

МОЛДАВСКИЙ ФИЛИАЛ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
МОЛДАВСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

№ 3(69).

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ШТИНЦА»
КИШИНЕВ * 1960

МОЛДАВСКИЙ ФИЛИАЛ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
МОЛДАВСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

№ 3(69)

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ШТИИНЦА“
МОЛДАВСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР
КИШИНЕВ * 1960

Г. А. КИОССЕ, Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, С. И. РАДАУЦАН

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор — доктор сельскохозяйственных наук *Н. Г. Дикусар*
 Зам. ответственного редактора — доктор биологических наук *А. И. Ирихинович*
 Зам. ответственного редактора — доктор биологических наук *В. А. Рыбик*

Члены
редакционной
коллекции:

доктор химических наук *А. В. Аблов*
 кандидат биологических наук *Т. С. Гейдеман*
 кандидат биологических наук *С. М. Иванов*
 доктор геолого-минералогических наук *П. К. Иванчук*
 кандидат геолого-минералогических наук *И. А. Крупеников*
 доктор химических наук *Г. В. Лазурьевский*
 кандидат физико-математических наук *Т. И. Малиновский*
 кандидат сельскохозяйственных наук *Л. С. Мацюк*
 кандидат физико-математических наук *Ю. Е. Перлин*
 доктор технических наук *К. В. Понько*
 кандидат физико-математических наук *С. И. Радауцан*
 кандидат технических наук *Р. Д. Федотова*
 кандидат биологических наук *В. Г. Холоденко*
 кандидат технических наук *Г. В. Чалый*

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ
СИСТЕМЫ In—Sb—Te

В последнее время интерес исследователей привлекают бинарные полупроводниковые соединения со структурой цинковой обманки типа $A^{III}B^V$, $A_2^{III}B_3^{VI}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$ и тройные полупроводниковые системы, главным образом твердые растворы вышеназванных соединений. Твердые растворы представляют большой научный и практический интерес, так как их свойства изменяются в зависимости от концентрации взаимодействующих веществ, от тетраэдрических и ионных радиусов, а также от энергетических характеристик [1]. Вариация свойств носит, как правило, плавный характер, что имеет большое значение в случае необходимости выбора материала с заранее заданными параметрами.

При исследовании возможности образования и распада твердых растворов, при определении их типа, а также вида кристаллической решетки и измерении ее параметров, при выявлении случаев упорядочения в сплавах самыми эффективными являются методы рентгеноструктурного анализа.

Рентгенографические исследования монокристаллов значительно облегчают последующие исследования анизотропии полупроводников, так как однозначное определение направления кристаллографических осей в образце позволяет увязать электрические, фотоэлектрические и другие свойства со структурой.

Из изложенного ясно, что определение структуры является необходимым этапом исследования, позволяющим в дальнейшем сознательно выяснять природу различных свойств сложных полупроводников.

Отделом физики Молдавского филиала АН СССР совместно с Ленинградским физико-техническим институтом АН СССР проводилось исследование сплавов тройной системы индий — сурьма — теллур.

Некоторые результаты сообщались ранее [2] и докладывались в 1959 году на четвертой конференции по полупроводниковым материалам в Москве. В настоящей статье приводятся более полные результаты рентгеноструктурного исследования сплавов указанной системы.

Характеристика системы In—Sb—Te

На рис. 1 приведен концентрационный треугольник системы In—Sb—Te, на котором точками обозначены составы сплавов исследованных нами разрезов InSb—In₂Te₃ и InSb—InTe, а также составы измеренных ранее бинарных соединений [3—17].

Система In—Te. Согласно данным Клемма и Фогеля [3], в системе In—Te обнаружено четыре соединения: In₂Te, InTe, In₇Te₃ и InTe₂.

п 30249

Центральная научная
библиотека
Академии наук Киргизской ССР

Структуры In_2Te и InTe_3 низкосимметричные. Насколько нам известно, сведений о типе структур указанных соединений в литературе нет. Структура InTe , по данным Шуберта и др. [20], относится к типу TlSe [21].

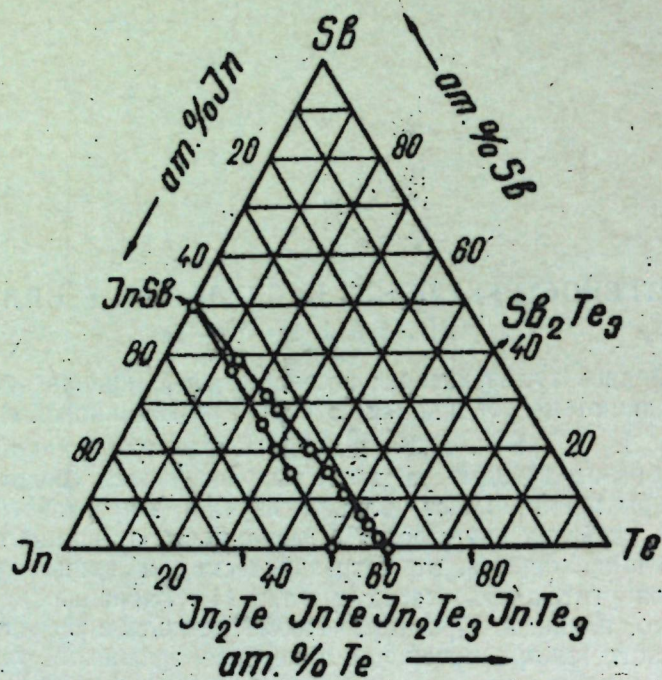


Рис. 1. Концентрационный треугольник системы In—Sb—Te

По Гану и Клиглеру [4], In_2Te_3 имеет структуру типа цинковой обманки с периодом идентичности $a = 6,158 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Пикнометрическая плотность равна $5,75 \text{ г/см}^3$ [3], рентгеновская плотность равна $5,8 \text{ г/см}^3$. Структура In_2Te_3 дефектная, так как $1/3$ положений атомов In остается незаполненной. In_2Te_3 — черное хрупкое вещество, не окисляющееся на воздухе. Рядом исследователей [5, 6, 7] было установлено, что In_2Te_3 обладает полупроводниковыми свойствами. Хорошая фоточувствительность этого соединения вызывает большой интерес к дальнейшему исследованию его свойств, а также твердых растворов на его основе.

Система Sb—Te. В указанной системе обнаружено одно соединение Sb_2Te_3 , кристаллизующееся в гексагональной симметрии. Периоды решетки: $a = 4,2(5) \text{ \AA}$, $c = 5 \times 6,0(7) \text{ \AA}$ [8, 9].

Система In—Sb. Индий и сурьма образуют антимонид индия со структурой цинковой обманки. InSb впервые синтезирован Гольдшмидтом [10] сплавлением этих элементов в кварцевых ампулах в вакууме или в атмосфере аргона. Методы получения монокристаллов InSb разработаны рядом авторов [11, 12, 13]. Диаграммы состояния системы In—Sb получены Погодиным и Дубинским [14], а затем на более чистых материалах — Лиу и Перетти [15]. Первые нашли, что в указанной системе существует только одно соединение с температурой плавления 536°C . Область гомогенности, по утверждениям авторов обеих работ, мала. InSb представляет собой светло-серое вещество с сильным металлическим блеском, очень устойчивое в обычных условиях к влаге и кис-

лороду воздуха. Данные измерений периода идентичности и межатомных расстояний In—Sb следующие:

$$a = 6,47(4) \text{ \AA}, d_{\text{In-Sb}} = 2,80(3) \text{ \AA} \quad [16]$$

$$a = 6,45(2) \text{ \AA}, d_{\text{In-Sb}} = 2,79(3) \text{ \AA} \quad [10] \text{ и др.}$$

Антимонид индия — полупроводник с малой шириной запрещенной зоны. $\Delta E = 0,24 - 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ (эВ)}$ [17], и очень высокой подвижностью электронов ($\mu_n = 100\,000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек.}$). Высокая подвижность электронов антимонида индия позволила использовать его в датчиках э. д. с. Холла. Учитывая однотипность структур InSb и In_2Te_3 , а также их ценные полупроводниковые характеристики — высокую подвижность и значительную фоточувствительность, интересно выяснить возможность получения новых материалов, сочетающих свойства исходных соединений. С этой целью из системы In—Sb—Te было исследовано одиннадцать сплавов разреза $\text{InSb} - \text{In}_2\text{Te}_3$ и пять сплавов разреза $\text{InSb} - \text{InTe}$.

Методика исследования

Синтез веществ проводился сплавлением компонентов с чистотой $\sim 99,99\%$ в кварцевых эвакуированных ампулах при температуре $720 - 750^\circ\text{C}$ с последующим медленным охлаждением. Сплавы получались на дне ампулы в виде слитков без заметного возгона. Рентгенограммы снимались методом порошка на камере РПК-2 ($D = 57,3 \text{ мм}$). Прецизионные измерения выполнялись на камере типа РКУ-114 ($D = 114 \text{ мм}$). Съемка проводилась на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с никелевым фильтром (трубка БСВ-4 Cu). Образцы перед съемкой растирались в агатовой ступке, затем набивались в цапонлаковый мешочек с внутренним диаметром $0,25 - 0,30 \text{ мм}$.

Результаты исследования разреза $\text{InSb} - \text{In}_2\text{Te}_3$

На рис. 2 приведены рентгенограммы сплавов разреза $\text{InSb} - \text{In}_2\text{Te}_3$. В результате фазового анализа установлено, что в данном разрезе не происходит образования твердых растворов в широком интервале концентраций. На рентгенограммах сплавов, находящихся вблизи исходных бинарных соединений (рис. 2, б, в и г), наблюдается смещение линий. При этом период решетки у фазы InSb падает, а у фазы In_2Te_3 растет. На основании этого можно предположить, что возможно образование твердых растворов в узком интервале концентраций вблизи исходных бинарных соединений. Из результатов фазового анализа видно, что появляются дополнительные линии, относящиеся к структуре типа NaCl , интенсивность которых растет от сплава $9\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ к $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$. На рентгенограммах сплавов $3\text{InSb} \cdot 2\text{In}_2\text{Te}_3$, $\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, $2\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$, $\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$, $\text{InSb} \cdot 4\text{In}_2\text{Te}_3$ и $\text{InSb} \cdot 9\text{In}_2\text{Te}_3$ наблюдается большое количество линий, появление которых может быть объяснено наличием фазы с более низкой симметрией. Сравнение линий низкосимметричной фазы с линиями рентгенограммы соединения InTe показало их идентичность. На рис. 3 приведены штриховые диаграммы сплавов InSb , $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, In_4SbTe_3 , $\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, InTe , $\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$ и In_2Te_3 , анализ которых подтверждает вышесказанное.

У сплавов $\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$, $\text{InSb} \cdot 4\text{In}_2\text{Te}_3$ и $\text{InSb} \cdot 9\text{In}_2\text{Te}_3$ (рис. 2) появляются довольно четкие линии In_2Te_3 со структурой ZnS -сфалерит, интенсивность которых наибольшая у последнего сплава.

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий рентгенограмм сплавов разреза InSb-InTe системы In-Sb-Te

InSb			3InSb · InTe			InSb · InTe			InSb · 3InTe			InTe			
<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å
70	3,711	111	120	3,715	111	40	3,695	111				50	3,320	20	1,251
			10	3,054	200	40	3,055	200	80	3,055	200	140	2,970	2	1,195
140	2,280	220	200	2,278	220	50	2,267	220				70	2,730	5	1,171
			15	2,168	220	40	2,160	220	120	2,162	220	70	2,730	5	1,171
100	1,952	311	120	1,943	311	45	1,937	311				7	2,660	7	1,145
			2	1,770	222	25	1,765	222	40	1,770	222	3	2,125	5	1,113
25	1,618	400	25	1,613	400	7	1,608	400				15	2,105	5	1,105
			1	1,533	400	10	1,529	400	20	1,532	400	3	2,010	3	1,090
35	1,496	331	45	1,476	331	20	1,477	331				3	2,010	3	1,090
			5	1,371	420	25	1,369	420	45	1,370	420	15	1,983	2	1,070
50	1,323	422	50	1,316	422	20	1,310	422				30	1,963	1	1,041
			3	1,250	422	15	1,250	422	35	1,250	422	35	1,886	7	1,037
25	1,247	433	25	1,240	333	10	1,236	333				15	1,820	5	1,026
20	1,147	440	20	1,146	440	5	1,137	430				5	1,780	7	1,014
40	1,036	531	35	1,091	531	16	1,188	531				7	1,734	5	0,996
						3	1,085	440	7	1,082	440	20	1,666	2	0,980
35	1,024	620	25	1,020	620	15	1,020	620				3	1,650	5	0,958
						15	1,017	600	20	1,023	600	5	1,586	2	0,950
25	0,989	533	13	0,983	533	3	0,980	533				7	1,532	2	0,919
			2	0,969	620	10	0,964	620	10	0,967	620	7	1,490	3	0,908
10	0,935	444	3	0,936	444	7	0,921	444				7	1,450	10	0,889
						2	0,923	622	15	0,923	622	3	1,420	3	0,880
45	0,506	551	25	0,903	551	10	0,900	551				3	1,380	3	0,855
						2	0,854	448	5	0,885	444	5	1,365	5	0,846
90	0,865	642	45	0,863	642	15	0,860	642				10	1,343	5	0,835
						7	0,849	640	10	0,850	640	7	1,330	7	0,824
$0\alpha_1$	0,842	553	$30\alpha_1$	0,840	553	$10\alpha_1$	0,836	553				7	1,297	3	0,807
$0\alpha_2$		(731)	$10\alpha_2$			$3\alpha_2$			$25\alpha_1$	0,819	642	15			
						$10\alpha_1$	0,817	642	$7\alpha_2$			3			
						$5\alpha_2$						5			
7	0,807	800	5	0,805	800	2	0,801	800				10			
$0\alpha_1$	0,790	733	$10\alpha_1$	0,788	733	$3\alpha_1$	0,785	733				3			
$7\alpha_2$			$5\alpha_2$			$1\alpha_2$						7			

$ZnS = 6,476 \pm 0,006 \text{ \AA}$ (тип ZnS)
 $a_{ZnS} = 6,449 \pm 0,008 \text{ \AA}$
 $a_{NaCl} = 6,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $a_{ZnS} = 6,428 \pm 0,008 \text{ \AA}$
 $a_{NaCl} = 6,125 \pm 0,005 \text{ \AA}$ (тип NaCl)
 $a = 6,128 \pm 0,008 \text{ \AA}$

На рентгенограмме In_2Te_3 , кроме линий, соответствующих структуре цинковой обманки, обнаружены дополнительные линии. Такое же явление наблюдалось и другими авторами [18, 19].

Для выяснения состава со структурой NaCl была предпринята гомогенизация сплава $3InSb \cdot In_2Te_3$ методом зонного выравнивания. Исследование структуры разных частей слитка после гомогенизации показало, что на его большем протяжении, соответствующем тугоплавкой фракции, наблюдается структура NaCl. На конце слитка, где в результате прохождения последней зоны была собрана легкоплавкая фракция, наблюдается структура цинковой обманки. Предварительный химический анализ фазы со структурой каменной соли показал, что ее состав лежит в разрезе InSb-InTe. С целью выяснения состава фазы со структурой NaCl и было предпринято исследование сплавов разреза InSb-InTe.

