерных превращений // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 12.
3. Seregin N.P., Seregin P.P., Nemov S.A., Yanvareva A.Yu. Antistructural defects in lead chalcogenides // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15.
4. Немов С.А., Серегин П.П., Иркаев С.М., Серегин Н.П. Положение примесных атомов мышьяка в решетке PbTe // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 3.

УДК 539.37

Т.В. Новикова, С.Н. Колупаева**, В.А. Старенченко***

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗОРИЕНТИРОВАННЫХ СТРУКТУР ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ГЦК-МЕТАЛЛОВ

* Томский государственный педагогический университет

** Томский государственный архитектурно-строительный университет

Математические модели пластической деформации, в основе которых лежат уравнения баланса деформационных дефектов, являются эффективным инструментом описания процессов пластичности и структурообразования в кристаллических материалах [1–11]. Для исследования процессов формирования и эволюции разориентированной дефектной субструктур в ГЦК-монокристаллах в работах [9, 10] была предложена математическая модель, включающая уравнения баланса дислокаций и дислокационных стенок. Уравнения модели записаны на основе рассмотрения механизмов и процессов дефектообразования при формировании зон кристаллографического сдвига.

В работах [9–11] показано, что для ГЦК-металлов возможно динамическое возникновение зародышей дислокационных стенок в результате взаимодействия движущихся дислокаций с точечными дефектами. Рассмотрены также возможные варианты развития дефектной подсистемы, состоящей из дислокаций и дислокационных стенок, проведено качественное сравнение найденных тенденций развития дефектной

структуры со структурой, наблюдаемой при деформировании ГЦК-материалов.

В настоящей работе представлены результаты исследования на основе модели, включающей уравнения баланса дислокаций и дислокационных стенок [9, 10], возможного изменения структуры фазового пространства модели при изменении значений параметров модели (которые определяются характеристиками деформируемого материала и условиями нагружения).

Определим условия, при выполнении которых возможно динамическое образование зародышей дислокационных стенок [9, 10]. Формирование зародыша дислокационной стенки происходит, когда движущаяся дислокация под действием избыточного напряжения τ_{dyn} [7, 8] приобретет кинетическую энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера, возникающего при взаимодействии краевой дислокации с дислокациями, образующими стенку, и достаточно высока концентрация точечных дефектов. Избыточное напряжение для квазистатических усло-