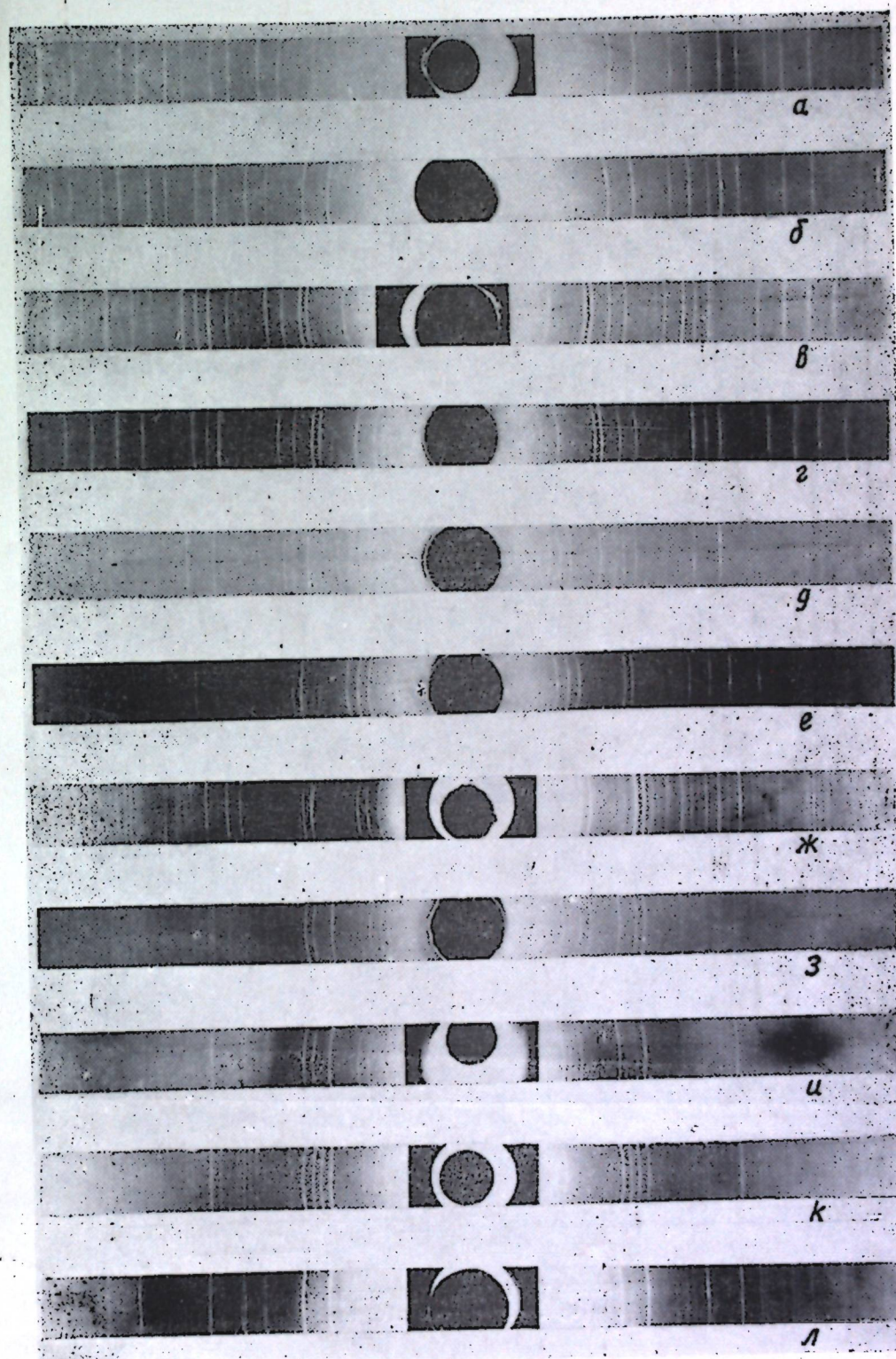


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов разреза InSb-In₂Te₃. Составы сплавов: а — InSb; б — 9 InSb-In₂Te₃; в — 4 InSb-In₂Te₃; г — 3 InSb-In₂Te₃; д — 3 InSb-2 In₂Te₃; е — InSb-In₂Te₃; ж — 2 InSb-3 In₂Te₃; з — InSb-3 In₂Te₃; и — InSb-4 In₂Te₃; к — InSb-9 In₂Te₃; л — In₂Te₃

Результаты исследования разреза InSb—InTe

Было исследовано пять сплавов разреза InSb—InTe. Результаты расчета рентгенограмм сплавов указанного разреза приведены в таблице. На рентгенограммах сплавов состава $3\text{InSb} \cdot \text{InTe}$ и $\text{InSb} \cdot \text{InTe}$ видны две серии линий, отвечающие двум фазам в этих сплавах. Обе фазы, кристаллизуясь, образуют гранецентрированную кубическую решетку двух различных типов. Решеткой типа ZnS-сфалерит обладают исходное соединение InSb и фаза, интенсивность линий которой падает к составу $\text{InSb} \cdot \text{InTe}$. Решетку типа NaCl имеет фаза, интенсивность линии которой возрастает от сплава $3\text{InSb} \cdot \text{InTe}$ к $\text{InSb} \cdot \text{InTe}$. У сплава $\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$ наблюдаются только линии, отвечающие структурному типу NaCl. Из таблицы видно также, что период решетки фазы со структурой цинковой обманки уменьшается от $a = 6,476 \pm 0,008 \text{ \AA}$ у InSb до $a = 6,428 \pm 0,008 \text{ \AA}$ у сплава $\text{InSb} \cdot \text{InTe}$. Это изменение параметров решетки можно толковать как образование твердых растворов на основе антимонида индия в узкой области вблизи исходного соединения, которое наблюдалось и в предыдущем разрезе.

Рентгенограмма сплава $\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$ полностью соответствует типу решетки NaCl. Это позволяет предположить наличие нового соединения, условная формула которого может быть In_4SbTe_3 .

Далее, чтобы определить область существования указанного соединения и получить подтверждающие вышеприведенный вывод результаты, были синтезированы сплавы составов $2\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$, $\text{InSb} \cdot 4\text{InTe}$ и несколько сплавов состава $\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$. На рис. 4 представлены некоторые рентгенограммы этих сплавов. Из рисунка видно, что у сплава $2\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$ наблюдается дополнительная фаза со структурой ZnS, а интенсивности линий этой фазы продолжают уменьшаться по сравнению с интенсивностями этой же фазы у сплава $\text{InSb} \cdot \text{InTe}$. У сплава $\text{InSb} \cdot 4\text{InTe}$, кроме линий структуры NaCl, появляются линии фазы InTe.

Рентгенограммы трех из пяти сплавов состава $\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$ соответствовали структурному типу NaCl без дополнительных линий; две же рентгенограммы содержат также слабые линии InTe. Причина появления этих линий остается пока невыясненной, хотя можно предположить, что они обусловлены несколько различными температурными режимами получения сплава. Различие температурных режимов, видимо, может влиять на получение «чистого» соединения после синтеза.

Сравнение $F_{\text{эксперим}}$ с $F_{\text{вычисл}}$ является критерием, позволяющим судить, насколько правильно решена структура. В нашем случае, где сплав $\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$ кристаллизуется в структуре типа NaCl, локализовать атомы удается легко. Плотность $\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$, измеренная пикнометрическим методом, равна $6,16 \text{ г/см}^3$. Исходя из параметров и найденной плотности, находим 4 весовые единицы в элементарной ячейке ($n = \rho \frac{V}{M_{\text{мн}}} \approx 4$). В пространственной группе $O_h^5 (Fm \bar{3}m)$ имеется две равноценные 4-кратные позиции: одна (a) в начале координат 000 , $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ и другая (б) в центре ячейки $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 0$, $0 \frac{1}{2} 0$, $00 \frac{1}{2}$. Если четыре атома In занимают положение a, то три атома Te и один атом Sb могут занимать статистически положение б. Исходя из этого предположения, по формуле для пространственной группы O_h^5 [22] вычислялись теоретические структурные факторы $F_{\text{вычисл}}$ и сравнивались с экспериментальными $F_{\text{эксперим}}$, полученными из величин интенсивностей всех рефлексов, выявленных на порошкограммах. Интенсивности оценивались визуально методом

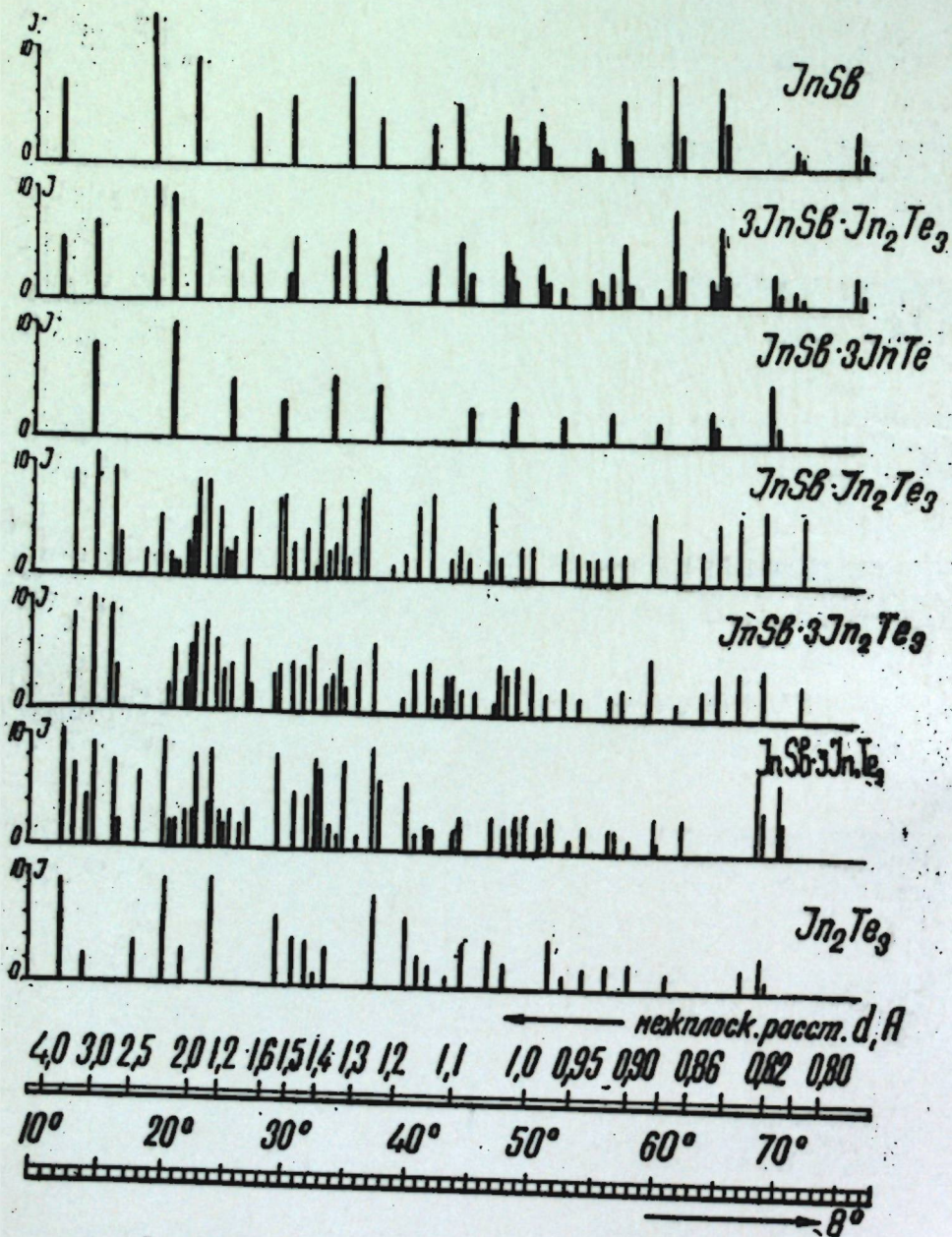


Рис. 3. Схематические рентгенограммы сплавов состава. InSb , $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, In_4SbTe_3 , $\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, InTe , $\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$ и In_2Te_3 .

сравнения со шкалой почернения; затем по формуле $I/I_0 \sim \rho \cdot \varphi(\theta) \cdot (F_{hkl})^2$ с учетом кинематического, поляризационного фактора и фактора повторяемости были получены значения F_{hkl} . Так как совместное действие фактора поглощения и температурного фактора почти полностью компенсируется, при расчете они не учитывались.

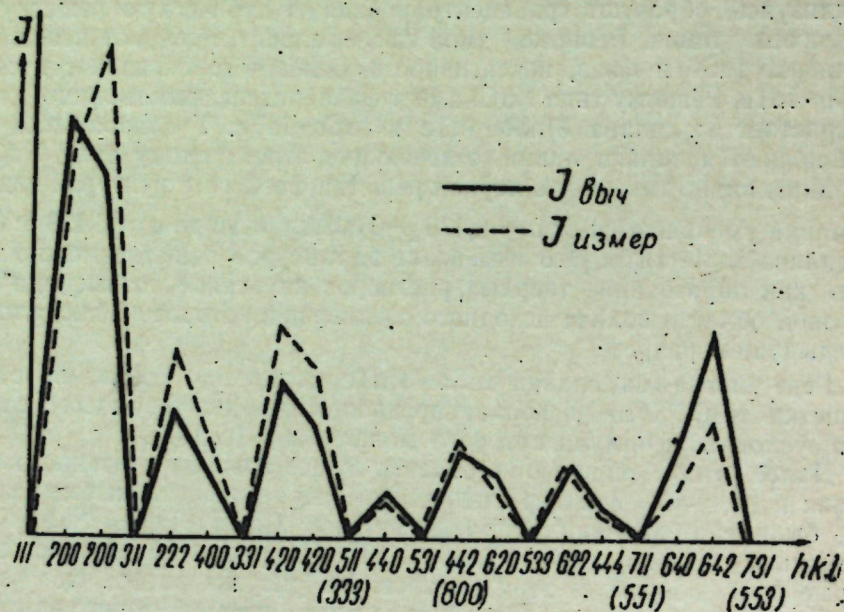


Рис. 5. График сравнения интенсивностей, полученных экспериментально ($I_{\text{изм}}$), с теоретически вычисленными ($I_{\text{вычисл}}$) для сплава $\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$ системы In—Sb—Te

На рис. 5 приводится сравнение экспериментально полученных интенсивностей с теоретически вычисленными. Хорошее совпадение позволяет считать, что структура In_4SbTe_3 была определена верно.

ВЫВОДЫ

Исследованием разреза $\text{InSb—In}_2\text{Te}_3$ установлено, что в нем не образуется непрерывный ряд твердых растворов. Взаиморастворимость возможна лишь в узкой области вблизи исходных бинарных соединений.

На рентгенограммах некоторых сплавов помимо линий цинковой обманки, характерных для InSb и In_2Te_3 , наблюдаются также линии фазы со структурой типа каменной соли и линии низкосимметричной фазы. Как показал фазовый анализ, последние соответствуют соединению InTe .

При изучении сплавов разреза InSb—InTe было обнаружено новое соединение с условной формулой In_4SbTe_3 (сплав $\text{InSb} \cdot 3\text{InTe}$), обладающее структурой каменной соли с параметром решетки $a = 6,128 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Хорошее совпадение измеренных на дебаграммах интенсивностей с теоретически вычисленными подтверждает правильность определения структуры.

Сравнение линий рентгенограммы соединения In_4SbTe_3 с добавочными линиями на рентгенограммах сплавов разреза $\text{InSb—In}_2\text{Te}_3$ показало, что новое соединение присутствует в виде дополнительной фазы в некоторых сплавах указанного разреза.

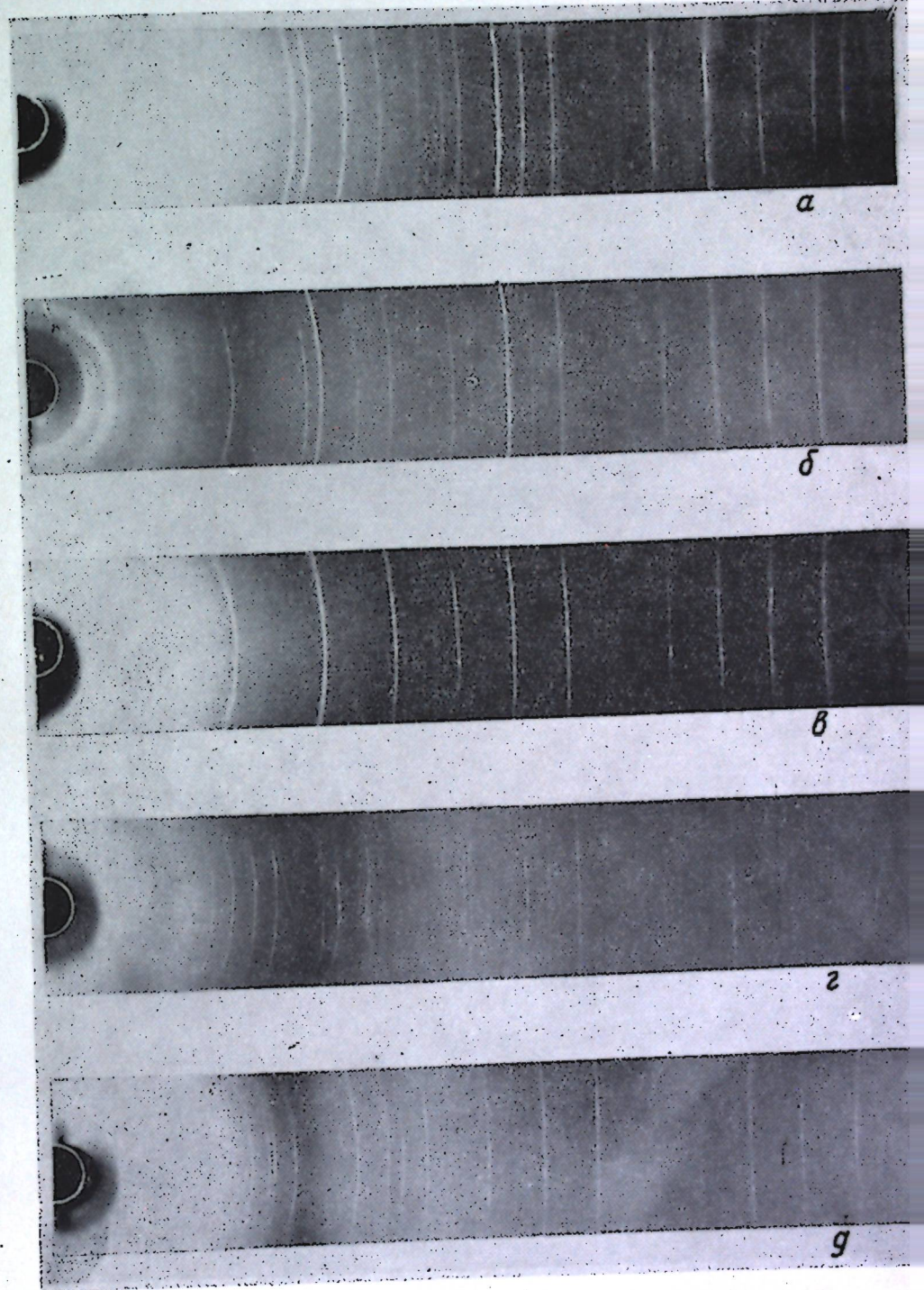


Рис. 4. Рентгенограммы сплавов разреза InSb—InTe . Составы сплавов: а — $\text{InSb} \cdot \text{InTe}$; б — $2 \text{InSb} \cdot 3 \text{InTe}$; в — $\text{InSb} \cdot 3 \text{InTe}$ (без дополнительных линий); г — $\text{InSb} \cdot 3 \text{InTe}$ (с дополнительными линиями); д — $\text{InSb} \cdot 4 \text{InTe}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюнова Н. А. Исследования в области химии полупроводников. Докт. дисс. 1958.
2. Горюнова Н. А., Радауцан С. И., Кноссе Г. А. Физика твердого тела, 1, 1858 (1954).
3. Klemm W., Vogel M. U. Z. anorg. u. allg. Chem., 219, 45 (1934).
4. Hahn H., Klingler W. Z. anorg. u. allg. Chem. 259, 135 (1949).
5. Горюнова Н. А., Григорьева В. С., Коноваленко Б. М., Рывкин С. М. ЖТФ, 25, 155 (1955).
6. Appel J. Zs. f. Naturforsch., 9a, 265 (1954).
7. Miyasawa H., Sugaike S. J. Phys. Soc. Japan., 9, 647 (1954).
8. Ramsdell L. S. Amer. Mineralogist., 15, 119 (1930).
9. Dönges E. Z. anorg. u. allg. Chem., 265, 56 (1951).
10. Goldschmidt W. M. Skrifter Norske V.—Ak. Oslo, № 3 (1927).
11. Wolff G. A., Halbert R. A., Broder I. D. Phys. Rev., 100, 1144 (1955).
12. Weiss H. Zs. f. Naturforsch., 8a, 463 (1953).
13. Harman T. S., Willardson, R. R., Beer A. C. Phys. Rev., 93 1582 (1952)
14. Погоядин С. А., Дубинский С. А. Изв. сектора физ.-хим. анализа. ГОИ, 17 (1949)
15. Liu T. S., Peretti E. A. Trans. Amer. Soc. Met., 44, 539 (1952).
16. Jandelli A. Gas. Chim. Ital., 71, 58 (1941).
17. Oswald G. Zs. f. Naturforsch., 10a, 927 (1955).
18. Радауцан С. И. Исследование некоторых твердых растворов полупроводников на основе арсенида индия. Канд. дисс. 1958.
19. Григорьева В. С. ЖТФ, 28, 1670 (1958).
20. Schubert K., Dörre E., Kluge M. Z. Metallkunde, 46, 216 (1955).
21. Ketelaar J. A. A., Hart W. H., Moerel M. a. Polder D. Z. Kristallogr., A, 101, 396 (1939).
22. International Tables for X-ray Cryst., 1, 517 (1952).

Г. А. КНОССЕ, Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, С. И. РАДАУЦАН

АНАЛИЗА РЕНТГЕНОСТРУКТУРАЛЭ-А АЛИАЖЕЛОР ДИН
СИСТЕМУЛ In—Sb—Te

Резумат

Ау пост черчетате при метода анализей фазиче рентгеноструктурале алиажеле секциунилор InSb—In₂Te₃ ши InSb—InTe дин системул In—Sb—Te. Се дэ о скуртэ карактеристикэ а системулуй пе база дате-лор луате дин литературэ.

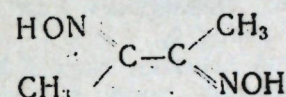
Са арэтат, кэ ын алиажеле секциуний InSb—In₂Te₃ ну се обсерва формаря уней серий континуи де солуций солиде. Ын алиажеле менционате са констатат апариция уней фазе ку структура NaCl ши а уней фазе ку структура InTe.

Студиул секциуний InSb—InTe а кондус ла дескопериря унуй ноу компус ку формула конвенционалэ In₄SbTe₃ ку структура клорурий де натриу. Пентру ноул корп компус интензитэциле детерминате пе қале експерименталэ ши челе калкулате теоретик ау коинчис дестул де бине.

Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, В. И. ДЕДЮ

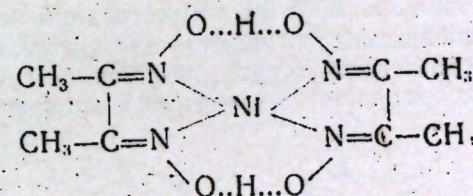
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРОБИСДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТОАММИНКОБАЛЬТА

Относительно структур диметилглиоксима и его комплексных солей из ряда работ [1, 2, 3] известно, что моноклинный кристалл диметилглиоксима



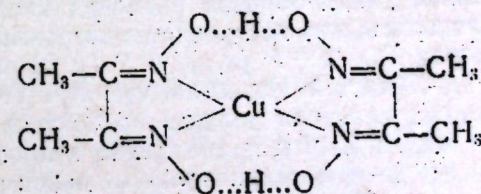
состоит из почти плоскостных цепочек;

кристалл диметилглиоксимата никеля



ромбический, и его молекула плоскостная;

в молекуле моноклинного кристалла диметилглиоксимата меди



два органических радикала, связанных с атомом меди, находятся в разных плоскостях, образующих угол $158^\circ 16'$.

На основании закономерностей трансвлияния И. И. Черняева в 1954 году А. В. Аблов высказал предположение, что в диоксиминовом трехвалентного кобальта $[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{XY}]$ два остатка диметилглиоксима находятся в одной плоскости [4]. Это предположение подтвердилось при дальнейшем химическом изучении различных диацидодиоксиминов кобальта [5, 6, 7].

Чтобы получить независимое подтверждение вышеуказанного предположения, проф. А. В. Абловым было предложено провести кристаллохимическое исследование целого ряда диоксиминов кобальта. В первую очередь был подвергнут исследованию хлоробисдиметилглиоксиматоамминкобальт. Кристаллы $[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{NH}_3\text{Cl}]$ получены в лаборатории

неорганической химии Института химии Молдавского филиала АН СССР по методике, описанной Л. А. Чугаевым [8]. Они темно-красного цвета, игольчатые; встречаются и мелкозернистые (почти правильно образованные), а также пластинчатые. Сингония этих кристаллов ромбическая [9].

Гониометрическое исследование показало, что кристаллы $[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{NH}_3\text{Cl}]$ принадлежат к планаксиальному виду симметрии ромбической сингонии (3L₂ЗРС). Снятые лауэграммы подтвердили принадлежность кристаллов $[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{NH}_3\text{Cl}]$ к лауэ-классу V_h .

Ячейка была выбрана с осями a , b и c вдоль трех взаимно перпендикулярных осей второго порядка, причем ось b была направлена вдоль удлинения кристаллов. Методом качания на камере типа РКОП (рентгеновской камере для определения параметров) были определены параметры элементарной ячейки: $a = 10,55 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $b = 10,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $c = 13,15 \pm 0,06 \text{ \AA}$. По рентгенограммам качания вокруг объемной диагонали и диагоналей граней было определено, что ячейка примитивна. Это подтвердилось и при анализе погасаний рефлексов, полученных на развертках нулевых и высших слоевых линий. Плотность вещества, определенная пикнометрически, равна $1,64 \text{ г/см}^3$. Отсюда число молекул n в элементарной ячейке равно 4.

На камере фотографирования обратной решетки типа КФОР были получены рентгенограммы следующих слоевых линий: $h0l$, $hk0$, $0kl$ (на MoK-излучении) и $hk0$, $h1l$, $h2l$ (на CuK-излучении).

По полученным кфорограммам был определен следующий закон погасаний: для пятен типа hkl , $0kl$, $h0l$, $hk0$ погасаний нет; среди пятен типа $h00$, $0k0$, $00l$ наблюдаются лишь те, для которых $h = 2n$, $k = 2n$, $l = 2n$. Этот закон соответствует пространственной группе $P 2_1 2_1 2_1$.

Следовательно, координаты* структурно эквивалентных атомов в ячейке следующие:

$$x; y, z; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z.$$

Интенсивности оценивались визуально, по маркам почернения. Значения F_{hkl}^2 находились с учетом кинематического и поляризационного факторов. Полученные таким образом значения квадратов структурных амплитуд использовались для построения диаграмм нулевых проекций межатомных векторов $P(x, z)$, $P(x, y)$ и $P(y, z)$ методом штрипсов с делением ячейки на 48 частей. Известно, что от 4 атомов на диаграмме проекций межатомных векторов должно получиться 12 нетривиальных максимумов. Если же эти атомы принадлежат к пространственной группе $P 2_1 2_1 2_1$, они дадут всего 8 нетривиальных максимумов, 4 из которых двойные, а 4 одинарные. Координаты двойных патерсоновских максимумов будут

$$\frac{1}{2} + 2x, \pm 2y, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} - 2x, \pm 2y, \frac{1}{2}$$

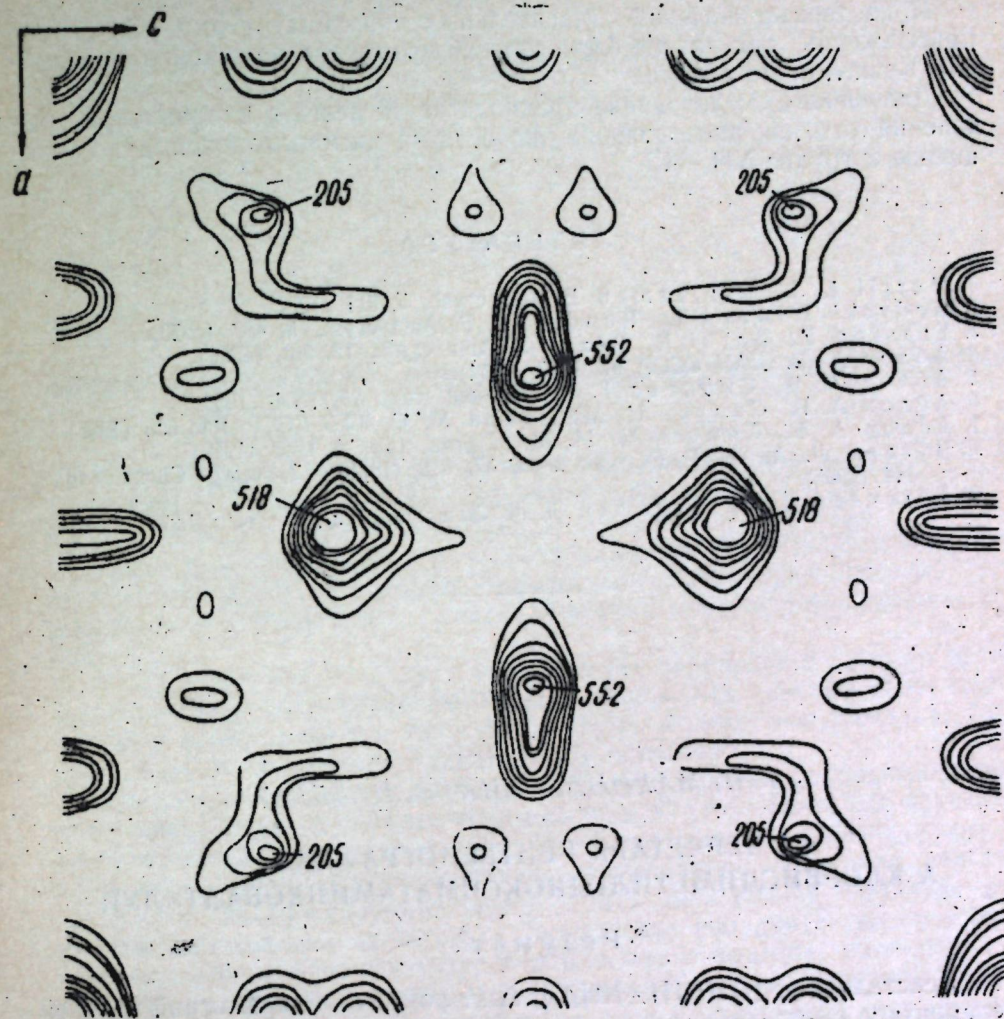
$$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm 2y, 2z \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm 2y, 2\bar{z}$$

$$2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 2z \quad 2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 2z$$

$$2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 2z \quad 2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 2z$$

одинарных же

* Начало координат выбрано в точке, находящейся на полпути между пересекющимися винтовыми осями.



Проекция функции межатомных векторов $P(x, z)$.

На проекции $P(x, z)$ наблюдаются 4 пика высотой выше 500 в координатах

$$\begin{cases} x = 24 \\ z = 13 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 24 \\ z = 35 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 16 \\ z = 24 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 32 \\ z = 24 \end{cases}$$

Если их отождествить с двойными межатомными векторами Co—Co, то для координат атома Co получаются значения (в 48-х долях ячейки) $x = 4; z = 17,5$.

Одинарным векторам Co—Co должны соответствовать 4 пика с координатами

$$\begin{cases} x = 8 \\ z = 11 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 8 \\ z = 37 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 40 \\ z = 11 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 40 \\ z = 37 \end{cases}$$

половиной высоты, которые действительно выявляются на проекции $P(x, z)$ с высотой, несколько превышающей 200. Подобным методом были определены координаты атомов кобальта в проекции на плоскость xz .

$$x = 0,08; y = 0,11; z = 0,36.$$

Приведенные значения относительных координат атома Со грубо приближены, так как не было учтено возможное наложение максимумов в синтезе Патерсона.

Дальнейшее исследование предполагается вести в направлении выяснения того, как расположены два остатка диметилглиоксима по отношению к группе $\text{NH}_3\text{—Cl}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Merril L. L., Lanterman E. Acta cryst., 5, 811 (1952)
2. Goduski Edward L., Rundle R. E. Acta cryst., 6, 487 (1953).
3. Frasson E., Bardi R., Bezzzi S. Acta cryst., 12, 201 (1959).
4. Аблов А. В. ДАН СССР, 97, 1019 (1954).
5. Аблов А. В., Сырцова Г. П. Ж. общ. хим., 25, 1304 (1955).
6. Аблов А. В., Самусь Н. М., Попов М. С. ДАН СССР, 106, 665 (1956).
7. Аблов А. В., Самусь Н. М. Ж. неорган. хим., 4, 1753 (1959).
8. Чугаев Л. А. Ж. Русск. хим. о-ва, 37, 610 (1905); Z. anorg. Chem., 46, 144 (1905).
9. Артемьев Д. Н., Мурашев Д. Ф. Зап. Горн. ин-та, 2, вып. 4, 272 (1909).

Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, В. И. ДЕДЮ

ЧЕРЧЕТАРЯ РЕНТГЕНОГРАФИКЭ А КЛОРВИСДИМЕТИЛГЛИОКСИМАМИНКОБАЛТУЛУИ

Резумат

Кристалле де $[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{NH}_3\text{Cl}]$ сынт ромбиче; параметрий челулей элементарэ сынт:

$$a = 10,55 \pm 0,05 \text{ \AA}; b = 10,45 \pm 0,05 \text{ \AA}; c = 13,15 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

Нумэрул де молекуле интр'о челуле элементарэ есте егал ку 4; група спациалэ есте $P2_12_1$. Координателе атомилор де кобалт сынт:

$$x = 0,08; y = 0,11; z = 0,36.$$

Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, А. Ю. КОН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИХЛОРОДИПАРАТОЛУИДИН ЦИНКА

В рентгеноструктурной лаборатории Молдавского филиала АН СССР в течение последних лет был разрешен ряд структур типа MeX_2A , где Me — Со, Zn и др., X — галоген, А — ароматический амин.

Структуры кристаллов $\text{CoCl}_2 2n$ -толуидина [1], $\text{CoJ}_2 2n$ -толуидина [2] $\text{CoJ}_2 2$ -анилина [3] оказались молекулярными с тетраэдрическим расположением атомов азота и галогена вокруг центрального атома — кобальта.

В 1936 году Мак-Гиллаври и Бейфут [4], определяя структуру диамиака хлористого цинка $\text{ZnCl}_2 2\text{NH}_3$, нашли, что каждый атом цинка окружен двумя атомами галогена и двумя молекулами аммиака, расположенными в вершинах искаженного тетраэдра.

Представляло интерес выяснить структуру продуктов присоединения галогенидов цинка к ароматическим аминам. С этой целью был проведен рентгеноструктурный анализ продукта присоединения паратолуидина к хлористому цинку. Предварительное исследование позволило считать структуру дихлородипаратолуидин цинка аналогичной структуре дихлородипаратолуидин кобальта. Определение координат тяжелых атомов методами рентгеноструктурного анализа позволило проверить и подтвердить данные, полученные из предварительного исследования.

Кристаллы дихлородипаратолуидин цинка получались при смешивании слегка нагретых растворов безводного хлористого цинка и паратолуидина в абсолютном этиловом спирте. При охлаждении выделялись бесцветные игольчатые пластинки, которые были промыты спиртом и высушены до постоянного веса в эксикаторе над хлористым кальцием.

$\text{ZnCl}_2 2\text{C}_7\text{H}_7$. Вычислено %: Zn 18,65; Cl 20,23. Найдено %: Zn 18,63, Cl 20,18.

Параметры моноклинной элементарной ячейки были определены методом качания на РК ОП и на рентгенгонометре КФОР (камере фотографирования обратной решетки) конструкции НИИФ МГУ и имеют следующие значения:

$$a = 12,44 \pm 0,05 \text{ \AA}; b = 4,78 \pm 0,02 \text{ \AA}; c = 26,2 \pm 0,1 \text{ \AA}; \beta = 93^\circ 30' \pm 30'$$

Плотность, определенная пикнометрически, равна $1,52 \text{ г/см}^3$, откуда число формульных единиц в элементарной ячейке $n = 4,06 \approx 4$. Плотность, определенная рентгенографически, равна $1,49 \text{ г/см}^3$.

Федоровская группа симметрии определялась в результате индирования рентгенгонометрических снимков, полученных на КФОР.

Установлен следующий закон погасаний: из рефлексов типа hkl присутствуют только те, для которых $h + k + l = 2n$; из рефлексов

типа $h0l$ — только те, для которых $h = 2n$ и $l = 2n$, а для рефлексов типа $0k0$ — только те, для которых $k = 2n$. Эта закономерность соответствует пространственным группам $I^2/a = C_{2h}^6$ и $Ia = C_3^4$.

В дальнейшем структура решалась методом тяжелого атома с использованием взвешенных проекций Патерсона. Для исследования были использованы рефлексы с разверток $h0l$, $h1l$, $h2l$, полученных на КФОР на неотфильтрованном MoK -излучении. Общее число использованных рефлексов равно 421. Интенсивность этих рефлексов оценивалась визуально, по маркам почернения. Значения F^2 находились с учетом кинематического и поляризации факторов по формуле: $F^2 \approx \frac{10}{LP} I$. Предварительно интенсивности слоевых линий были приведены к единой шкале.

На основе этих данных были построены двумерные F^2 -ряды для нулевой, первой и второй слоевых линий [5]:

$$P_k(xz) = \sum_{h=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} F_{hkl}^2 \cos 2\pi \left(h \frac{x}{a} + l \frac{z}{c} \right), \text{ где } k = 0, 1, 2.$$

Анализ взвешенных проекций межатомных векторов указывает на то, что тяжелый атом (Zn) занимает четырехкратную позицию пространственной группы C_{2h}^6 (рис. 1). Следовательно, атом Zn расположен на оси 2.

Пространственная группа

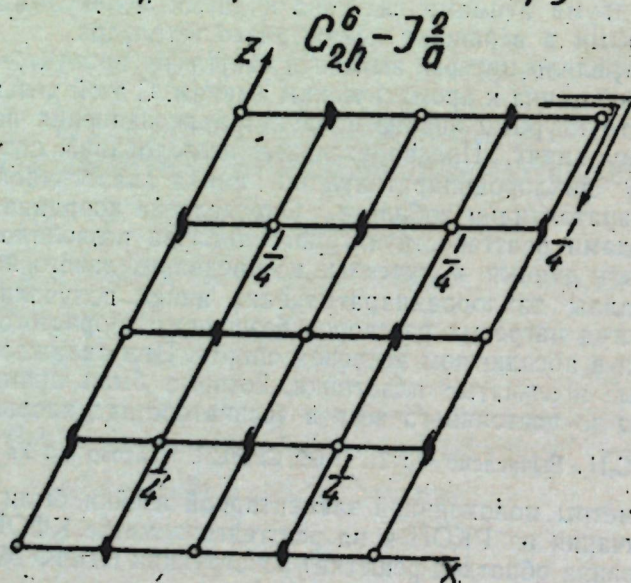
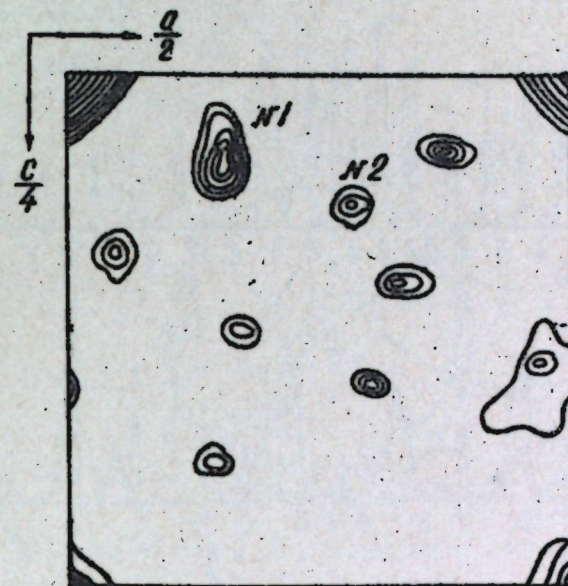


Рис. 1

Как известно [1], в этом случае синтез Патерсона состоит преимущественно из векторов $Zn-Zn$ и $Zn-N$ (N — более легкие атомы структуры), т. е. приближенно копирует картину электронной плотности за вычетом нескольких сравнительно сильных пиков $N-N$, какими являются соответствующие вектору $Cl-Cl$. На диаграмме, представляющей нулевую проекцию межатомных векторов (рис. 2), самым сильным после нулевого является максимум № 1. Этот максимум может быть однозначно отождествлен с вектором $Zn-Cl$, причем положение пика дает нам сразу

координаты xz атома хлора. Поскольку центральный атом находится на оси 2, вся молекула обладает симметрией 2, следовательно, на диаграмме, спроектированной перпендикулярно оси 2, должен присутствовать пик, соответствующий вектору $Cl-Cl$, с координатами $2x2z$. Пик № 2 (рис. 2) полностью отвечает выдвинутому предположению. Из сравне-

Рис. 2. Проекция функции межатомных векторов $ZnCl_22n$ -толуидина на плоскость (010)

ния высот пиков на проекциях первой и второй слоевых линий $P_1(xz)$ и $P_2(xz)$ была определена третья координата y для атомов Zn и Cl. Для каждого атома определялась высота пика на проекциях $P_1(xz)$ и $P_2(xz)$ в отдельности [5]; затем вычислялись a_1 и a_2 — отношения величины пика данного атома к высоте начального пика соответствующей слоевой линии. Величина y определялась из уравнения $2\cos^2 2\pi y - \frac{a_1}{a_2} \cos 2\pi y - 1 = 0$.

Для уточнения координат xz атомов хлора была построена проекция электронной плотности на плоскость (010). Знаки структурных амплитуд, по которым строилась проекция, вычислялись с учетом положений атомов Zn и Cl. В итоге были получены следующие координаты для атома Zn: $x=0,250$; $y=0,385$; $z=0$; и для атома Cl, занимающего восьмикратную позицию: $x=0,386$; $y=0,085$; $z=0,035$. Из координат атомов Zn и Cl были определены межатомные расстояния внутри молекулы $ZnCl_22n$ -толуидина.

$$Zn-Cl = 2,35 \pm 0,05 \text{ \AA} \text{ и } Cl-Cl = 3,74 \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

Найденное расстояние свидетельствует о предпочтительно ковалентной связи центрального атома с галогеном.

Близость параметров решетки, совпадение пространственных групп симметрии, а также подобие диаграмм проекций межатомных векторов могут служить достаточным доказательством изоструктурности соединений $CoCl_22n$ -толуидина и $ZnCl_22n$ -толуидина.

Были построены графики сравнения интенсивностей дихлоридипаратолуидин кобальта и дихлоридипаратолуидин цинка (рис. 3). Как видно

из рисунка, интенсивности обоих соединений изменяются одинаково от рефлекса к рефлексу, что подтверждает их изоструктурность. В связи с этим определение формы молекулы паратолуидина не имело смысла.

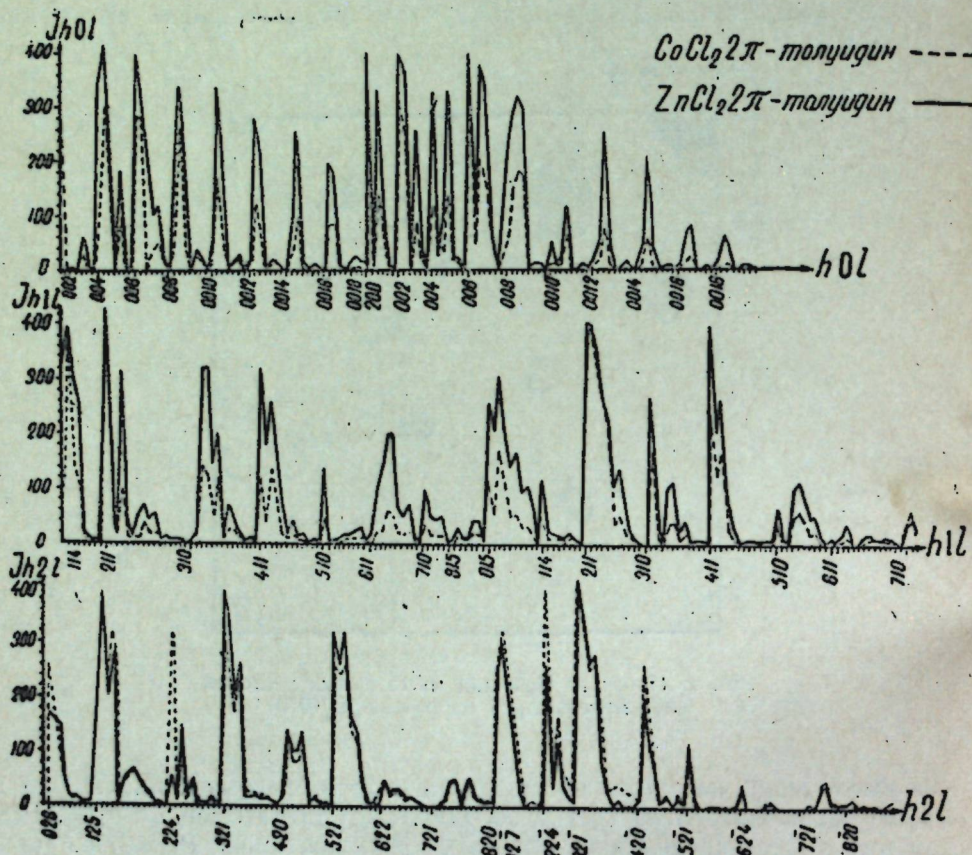


Рис. 3. График сравнения интенсивностей (I) рефлексов: $ZnCl_2 \cdot 2n$ -толуидина и $CoCl_2 \cdot 2n$ -толуидина

Сумма ковалентных радиусов кобальта R_3 и хлора R_1 , равна $2,35\text{Å}$ и в пределах ошибки эксперимента соответствует межатомному расстоянию $Co-Cl=2,26\text{Å}$. Сумма ковалентных радиусов цинка R_4 и хлора R_1 , равна $2,30\text{Å}$; найденное же на основе эксперимента межатомное расстояние $Zn-Cl$ равно $2,35\text{Å}$.

Расстояние $Cl-Cl$ в одной и другой молекуле соответствует сумме межмолекулярных радиусов R_2 , равной $3,60\text{Å}$ (для $CoCl_2 \cdot 2n$ -толуидина $Cl-Cl=3,78\text{Å}$, для $ZnCl_2 \cdot 2n$ -толуидина $Cl-Cl=3,74\text{Å}$).

Замена атома Co на атом Zn не приводит к заметному расталкиванию атомов хлора (рис. 4) и не изменяет координационное число у центрального атома. Из проведенного исследования вытекает, что структура $ZnCl_2 \cdot 2n$ -толуидина — молекулярная. Атом цинка находится в центре почти правильного тетраэдра, две вершины которого заняты атомами Cl и две — атомами N .

Полученный результат представляет интерес для теории химической связи, поскольку он явился проверкой теоретических соображений ряда авторов по поводу строения комплексных соединений цинка.

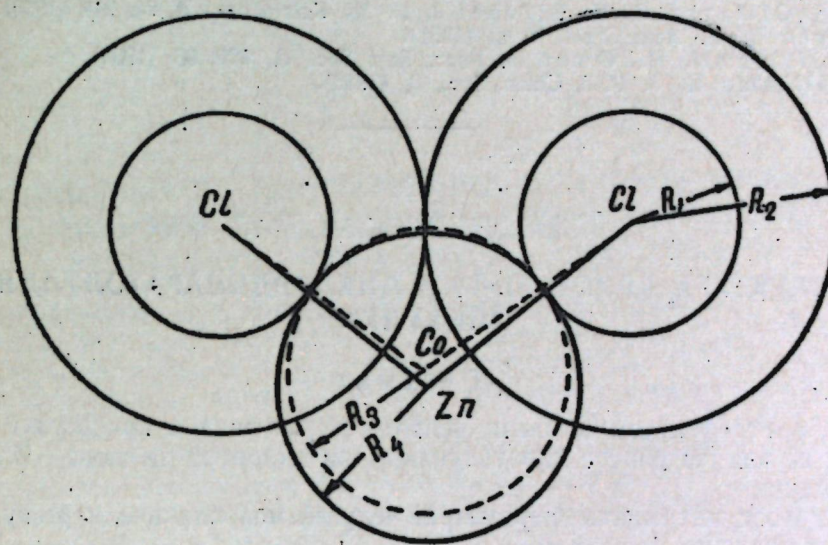


Рис. 4. Расположение атомов хлора вокруг центрального атома (Co, Zn)

Гриффице и Оуэн [6], пользуясь теорией кристаллического поля, пришли к выводу, что присоединение ненасыщенных лигандов к катионам элементов середины больших периодов системы Д. И. Менделеева должно повышать устойчивость комплексов.

Уильямс [7] считает, что связывающие pd -состояния могут иметь решающее значение для формы молекулы даже у элементов с законченными d -оболочками. По этой причине комплексные соединения цинка, имеющие тетраэдрическое строение с жирными аминами, при замене лиганда на ароматический амин должны показывать октаэдрическое строение с координационным числом 6 у цинка.

Описанная в настоящей статье структура приводит нас к выводу, что замена аммиака на ароматические амины не изменяет координационного числа у цинка в соединениях типа $ZnCl_2 \cdot 2A$; как это вытекает из теоретических соображений цитированных авторов. Нужно полагать, что влияние поля на перераспределение атомов в кристаллической решетке было значительно переоценено.

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгеноструктурного анализа была определена структура $ZnCl_2 \cdot 2n$ -толуидина, которая оказалась молекулярной. Окружение атома цинка тетраэдрическое (координационное число у атома Zn равно 4).
2. Значение межатомных расстояний $Zn-Cl$ указывает на преимущественно ковалентный характер этих связей.
3. Замена аммиака на ароматические амины не повышает координационного числа у цинка.
4. Выводы о форме молекулы $ZnCl_2 \cdot 2A$, где A — жирный амин, сделанные на основе теории поля лигандов, не подтверждаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малиновский Т. И. Кристаллография, 2, вып. 6 (1957).
2. Малиновский Т. И. Кристаллография, 3, вып. 3 (1958).
3. Малиновский Т. И. Уч. зап. Кишинев. ун-та, XXXIX (физ.-матем.) (1959).
4. Mc. Gillavry G. H., Bijvoet J. M. Zs. Kristallogr., A, 94, 249 (1936).
5. Dyer H. B. Acta Cryst., 4, 42 (1951).
6. Griffiths J. H., Owen J. Proc. Roy. Soc., A, 226, 96 (1954).
7. Williams R. J. P. J. Chem. Soc., 8, (1956).

Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, А. Ю. КОН

СТРУКТУРА КРИСТАЛИНЭ А ДИКЛОРИДИПАРАТОЛУИДИН
ЗИНКУЛУИ

Резумат

А фост ефектуатэ анализа рентгеноструктуралэ а продусулуй реакцией де адичие динтре паратолуидинэ ши клорурэ де зинк — $ZnCl_2 \cdot 2n$ -толуидинэ.

Ау фост детерминаць параметрий челулей моноклиниче, каре ау урмэ-тоареле валорь:

$$a = 12,44 \pm 0,05 \text{ \AA}; \quad b = 4,78 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad c = 26,2 \pm 0,1 \text{ \AA}; \\ \beta = 93^\circ 30' \pm 30'.$$

Денситатя, детерминатэ ку ажуторул пикнометрулуй, есте егалэ ку $1,52 \text{ г/см}^3$. Нумэрул де унитэць де формуле ын челула элементарэ есте егал ку 4. Денситатя, детерминатэ прин метода рентгенографикэ, есте егалэ ку $1,49 \text{ г/см}^3$.

Структура а фост резолватэ прин метода атомулуй греу, фолосинду-се проекцияле суспендате Патерсон. Координателе атомулуй де зинк, каре окупэ о позиции квадруплэ ын група спачиналэ $C_{2h}^6 = I - \frac{2}{a}$, сынт:

$x = 0,250$; $y = 0,385$; $z = 0$. Координателе атомулуй де клор, каре окупэ позиция оптимулплэ, сынт: $x = 0,386$; $y = 0,085$; $z = 0,035$.

Фапул, кэ ла компуший $ZnCl_2 \cdot 2n$ -толуидинэ ши $CoCl_2 \cdot 2n$ -толуидинэ параметрий сынт апропе ачешь, коинчид групеле спачинале де симетрие, се асямэнэ диаграмеле проекцилор векторилор интератомичь, прекум ши кэ есте ачелаш карактерул вариацией интенситэций де ла рефлекс ла рефлекс, аратэ, кэ ей ау ачешь структурэ.

Структура $ZnCl_2 \cdot 2n$ -толуидиней есте молекуларэ, атомий дин журул зинкулуй сынт ситуаць суб формэ де тетраэдру. Легэтура динтре атомий де зинк ши атомий де клор есте ковален. Ынлокуиря амониакулуй прин амине ароматиче ну мэреште нумэрул де координаце а зинкулуй.

Н. А. ГОРЮНОВА

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМ
РАСПОЛОЖЕНИЕМ АТОМОВ В СТРУКТУРЕ

Периодическое изменение свойств элементов с увеличением атомного веса, открытое Д. И. Менделеевым, было положено им в основу предсказания свойств еще не исследованных элементов. Эти свойства определялись как средние между свойствами известных соседних элементов справа и слева, а также сверху и снизу.

Еще большее сходство наблюдается между элементом и его соседями в таблице Менделеева, когда эти последние образуют между собой химическое соединение. Наиболее отчетливо проявляется эта особенность в отношении элементов IV группы и их соседей. В этом случае соединения оказываются далеко идущими аналогами элементов. Так, многие бинарные соединения элементов III и V групп, объединяемые общей формулой $A^{III}B^V$, оказались по многим признакам (например, таким, как структура и электрические свойства) сходными с элементами IV группы (все они полупроводники). То обстоятельство, что IV группа является осью симметрии периодической системы, приводит к весьма интересному следствию. Соединения $A^{III}B^V$, являющиеся аналогами IV группы, а также и соединения $A^I B^{VI}$ и $A^I B^{VII}$, имеющие ту же структуру и свойства, уже более отдаленно напоминающие свойства элементов IV группы, могут быть объединены в одну кристаллохимическую группу. В пределах этой группы, включающей как простые тела, так и бинарные соединения, свойства веществ меняются закономерно в зависимости от положения элементов, составляющих вещества, в таблице Менделеева. Структура цинковой обманки и вюртцита, общая для членов этой кристаллохимической группы, характеризуется координационным числом 4. Электронная плотность по аналогии с алмазом в тетраэдрических направлениях максимальна.

В табл. 1 представлена кристаллохимическая группа алмазоподобных полупроводников. В графе A^{IV} вместе с C, Si, Ge и α -Sn стоят гипотетические сплавы, аналогами которых являются соответствующие бинарные соединения.

В 1953 году Ханом с сотрудниками [1] были обнаружены тройные соединения типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$, образованные элементами, способными давать соединения со структурой цинковой обманки и вюртцита. Затем в 1956 году Фольберт и Пфистер [2], а несколько позже и Гудмен [3] сообщили о существовании соединений $A^{II} B^{IV} C_2^V$, со структурой халькопирита, которую можно рассматривать как несколько искаженную трехзамещенную решетку алмаза. Их компонентами оказались элементы, входящие в состав бинарных соединений со структурой цинковой обманки и вюртцита. Все эти тройные соединения оказались полупроводниками. Таким образом, кристаллохимическая группа алмазоподобных веществ расширилась.

Она стала включать, кроме простых тел и бинарных соединений, также и тройные соединения.

Работы, проведенные в Физико-техническом институте АН СССР в последние годы, несколько расширили эту группу, включив в нее как сложные многокомпонентные сплавы на основе твердых растворов замещения, так и тройные соединения типа $A^I B_2^{IV} C_3^V$ и четверные — типа $A^I B^{IV} C^V D^{VI}$.

Таблица 1

A^I	$A^{III} B^V$	$A^{II} B^{VI}$	$A^I B^{VII}$	A^{IV}	$A^{III} B^V$	$A^{II} B^{VI}$	$A^I B^{VII}$
2C	BN	BeO		Sn+C	InN		
C+Si	BP	BeS		2Ge	GaAs	ZnSe	CuBr
Si+C	AlN			Si+Sn	AlSb	MgTe	
2Si	AlP			Sn+Si	InP	CdS	
C+Ge	BAs	BeSe		Ge+Sn	GaSb	ZnTe	CuJ
Ge+C	GaN	ZnO		Sn+Ge	InAs	CdSe	
Si+Ge	AlAs			Pb+Si		HgS	
Ge+Si	GaP	ZnS	CuCl	2a-Sn	InSb	CdTe	β -AgJ
C+Sn	BSb	BeTe		Pb+Ge		HgSe	
				Pb+Sn		HgTe	

Однако до последнего времени нет ясности в некоторых важных вопросах, которые возникают при ознакомлении с имеющимся экспериментальным материалом.

1. Неясно, какими условиями определяется участие строго определенных элементов в образовании веществ с тетраэдрическим расположением атомов в структуре. Как видно из табл. 2, число таких элементов ограничено. К ним относятся главным образом элементы II, III, V и VII рядов системы Менделеева.

Исключением является марганец, который дает два соединения: MnS и $MnSe$ — со структурой ZnS .

Таблица 2

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	α -Sn	Sb	Te	J
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

Поляризационные представления не объясняют принцип образования соединений такого типа [4]. По Хану и др. [6], катионы, возникшие из атомов с наружными dsp -электронами, склонны к образованию sp^3 -связей и к тетраэдрической координации по отношению к неметаллам. Тем не менее, как видно из табл. 2, бериллий, бор, алюминий и магний — элементы с незаполненными d -оболочками — образуют соединения с тетраэдрическим расположением атомов в структуре.

Попытки привлечь в качестве критерия образования алмазоподобных веществ электроотрицательность элементов оказались несостоятельными ввиду грубости шкалы Паулинга, к тому же еще количественно неприменимой к твердым телам, так как она построена на основе свойств двухатомных молекул в газообразном состоянии.

2. Неясно, какими требованиями ограничивается число возможных бинарных и более сложных химических соединений с тетраэдрическим или близким к нему расположением атомов в структуре. Действительно ли в этой кристаллохимической группе «очень большое число соединений, вероятно, сотня, а может быть, и больше», как думает Гудмен [3]?

Не претендуя на полноту освещения этих вопросов, мы вкратце изложим свою точку зрения.

1. Учитывая совокупность физико-химических и электрических свойств и их изменения в зависимости от состава веществ данной кристаллохимической группы, модель химической связи может быть представлена следующим образом. Основой структуры данного типа веществ является электронная решетка, образованная тетраэдрически расположенными «мостиками», составленными из спаренных валентных электронов. Мостики более или менее размыты, в зависимости от атомного веса входящих в соединение элементов, и более или менее симметричны (в отношении распределения электронной плотности вдоль мостика) в зависимости от различий в химическом характере атомов, составляющих соединение. Электронная решетка есть результат взаимодействия атомов, остовы которых расположены в узлах решетки.

По нашему мнению, уже можно с уверенностью говорить о зависимости всех объемных свойств твердых тел от типа химической связи. Свойства веществ данной кристаллохимической группы определяются параметрами тетраэдрической электронной решетки и остовов атомов. О деталях строения электронной решетки приходится судить главным образом на основании косвенных данных. Что касается остовов атомов, то их можно характеризовать весьма надежными спектроскопическими данными. Казалось разумным для начала использовать их для выяснения возможности образования веществ этой группы.

Фундаментальной энергетической характеристикой остова является предложенная Б. В. Некрасовым константа электросродства, дающая представление об энергии присоединения электрона, начинающего валентный слой, к остову, т. е. к ядру вместе со всеми законченными слоями [5]. Об энергии присоединения всех валентных электронов к остову дает представление суммарный групповой ионизационный потенциал. Эти параметры могут характеризовать возможность элементов давать соединения с определенным типом химической связи.

Образование соединений с ионной и металлической связями энергетически выгоднее тогда, когда энергия отрыва валентных электронов атомов (катионов в случае ионной связи) невелики. В самом деле, известно, что элементы всех металлов и металлических соединений имеют низкие ионизационные потенциалы. Элементы правой части периодической системы с большими значениями ионизационных потенциалов валентных

электронов образуют друг с другом вещества с типично ковалентными связями между атомами. Ионная же связь заведомо требует более полного перехода электронов катиона к аниону, чем при ковалентной связи, т. е. более выгодна энергетически при небольших значениях энергии ионизации валентных электронов катиона. В табл. 3 приведены соответствующие энергетические характеристики.

Сравнивая значения констант электросродства N и суммарных групповых ионизационных потенциалов ΣI (табл. 3) с данными табл. 2, можно убедиться в том, что внутри первых трех групп периодической системы элементы, способные образовывать тетраэдрические структуры, являются в то же время элементами с наибольшими константами электросродства, т. е. с более насыщенными силовыми полями остовов. То же соответствие обнаруживают суммарные групповые ионизационные потенциалы.

Таблица 3

Значения констант электросродства и суммарных групповых ионизационных потенциалов элементов I, II и III групп периодической системы (в электронвольтах)

	Cs	Rb	K	Na	Li	Ag	Cu	Au
N	3,86	4,19	4,32	5,09	5,37	7,58	7,67	9,20
ΣI	3,86	4,19	4,32	5,09	5,37	7,58	7,67	9,20
	Ba	Sr	Ca	Mg	Cd	Zn	Be	Hg
N	9,96	10,86	11,87	15,10	16,80	18,04	18,12	18,55
ΣI	15,17	16,54	18,12	22,73	25,74	27,41	27,42	28,96
	La	Y	Sc	In	Al	Tl	Ga	B
N	(19,1)	(20,46)	(26,19)	27,85	28,35	29,63	30,66	37,70
ΣI	(36,07)	(30,36)	(45,59)	52,37	53,14	56,0	57,02	70,40

Образование тетраэдрических структур становится возможным, когда величина константы электросродства или суммарного группового ионизационного потенциала превышает предел (для каждой группы разный) и делает энергетически невыгодным образование соединения с ионной или металлической связью. Естественно, что первый ионизационный потенциал не дает такой закономерности, так как он не может служить энергетической характеристикой атомов при образовании соединений с ковалентной связью.

В табл. 3 элементы таллий и золото выделены. Образует ли золото соединения с тетраэдрической структурой, не известно. Что касается таллия, то он не дает бинарных соединений типа сфалерита, возможно, из-за свойственной ему устойчивости $6s^2$ -оболочки (благодаря этому обстоятельству, таллиевые соли, например, дают смешанные кристаллы с солями серебра). Вопрос об участии таллия в более сложных соединениях этой группы еще не выяснен.

Значения констант электросродства и суммарных ионизационных потенциалов лантана, иттрия и скандия заключены в скобки, так как они

не аналогичны таковым для индия, галлия и др.: в них (в лантане и др.) первый валентный электрон отрывается от d -оболочки. В табл. 3 элементы расположены в порядке возрастания констант электросродства и ионизационных потенциалов, поэтому, чем правее расположены элементы, тем больше возможность образования ими тетраэдрических структур. При таком расположении понятно, что серебро дает меньшее число соединений со структурой цинковой обманки, чем медь. Понятно также, что бериллий и цинк дают тетраэдрические структуры во всех бинарных халькогенидах, а магний только в одном.

На основании данных табл. 3 можно предположить эмпирическую формулу, определяющую предельную величину энергии силового поля остова:

$$N > 7,5 n \text{ эв}, \quad (1)$$

где N — константа электросродства в электронвольтах, а n — номер группы. Назовем величину $N' = \frac{N}{n}$ удельной константой электросродства. Эта величина характеризует силовое поле остова, отнесенное к единице заряда остова. Тогда неравенство (1) может быть представлено в виде $N' > 7,5 \text{ эв}$. Несмотря на то, что неравенство было выведено на основании рассмотрения энергетических характеристик элементов, образующих соединения с тетраэдрическим расположением атомов в структуре и принадлежащих к первым трем группам периодической системы, элементы V, VI и VII групп, являющиеся вторыми компонентами этих соединений, также удовлетворяют этому неравенству. Поэтому условие образования соединений данной группы можно сформулировать в более общем виде, а именно: для образования соединения с тетраэдрическим расположением атомов в структуре необходимо, чтобы удельная константа электросродства каждого из составляющих элементов была больше 7,5 эв.

Последним неравенством определяется граница значений удельной константы электросродства, ниже которой соединения данного типа без условия не образуются. Если это условие выполнено, то для дальнейшего выяснения вопроса об образовании этих соединений необходимо сопоставить удельные константы электросродства составляющих элементов.

На рис. 1 показаны структуры бинарных соединений в зависимости от удельных констант электросродства каждого из компонентов. (Таллий рассматривается как одновалентный. Соединения висмута являются исключением). Как видно из рис. 1, бинарные соединения с одинаковой структурой размещаются в определенных областях.

Так, например, между прямыми

$$N'_1 = N'_2 \quad (1)$$

и

$$(N'_1 - 7,3) = 0,19 (N'_2 - 7,3) \quad (2)$$

лежит область существования соединений со структурой сфалерита. Между прямыми (2) и

$$(N'_1 - 7,3) = 0,04 (N'_2 - 7,3) \dots \quad (3)$$

лежит область соединений со структурой вюртцита, а также соединений, кристаллизующихся в виде вюртцита и сфалерита. Ниже прямой (3) лежат соединения со структурой типа каменной соли. Наконец, прямая

$$N'_1 = 32 - N'_2 \quad (4)$$

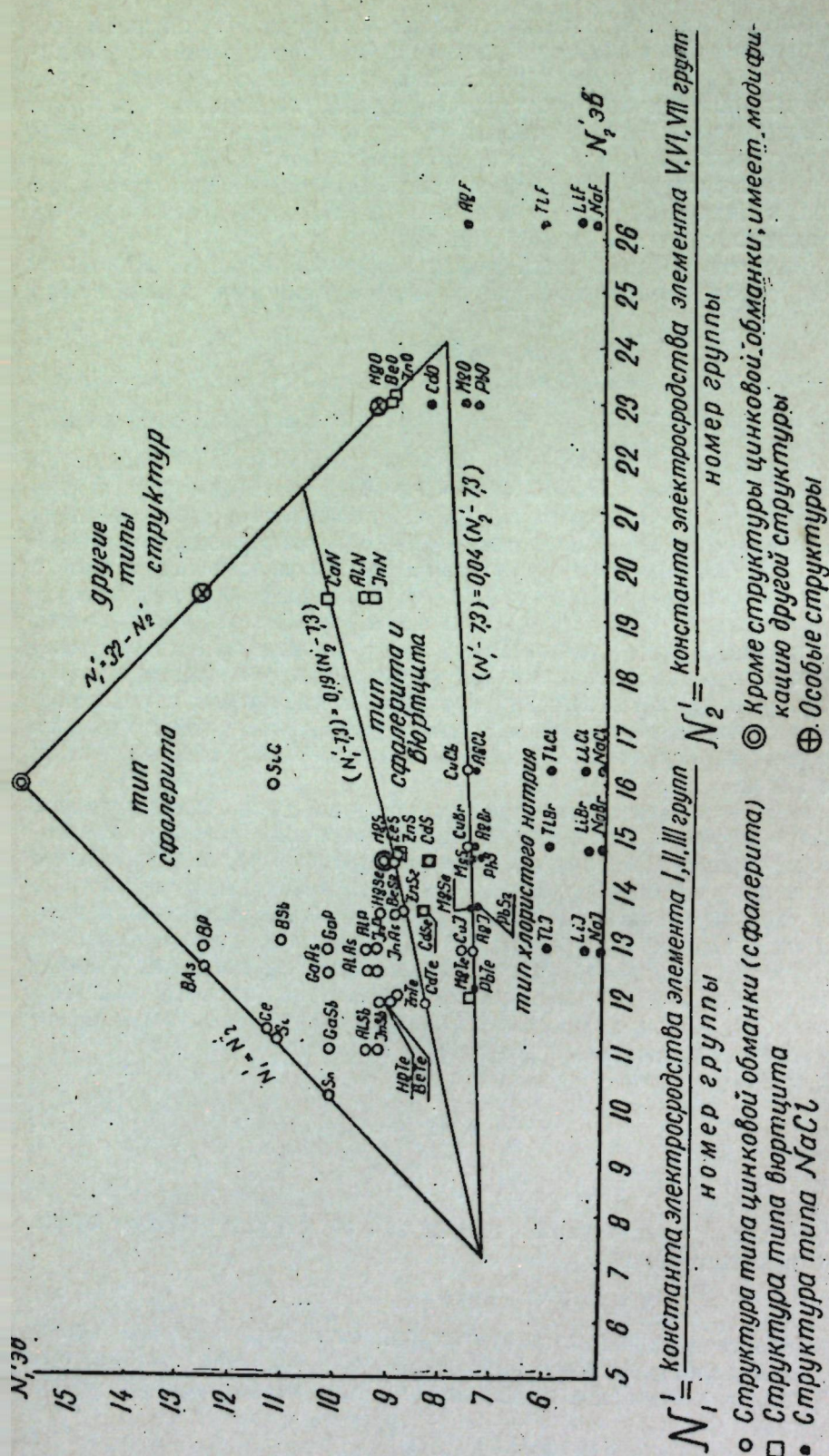


Рис. 1. Образование структур типа алмаз—цинковая обманка—вюрцит в зависимости от удельных констант электросродства составляющих.

ограничивает области со стороны больших значений N_1 и N_2 , где предполагаются соединения с более сложными структурами. Следует заметить, что намеченные группы в действительности представляют собой переходные зоны, где возможны перекрытия.

Таким образом, энергетические характеристики остовов атомов позволяют судить о возможности образования соединений с тетраэдрической координационной сферой. Можно полагать, что энергетические характеристики играют существенную роль и в закономерностях образования других структур.

Выяснение критерия образования для кристаллохимической группы алмазоподобных полупроводников, как нам кажется, является аргументом в пользу принятой модели связи и позволяет оценить роль энергетических характеристик остовов, которые, возможно, в дальнейшем смогут сказаться полезными при количественном рассмотрении данного вопроса.

2. Если распространить на тройные соединения тот метод нахождения бинарных аналогов IV группы, который был применен при переходе от A^{IV} к $A^{III}B^V$, то мы можем получить представление о числе возможных типов тройных соединений с близкими структурой и свойствами. При этом, как показывает опыт, следует считаться со следующими ограничениями:

а) Соединения со структурой цинковой обманки и близких к ней с меньшим количеством составляющих оказываются более устойчивыми по сравнению с более сложными. Поэтому, если выбранное соотношение элементов разных групп таково, что среди них могут образовываться более простые соединения, то они выделяются самостоятельно, не образуя более сложных, или образуют твердые растворы между собой.

Например, заменяя в соединении типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$ элемент II группы на элементы I и III, можно было бы ожидать получения четверного соединения типа $A^I B^{III} C_2^{IV} D_4^V$. Однако в этом случае или сначала выделяется более устойчивое соединение типа $A^{III}B^V$, а в остатке оказывается тройное соединение типа $A^I B_2^{IV} C_3^V$, или происходит образование твердого раствора между ними.

б) Как правило, элементы IV группы могут входить в сложные соединения как заменители элемента III или V групп, но не того и другого одновременно.

Например, заменяя в соединении типа $A^{III}B^V$ элемент III группы на элементы II и IV и одновременно элемент V на элементы IV и VI, мы не получим соединения типа $A^{II}B_2^{IV}C^V$, а лишь смесь A^{IV} и $A^{II}B^{VI}$. Обычно, если сложная композиция симметрична относительно IV группы, то элементы IV группы в химическое соединение не входят, а выделяются или образуют твердый раствор.

С учетом этих замечаний образование сложных соединений — аналогов IV группы — можно представить следующим образом (рис. 2):

А) Соединения, симметричные относительно IV группы.

1) Соединения в границах III—V групп. Здесь получается только один тип $A^{II}B^V$.

2) Соединения в границах II—VI групп. Здесь получается тип $A^{II}B^{VI}$. Последующая замена по этой схеме ведет лишь к количественному увеличению $A^{II}B^{VI}$ по сравнению с чередующимися A^{IV} и $A^{III}B^V$, а в пределе дает один тип $A^{II}B^{VI}$.

3) Соединения в границах I—VII групп. Здесь получается тип $A^I B^{VII}$. Дальнейшая замена, как и в предыдущем случае, не добавляет ничего нового и в пределе дает один тип $A^I B^{VII}$.

Таким образом, при симметричной относительно IV группы замене составляющих получаются только бинарные соединения и их смеси или растворы друг с другом или с элементами IV группы.

Обратимся теперь к асимметричным схемам.

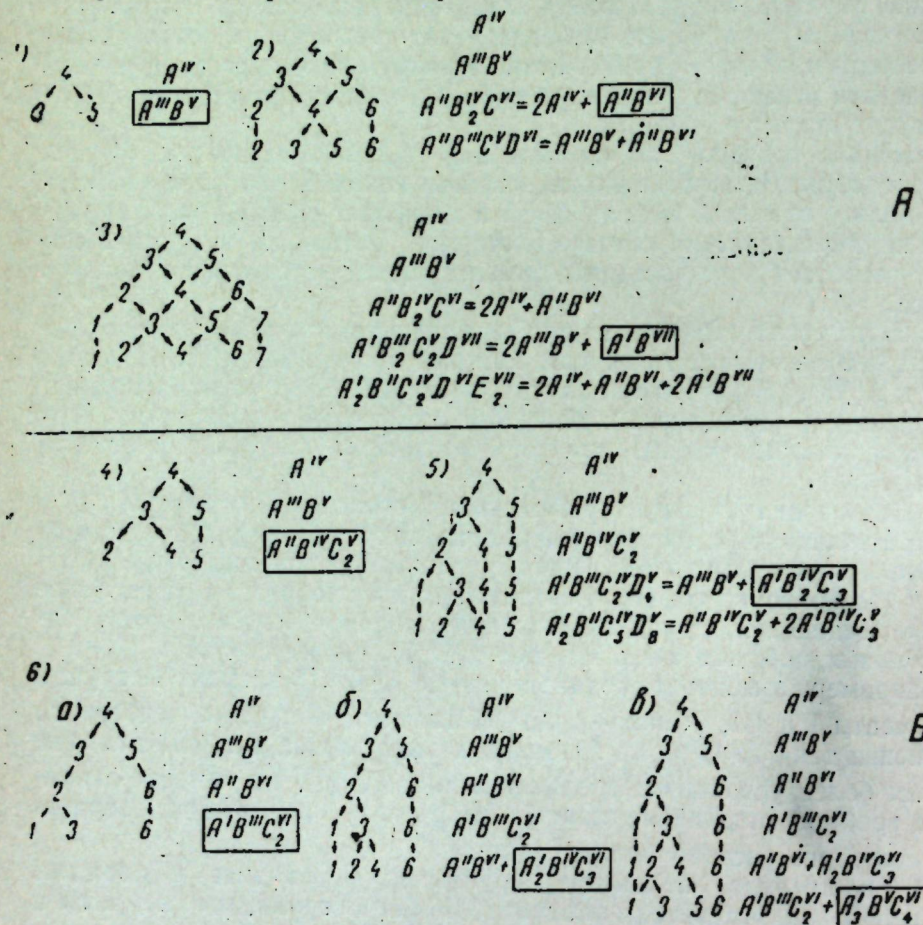


Рис. 2

Б) «Многокатионные» соединения.

4) Соединения в границах II—V групп. Здесь получается один тип тройного соединения $A''B''C''V''$, описанный Фольбертом и Гудменом [2, 3], условно обозначаемый нами «Ф».

5) Соединения в границах I—V групп. Здесь, не считая тройного соединения, полученного в предыдущем пункте, обнаруживается еще один тип тройного соединения $A''B''C''V''$. Исследование соединений этого типа ведется в нашей лаборатории. Пока более детально исследовано соединение $CuGe_2P_3$. Мы обозначим этот тип «Н». Дальнейшая замена составляющих только увеличивает содержание соединения $A''B''C''V''$ по сравнению с чередующимися $A''B''V''$ и $A''B''C''V''$ и в пределе приводит к одному типу $A''B''C''V''$.

6) Соединения в границах I—VI групп. Здесь возможны три варианта.

а) «Катионы» в пределах I—III групп дают соединения типа $A''B''C''V''$, описанные Ханом [1], которые мы обозначим как «Х».

б) «Катионы» в пределах I—IV групп дают соединения типа $A''B''C''V''$, упоминаемые Гудменом [3], которые мы обозначим «Г».

в) «Катионы» в пределах I—V групп дают соединения типа $A''B''C''V''$, также упоминаемые Гудменом [3] и обозначаемые «Г».

В) «Многоанионные» соединения.

Здесь все схемы образования являются зеркальными отображениями схем многокатионных соединений. Поэтому приводим лишь формулы типов соединений.

7) Соединения в границах III—VI групп: $A''B''C''V''$ «анти-Ф».

8) Соединения в границах III—VII групп: $A''B''C''V''$ «анти-Н».

9) Соединения в границах II—VII групп: $A''B''C''V''$, $A''B''C''V''$, $A''B''C''V''$ «анти-Х», «анти-Г» и «анти-Г».

Таким образом, мы, пользуясь принципом замены каждого из элементов, входящих в соединения, двумя из соседних групп, получили 10 типов тройных соединений, которые до известной степени могут рассматриваться как аналоги элементов IV группы. Многие из них уже найдены и в значительной степени оправдывают сделанные предположения. Относительно других выяснено, что они неустойчивы или не существуют. Это касается главным образом соединений с «анионным» замещением. Тем не менее, вопрос о типах тройных соединений, среди которых следует ожидать вещества с полупроводниковыми свойствами, близкими к свойствам элементов IV группы, представляется достаточно ясным. Тем самым значительно расширяются возможности получения новых полупроводниковых материалов с заранее заданными свойствами. Таким же образом может быть рассмотрен вопрос и о максимально возможном числе типов более многокомпонентных соединений. По-видимому, возможен и более общий подход к этому вопросу. Этот подход будет описан в следующем сообщении.

Следует отметить, что изоэлектронные ряды веществ могут быть сейчас расширены за счет тройных соединений. Так, например, если не принимать во внимание дефектных соединений (например, типа $A''B''C''V''$), а также соединений, имеющих избыточное количество атомов (например, $A''B''V''$), то ряд $Ge + Si$ выглядит так: $Ge + Si$; GaP ; $InGeP_2$; (Ga_2GeS) ; $CuGe_2P_3$; (Ga_3GeCl) ; ZnS ; $CuGaS_2$; (Zn_2PCl) ; Cu_2GeS_3 ($ZnGeCl_2$); Cu_3PS_4 ; (Zn_4GaCl_3) ; $CuCl$.

В заключение следует отметить, что поиски новых неорганических полупроводников значительно облегчаются с помощью эмпирических правил и закономерностей. Самым же главным орудием остается периодический закон, который должен лежать в основе рассмотрения любого фактического материала химии полупроводников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hahn H., Frank G., Klingler W., Meyer A., Störger G. Z. anorg. Chem., 271, 153 (1953).
2. Folbert O. G., Pfister H. «Semiconductors and phosphors» Proceedings of the International Colloquium 1956 (Garmisch—Parténkirchen).
3. Goodman C. H. L. J. Phys. a. Chem. solids., 6, 304 (1958).
4. Грушвицкий П. В. Уч. зап. ЛГУ, серия геол., 4, 178, 196 (1954).
5. Некрасов Б. В. Курс общей химии, 10-е изд. М.: 1953.
6. Hahn H. u. and. Z. anorg. u. allg. Chem., 279, 241 (1955).

Н. А. ГОРЮНОВА

УНЕЛЕ ЫНТРЕБЭРЬ АЛЕ ФОРМЭРИЙ КОМПУШИЛОР КИМИЧЬ
 СЕМИКОНДУКТОРЬ КУ РЕПАРТИЗАРЯ ТЕТРАЭДРИКЭ
 А АТОМИЛОР ЫН СТРУКТУРЭ

Резумат

Се дэ о привире жeneralэ асупра компушилор бинарь ши триплъ, каре апарцин групей кристалокимиче а семикондукторилор ку структура асемэнэтоаре структурей диамантулуй.

Се пропуне ун критериу енержетик де формаре а структурилор тетраэдриче, базат пе компараря константелор афинитэций електриче але элементелор инициале.

Пе база анализей резултателор експериментале се дэ о кондицие а формэрий компушилор бинарь ку структура сулфурей де зинк.

Синт черчетате типуриле посибиле де компушь трипли ку структура ши проприетэциле апропийате де челе але элементелор дин група а патра а системулуй периодик ши се дэ класификаря ачестор субстанце семикондуктоаре.

Се комуникэ деспре дескоперия унор компушь ной де типул $A^I B_2^I C_3^I$ ши $A^I B^I C^I D^I V^I$.

Н. А. ГОРЮНОВА, В. И. СОКОЛОВА

О СЛОЖНЫХ ФОСФИДАХ

Будущее полупроводниковой техники заставляет уже сейчас заниматься не только изысканием качественно новых веществ с новыми свойствами, но и изучать характер взаимодействия уже известных полупроводниковых веществ с целью получения удачных комбинаций свойств. Неудивительно поэтому, что вопросу получения твердых растворов в полупроводниковых системах с тем или иным интервалом концентраций посвящено большое количество работ последнего времени. Основой для получения твердых растворов служат различные вещества, главным образом вещества с наиболее высокими значениями электрофизических параметров, такие, как GaAs, InAs, InSb и, наконец, InP. Фосфид индия, обладая широкой запретной зоной $\Delta E = 1,41$ эв и высоким значением подвижности, ≈ 3400 см²/в·сек, последнее время заслуженно привлекает к себе все большее внимание исследователей [1, 2]. Однако твердые растворы на его основе известны пока только в системе InP—InAs [3], причем в ней получена возможность широкой вариации ширины запрещенной зоны от 0,43 эв у InAs до 1,41 эв у InP.

Настоящая работа, не претендуя на глубокое изучение характера физико-химических взаимодействий, ставит своей целью наметить в основных чертах возможности образования твердых растворов в данной группе веществ. Нами изучалось взаимодействие фосфида индия с полупроводниковыми веществами, представляющими самые различные группы, такие, как $A^{III}B^V$, $A_2^{III}B^VI$, $A^{II}B^{VI}$, группу полупроводниковых веществ с халькопиритной структурой [5] и, наконец, группу новых сложных веществ [5] с общими формулами $A^I B^I C^I D^I V^I$ и $A^I B_2^I C_3^I$.

Синтез фосфидов, как известно, затруднен из-за большого давления паров, развивающегося как за счет собственных давлений, так и за счет фосфора, образующегося в результате диссоциации фосфида индия в точке плавления. Чтобы увеличить скорость реакции, наряду с обычным методом синтеза — сплавлением компонента в вакууме — нами применялся этот же метод с применением вибрационного перемешивания [6]. Применение этого метода дало возможность избежать взрывов при синтезе фосфидов.

Методами контроля результатов служили рентгеноструктурный и микроструктурный анализы вещества и в некоторых случаях метод измерения микротвердости. Чистота исходных веществ $\approx 99,99\%$.

Прежде чем перейти к изложению результатов, следует отметить, что при синтезе сплавов групп, обозначенных в тексте индексами I, II, III, всегда выделялось в виде второй фазы небольшое количество металлического индия, обнаруживаемое только методом металлографии.

I. InP — A^{III}B^V

Наиболее интересной среди такого рода комбинаций нам казалась система InP—GaP. Известно, что фосфид галлия обладает большим значением ширины запрещенной зоны ($\Delta E = 2,4$ эв) и является многообещающим материалом для люминесценции в видимой области.

Система InP—GaP оказалась наиболее трудной для изучения, ибо роль аниона здесь в обоих образующих эту систему соединениях играет фосфор. Кроме того, фосфид галлия плавится при довольно высокой температуре ($> 1500^\circ$), что усложняло приготовление образцов этой системы. Однако на основании проведенных исследований [11] в настоящее время можно сделать вывод о возможности растворения GaP в InP в широких интервалах концентраций.

Менее подробно было изучено взаимодействие InP с InSb и GaSb. В системе InP—InSb не наблюдалось эффектов растворения, напротив, параметры фаз на рентгенограммах точно совпадали со значениями исходных веществ. В системе InP—GaSb наблюдалось частичное растворение.

В результате исследования данной группы веществ в системе InP—GaP обнаружена полная растворимость; в системе InP—GaSb — частичная; в системе InP—InSb при данном режиме синтеза растворения не наблюдалось.

II. InP — A^{III}B^V₁

Среди дефектных структур нами были выбраны соединения индия In₂S₃, In₂Se₃ и In₂Te₃. Эти соединения уже изучены [7, 8], причем известно, что In₂S₃ и In₂Se₃ кристаллизуются в низкосимметричной решетке. Тем более желательно было рассмотреть взаимодействие фосфида индия, кристаллизующегося в алмазной гранцентрированной решетке типа ZnS, и любого из халькогенидов индия. Взаимодействие такого рода изучено ранее на системе InAs—In₂Se₃ [9], и при этом обнаружено явление принудительной кристаллизации.

В результате наших исследований было обнаружено, что в системах InP—In₂S₃ и InP—In₂Te₃ отсутствует сколько-нибудь заметная растворимость. В системе InP—In₂Se₃ было исследовано две точки: InP·In₂Se₃ и 3InP·In₂Se₃. Средняя точка этой системы (3InP·In₂Se₃) обладает строго алмазной решеткой с $a = 5,77$ Å. Рентгенограмма состава InP·In₂Se₃ дает решетку цинковой обманки с размытыми линиями.

Итак, опыты по изучению взаимодействия InP с халькогенидами индия лишней раз подтверждается большая склонность селенида индия к принудительной кристаллизации. Заметной растворимости In₂Te₃ и In₂S₄ в фосфиде индия в этих опытах не наблюдалось.

III. InP — A^{II}B^{VI}

Среди соединений A^{II}B^{VI} очень интересными являются сульфид кадмия CdS и селенид кадмия CdSe. Оба соединения представляют большой интерес для практики и служат уже давно объектом исследования. Кроме того, из всех возможных комбинаций этой группы образование твердых растворов будет наиболее вероятным при замене элементов-соседей; поэтому естественно было для изучения выбрать кадмиевые халькогениды.

В системе InP—CdS нами было обнаружено образование твердого раствора, имеющего структуру вюртцита.

В системе InP—CdSe образуется алмазная решетка с $a = 5,97$ Å.

В системе InP—CdTe наблюдаются две системы линий.

IV. InP — халькопириты

Группа полупроводниковых веществ, обладающих структурой халькопирита, например CdGeAs₂, тесно примыкает к группе полупроводников со структурой ZnS. Эти соединения довольно хорошо изучены [4]. Интересно было получить аналогичный фосфид с халькопиритной структурой и изучить взаимодействие InP с этим халькопиритом. Нами было получено соединение CdGeP₂, обладающее халькопиритной структурой, и изучена система CdGeP₂—InP. Было изготовлено два сплава этой системы: CdGeP₂·6InP и CdGeP₂·2InP. В точке, близкой к InP, на дебаеграмме получилась решетка цинковой обманки, по параметру близкая к параметру InP. В средней точке этой системы линии решетки цинковой обманки несколько размазываются, что можно объяснить действием «халькопиритного» CdGeP₂. Съемки производились на малых камерах с $d = 57,3$ мм.

Кроме того, были проведены некоторые опыты по выяснению возможности получения фосфидов, в которые в качестве катиона введены Sn и Pb, таких, как CdSnP₂ и CdPbP₂. Оказалось, что если сами соединения нами не были получены, то растворы на их основе с InP дают на дебаеграмме четкую картину линий решетки ZnS. Параметры этих твердых растворов очень близки к параметру InP. Аналогичная картина уже наблюдалась на системе CdSnSb₂—InSb [10].

V. Взаимодействие InP с новыми сложными веществами типа A^IB^{IV}C^VD^{VI} и A^IB₂^{IV}C₃

Совсем недавно [5] была обнаружена новая группа полупроводниковых веществ с общими формулами A^IB^{IV}C^VD^{VI} и A^IB₂^{IV}C₃. Нами были получены фосфиды, соответствующие этим формулам: CuGePSe и CuGe₂P₃, и рассмотрена возможность их растворения в InP. CuGePSe на шлифе имеет дендритное строение, которое ярко выявляется при травлении образца разбавленной HNO₃. Дендриты и основная фаза резко различаются по микротвердости.

$$\begin{aligned} H_{\text{дендр}} &= 62 \pm 10 \text{ кг/мм}^2, \\ H_{\text{осн. ф.}} &= 375 \pm 25 \text{ кг/мм}^2. \end{aligned}$$

На дебаеграммах обнаруживается одна система линий, соответствующая решетке ZnS. Линии на дебаеграмме дисперсные, нечеткие. Весь комплекс сведений о CuGePSe наводит на мысль о том, что оно не является химическим соединением, а представляет собой твердый раствор. Этот вопрос требует дальнейшей разработки.

Раствор CuGePSe в InP в средней точке дает четкую решетку ZnS с $a = 5,80$ Å.

CuGe₂P₃ представляет собой на микрошлифе довольно однородную структуру с $H = 850 \pm 20$ кг/мм². На дебаеграмме обнаруживается четкая система линий решетки ZnS с $a = 5,32$ Å. В системе CuGe₂P₃—InP растворения не наблюдается.

ВЫВОДЫ

1. При попытке растворить некоторые соединения типа A^{III}B^V в InP обнаружен факт растворимости в широких интервалах концентраций в системе InP—GaP и незначительной растворимости в системе InP—GaSb. В системе InP—InSb растворения не наблюдалось.

2. На примере индиевых соединений была исследована возможность замены в InP фосфора на серу, селен и теллур. Оказалось, что ни сера, ни теллур заметно не входят в решетку InP, в то время как In_2Se_3 , весьма склонный к принудительной кристаллизации, дает с InP единую решетку цинковой обманки.

3. Из четверных систем наиболее интересными являются системы InP с халькогенидами кадмия, как соседа индия. При замене In на Cd и P на S наблюдается любопытный факт образования вюрцитной модификации. При замене In на Cd и P на Se происходит образование единой решетки типа ZnS. И, наконец, при замене In на Cd и P на Te заметного растворения не наблюдалось.

4. Синтезировано вещество CuGeP_2 со структурой халькопирита. Заменить германий на олово и свинец не удалось. Однако при попытке растворить несуществующие соединения в фосфиде индия удалось получить одну систему линий, соответствующую решетке ZnS.

5. Синтезированы новые сложные фосфиды CuGePSe и CuGe_2P_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Folberth O. G., Weiss H., Zs. f. Naturforsch., 10a, 8, 615 (1955).
2. Harman T. C., Genco J. I., Allred W. P. J. of Electrochem. Soc., 105, 12, 731, (1958).
3. Folberth O. G., Zs. f. Naturforsch., 46, (1955).
4. Goodman C. H. L. Nature, 179, 828, (1957).
5. Горюнова Н. А., Изв. Молд. фил. АН СССР, № 3 (69), 1960.
6. Борщевский А. С., Третьяков Д. Н. Физика твердого тела, I, 1483, (1959).
7. Miyasawa H., Phys. Soc. Japan., 12, 312 (1957).
8. Hahn H., Klingler W. Z. anorg. u. allg. Chem., 260, 97 (1949).
9. Радауцан С. И., Ж. неорган. хим. IV, 1121 (1959).
10. Горюнова Н. А., Прочухан В. Д. Физика твердого тела, II, 176 (1960).
11. Горюнова Н. А., Соколова В. И. Изв. Молд. фил. АН СССР, № 3 (69) 1960.

Н. А. ГОРЮНОВА, В. И. СОКОЛОВА

РЕЛАТИВ ЛА ФОСФУРЬ КОМПУСЕ

Резумат

Ын лукраре а фост студиятэ акциуня речипрокэ динтре фосфура де индиу ши урмэтареле субстанце семикондуктоаре де диферите групе: $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, семикондукторий ку структура калкопирита ши субстанцелеле компусе ной ку формулеле женерале $\text{A}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{IV}}\text{D}^{\text{VI}}$ ши $\text{A}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$. Ын черкынд де а дизолва уний компушь де типул $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ын InP, с'а констатат о солубилитате ын интервале марь де концентраций ын системул InP — GaP ши о солубилитате неынсемнатэ ын системул InP — GaSb. Ын системул InP — InSb н'а фост обсерватэ солубилитате.

Луынд ка екземплу компуший де индиу, а фост студиятэ посибилитатя де а ынлокуи ын InP фосфорул прин сулф, селениу ши телур. С'а констатат, кэ нич сулфул ши нич телурул ну ынтрэ ын мод-симцитор ын рещяуа InP, пе кынд In_2Se_3 , каре се супуне фоарте ушор кристализэрий фоарте, дэ ку InP структура сулфурий де зинк.

Динтре системеле квадрупле челе май интересанте сынт системеле формате де InP ку халкожениделе де кадмиу. Кынд се ынлокуеште In прин Cd ши P прин S, се обсервэ ун фапт курнос де формате а уней модификэрь де типул вюрцит. Кынд се ынлокуеште In прин Cd ши P прин Se, се формязэ о уникэ рещя де типул ZnS. Ши, ын сфыршит, кынд се ынлокуеште In прин Cd ши P прин Te, ну се обсервэ нич о солубилитате симцитоаре.

А фост синтезизатэ субстанца CdGeP_2 ку структура халкопиритей. Ну с'а избутит сэ се ынлокуяскэ жерманиул прин станиу ши плумб. Ын сэ прин ынчеркаря де а дизолва ниште компушь инекзистенць ын фосфура де индиу с'а реушит сэ се обцинэ ун систем де линий, каре кореспунде рещелей де ZnS.

Ау фост синтезизате доуэ фосфурь компусе ной CuGePSe ши CuGe_2P_3 .

С. И. РАДАУЦАН, И. П. МОЛОДЯН

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ СПЛАВОВ РАЗРЕЗА $\text{InSb}-\text{In}_2\text{Te}_3$
ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ИНДИЙ — СУРЬМА — ТЕЛЛУР

В настоящее время наряду с такими полупроводниковыми элементами, как германий, кремний и селен, в технике все шире применяют и некоторые бинарные соединения группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ со структурой цинковой обманки. К примеру, из антимонида и арсенида индия изготавливают датчики э. д. с. Холла, антимонид алюминия является материалом для создания выпрямителей, арсенид галлия — солнечных батарей, фосфид индия — транзисторов и т. д.

Полупроводниковые характеристики соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (ширина запрещенной зоны, подвижность носителей тока и др.) изменяются в зависимости от положения образующих данное соединение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Этот переход от одних свойств к другим не является плавным и не может быть управляем выбором той или иной технологии обработки исходного материала.

Быстрое развитие полупроводниковой техники предъявляет все более жесткие требования к полупроводниковым материалам. Для практического применения в промышленности зачастую требуются вещества с определенным сочетанием физических свойств (электрических, фотоэлектрических, оптических, механических и т. д.), которые могли бы быть изменены при необходимости в нужных пределах. Такими материалами могут быть твердые растворы полупроводниковых элементов и соединений, так как их параметры плавно меняются в зависимости от химического состава сплава.

За последние годы был выполнен ряд работ по исследованию псевдобинарных разрезов тройных систем, в которых исходными являлись полупроводниковые соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Н. А. Горюнова и Н. Н. Федорова [1] доказали существование твердых растворов в системах $\text{GaSb}-\text{InSb}$ и $\text{GaAs}-\text{InAs}$, применяя для гомогенизации сплавов длительный отжиг в вакууме. Дальнейшие исследования физико-химических и электрических свойств подтвердили наличие непрерывных твердых растворов в системе $\text{GaSb}-\text{InSb}$ [2, 3, 4]. Сообщалось также о получении сплава $\text{GaSb}\cdot\text{InSb}$ с большой подвижностью электронов порядка $30\,000\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ [5].

В 1955 году О. Фольберг [6] исследовал арсено-фосфиды галлия и индия и, пользуясь методом рентгеноструктурного анализа, нашел полную растворимость в данных тройных системах.

Н. А. Горюнова и И. И. Бурдиян [7] получили твердые растворы в системе $\text{AlSb}-\text{GaSb}$, подвергая исследуемые сплавы 20—30-кратному зонному выравниванию со скоростью движения зоны 9—12 мм/час. Исследования оптического поглощения и температурной зависимости электропроводности показали, что с изменением состава сплава ширина за-

прещенной зоны варьирует в пределах значений ΔE исходных бинарных соединений от 1,6 до 0,8 эв [8].

Б. В. Баранов [9] доказал возможность получения твердых растворов также и в системе $AlSb - InSb$.

Недавно А. С. Борщевский и Д. Н. Третьяков [10], используя при синтезе сплавов метод вибрационного перемешивания, обнаружили твердые растворы в системе $AlAs - InAs$, существование которых ранее было предсказано Н. А. Горюновой [11].

Необходимо подчеркнуть, что твердые растворы в большей части рассмотренных систем удалось получить путем применения различных методов гомогенизации: длительного отжига в вакууме, синтеза с вибрационным перемешиванием, зонным выравниванием. Однако в некоторых системах, как, например, $InAs - InSb$ и $GaAs - GaSb$, эти методы оказались недостаточно эффективными, и твердые растворы пока не получены [1, 11].

Во всех вышеперечисленных работах рассматриваются твердые растворы веществ со структурой цинковой обманки на основе изо-валентного замещения, т. е. случая, когда замещение происходит между элементами III или V групп соответственно. Работ по изучению твердых растворов $A^{III}B^V$ на основе гетеро-валентного замещения, которое имеет место при замещении элементов III и V групп элементами других групп периодической системы Менделеева, значительно меньше. При этом образование твердых растворов возможно в системах $A^{III}B^V - A_2^{III}B_3^{VI}$ и $A^{III}B^V - A^{II}B^{VI}$. Твердые растворы последнего типа систем получены пока лишь в сплавах $GaAs - ZnSe$ [12]. Поскольку здесь случай четверной системы, в которой замещение может носить сложный характер, рассмотрим только разрезы типа $A^{III}B^V - A_2^{III}B_3^{VI}$, в которых происходит взаимозамещение элементов V и VI групп при одинаковом элементе III группы.

Н. А. Горюнова и В. С. Григорьева [13] изучили систему $GaAs - Ga_2Se_3$ и обнаружили в ней твердые растворы замещения. Вули и Смит [14] подтвердили образование в этой системе твердых растворов во всем интервале концентраций, а также получили твердые растворы в аналогичной системе $GaAs - Ga_2Te_3$, в интервале концентраций от Ga_2Te_3 до 35% Ga_2Te_3 .

Д. Н. Наследов и И. А. Фелтыньш [15], изучая температурную зависимость электропроводности арсено-селенидов галлия, обнаружили, что при введении в арсенид галлия небольшого количества селенида галлия электропроводность возрастает почти на два порядка, что авторы объясняют появлением в решетке арсенида галлия атомов селена, играющих роль донорной примеси. Твердые растворы были также обнаружены в системе $GaP - Ga_2S_3$ и $GaSb - Ga_2Te_3$ [11].

Другими исследователями [16, 17, 18] изучены системы $InAs - In_2Se_3$ и $InAs - In_2Te_3$. В системе $InAs - In_2Se_3$ образуется ряд твердых растворов замещения от $InAs$ до 40% $InAs$ включительно. В системе $InAs - In_2Te_3$ образование твердых растворов со структурой цинковой обманки происходит во всем интервале концентраций. На сплавах системы $InAs - In_2Se_3$ впервые был успешно применен новый метод гомогенизации сложных веществ путем отжига под давлением в восстановительной или инертной газовой среде [19].

Исследования электрических и оптических свойств твердых растворов указанных систем на основе арсенида индия показали, что выявлены новые материалы с шириной запрещенной зоны, изменяющейся в пределах от 0,41 до 1,0 эв [20]. М. С. Миргаловская и Е. В. Скуднова [21], исследуя систему $AlSb - Al_2Te_3$ методами термического и рентгеновского

анализов, обнаружили, что в этой системе твердые растворы образуются в интервале концентраций от $AlSb$ до 52% $AlSb$.

Предварительные исследования системы $InP - In_2Se_3$, выполненные в Физико-техническом институте АН СССР и в Молдавском филиале АН СССР, показали, что в этой системе фосфор сравнительно легко замещается селеном (непосредственно при синтезе), образуя твердые растворы в широком интервале концентрации. Подробные результаты изучения этой системы будут рассмотрены в специальной работе.

Систематическое исследование взаимодействия соединений $A^{III}B^V$ и дефектных соединений со структурой цинковой обманки в настоящее время еще далеко не завершено.

В табл. 1 приведены тройные системы типа $A^{III}B^V - A_2^{III}B_3^{VI}$ с указанием степени их изученности.

Таблица 1

Твердые растворы в системах $A^{III}B^V - A_2^{III}B_3^{VI}$

$A^{III}B^V$	имеются твердые растворы	$A_2^{III}B_3^{VI}$
AlP $AlAs$ $AlSb$	←————→	Al_2S_3 Al_2Se_3 Al_2Te_3
GaP $GaAs$ $GaSb$	←-----→ ←————→ ←-----→	Ga_2S_3 Ga_2Se_3 Ga_2Te_3
InP $InAs$ $InSb$	←-----→ ←————→ ←-----→	In_2S_3 In_2Se_3 In_2Te_3

Примечание: отмечены

- ==== непрерывные твердые растворы,
- системы с разрывом растворимости,
- ориентировочно изученные системы

Как видно из таблицы, исследование систем данного типа только начинается, многие результаты являются неполными, электрические и оптические свойства сплавов этих систем почти не изучены.

Нами был исследован один из разрезов такого типа, а именно разрез $InSb - In_2Te_3$ тройной системы $In - Sb - Te$. Некоторые свойства соединений $InSb$ и In_2Te_3 [11, 20] приведены в табл. 2.

Выбор исследуемой системы был обусловлен особенностями параметров исходных бинарных полупроводниковых соединений. Антимонид индия обладает максимальным значением подвижности электронов, полученных на полупроводниковых веществах ($100\,000\text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$) [22], а теллурид индия известен как соединение, имеющее хорошие фотоэлектри-

ческие свойства [23]. Предполагалось, что в названной системе могут быть получены твердые растворы замещения, учитывая, что 1) оба исходные соединения имеют однотипную структуру цинковой обманки; 2) в другой подобной тройной системе была доказана возможность взаимозамещения сурьмы и теллура ($\text{AlSb—Al}_2\text{Te}_3$) [21]. Кроме того, аналог сурьмы — мышьяк очень хорошо реагировал с теллуrom в присутствии индия ($\text{InAs—In}_2\text{Te}_3$), образуя при этом непрерывные твердые растворы.

Таблица 2

Некоторые свойства соединений InSb и In_2Te_3

Соединение	Тип кристаллической решетки	Постоянная решетки a , Å	Температура плавления, °C	Плотность, г/см^3	Ширина запрещенной зоны ΔE , эВ	Подвижность электронов, $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$	Микротвердость, кг/мм^2
InSb	ZnS	6,46	525	5,78	0,24	100 000	220 ± 10
In_2Te_3	ZnS	6,16	667	5,79	1,00	10	180 ± 20

Для выяснения возможности образования твердых растворов в системе $\text{InSb—In}_2\text{Te}_3$ нами были синтезированы сплавы тройной системы индий — сурьма — теллур, которые были исследованы как до, так и после гомогенизации различными методами.

Методы синтеза и гомогенизации исследуемых веществ

Для синтеза сплавов разреза $\text{InSb—In}_2\text{Te}_3$ были использованы исходные элементы, сведения о чистоте которых приведены в табл. 3.

В предварительных опытах был использован менее чистый теллур 1-й партии. В дальнейшем для синтеза применялся теллур высокой чистоты (после 10-кратной зонной очистки — 2-я партия). Вещества взвешивались на аналитических весах с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ г. Образцы брались весом от 5 до 20 г.

Синтез проводился в кварцевых ампулах, эвакуированных до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Некоторые из ампул заполнялись аргоном. Сплавление больших навесок проводилось в кварцевых стаканчиках, помещенных в эвакуированные ампулы, так как при затвердевании сплава из-за различия в коэффициентах термического расширения синтезируемого вещества и стенок ампулы возможны трещины в кварце, которые могли бы привести к нарушению вакуума и окислению образца.

Синтез проводился в тигельной печи при следующем режиме: нагрев со скоростью $150\text{—}200^\circ\text{C}$ в час до 600°C , выдержка при этой температуре 1 час; нагрев со скоростью 100°C в час до 750°C , выдержка 1—2 часа. медленное охлаждение до 500°C со скоростью 50°C в час, затем охлаждение при выключенной печи до комнатной температуры со скоростью 150°C в час. Синтез с вибратором проводился по методике А. С. Борщевского и Д. Н. Третьякова [10], при этом время синтеза значительно сокращалось. Полученные в результате синтеза образцы представляли собой плотные слитки, которые не прилипали ко дну. Во всех случаях возгон на стенках ампулы отсутствовал.

Таблица 3

Содержание примесей в исходных элементах

Вещество	Примеси, %			
	Pb	Fe	следы Cu, As, Cd, Sn, Zn	
Индий	0,005	0,01		
Сурьма	Si	Fe	As	следы Au
	0,0004	0,0002	0,0002	
Теллур, 1-я партия	Cd	Pb	Sb	следы Fe, Si, Ag, Ti
	0,003	0,001	0,003	
Теллур, 2-я партия	Sn	следы Si		
	0,001			

Для выяснения вопроса о получении твердых растворов в системе $\text{InSb—In}_2\text{Te}_3$ синтезированные образцы различных составов подвергались следующим методам гомогенизации: длительному отжигу, отжигу под давлением и зонному выравниванию.

Для длительного отжига образцы вставлялись в маленькие стаканчики, помещенные в кварцевые ампулы. Ампулы эвакуировались до давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., затем заполнялись аргоном. Отжиг производился при температурах от 400 до 500°C в течение $800\text{—}2700$ часов.

Отжиг под давлением производился на установке, описанной Н. А. Горюновой [19]. Образцы помещались в кварцевые ампулы с просверленными в стенках отверстиями для доступа газа. Отжиг проводился в атмосфере азота или водорода под давлением от 200 до 700 атм при температуре 500°C . Продолжительность отжига менялась от 25 до 300 часов.

Для проведения зонного выравнивания использовалась печь с дополнительным подогревом [20]. Сплав загружался в кварцевую лодочку, помещенную в эвакуированную и заполненную аргоном кварцевую трубку. Скорость движения трубки в печи была 12 мм/час . Температура двойных зонных участков была $750\text{—}800^\circ\text{C}$; дополнительный подогрев поддерживался при $450\text{—}500^\circ\text{C}$. Такие условия позволяли равномерно расплавлять слиток и избегать образования возгона на стенках трубки за счет конденсации легколетучих компонентов. Направление движения трубки с лодочкой в печи попеременно изменялось путем переключения реверсивного двигателя РД-09, вращающего систему редуктора. Общее число проходов в зонной печи изменялось от 12 до 32.

Методика исследования

Для определения однородности синтезированных сплавов, а также для изучения гомогенизирующего влияния различных термических методов обработки на структуру изучаемых веществ были применены рентгеноструктурный, термический и микроструктурный анализ, а также определена микротвердость различных фаз.

В случае разреза $\text{InSb}-\text{In}_2\text{Te}_3$ рентгеноструктурный анализ являлся весьма эффективным, так как разница между величинами постоянных решетки бинарных соединений значительна (InSb , $a = 6,47 \text{ \AA}$; In_2Te_3 , $a = 6,16 \text{ \AA}$).

Рентгенограммы сплавов получались методом порошка на камерах РКД $\varnothing 57,3 \text{ мм}$ и РКУ-114. Съемка велась на медном излучении с никелевым фильтром.

Микротвердости соединений (табл. 2) близки по значению, но при многофазности структуры различные фазовые участки резко различаются по величине отпечатков алмазной пирамиды прибора ПМТ-3. Изучение микроструктуры проводилось на металлографическом микроскопе МИМ-7. Образцы запрессовывались в полистирол, что облегчало дальнейшую их обработку. Структура сплавов отчетливо различалась без дополнительного травления.

Термический анализ ряда образцов был проведен на оптическом пирометре Курнакова по ранее описанной методике [18]. Запись кривых нагревания и охлаждения проводилась в интервале температур от 450 до 900°C . Градуировка термограмм проводилась по температурам плавления сурьмы (630°C) и цинка (419°C).

Результаты эксперимента

Помимо исходных бинарных соединений, было исследовано четыре состава сплавов разреза $\text{InSb}-\text{In}_2\text{Te}_3$: $9\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, $\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, $\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$.

На дебаграммах всех образцов наблюдаются линии, принадлежащие разным структурам, что свидетельствует о многофазности исследуемых сплавов [24]. Исследование микроструктуры подтвердило результаты рентгеноструктурного анализа. На рис. 1, 2, 3 и 4 показаны микроструктуры всех сплавов непосредственно после синтеза. На нетравленных шлифах отчетливо видны три фазы у составов $9\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ и $\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$ и две фазы у состава $\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$. Синтез с вибрационным перемешиванием не дал заметных изменений структуры вещества. Микроструктуры двух сплавов состава $9\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ и $\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ (рис. 5 и 6) после синтеза с перемешиванием не отличаются от выше приведенных этих же составов после простого синтеза (рис. 1 и 3); рентгеноструктурные исследования также не показали каких-либо изменений.

В дальнейшем сплавы отжигались в атмосфере аргона при давлении немногим меньше атмосферного; ряд сплавов был отожжен под давлением.

После отжига были получены некоторые изменения у состава $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$. Хотя на шлифе сохранились три фазы, но изменилось их процентное соотношение. На рис. 7 показана микроструктура состава $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ после отжига в течение 2400 часов. Из сравнения рис. 2 и 7 заметен результат действия отжига на структуру вышеуказанного сплава.



Рис. 1. Микроструктура сплава $9\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ после синтеза ($\times 160$)

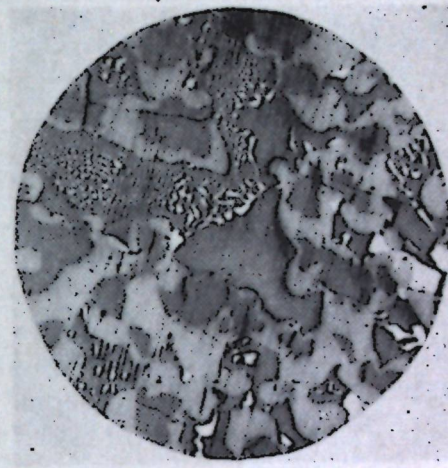


Рис. 2. Микроструктура сплава $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ после синтеза ($\times 160$)



Рис. 3. Микроструктура сплава $\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ после синтеза ($\times 160$)

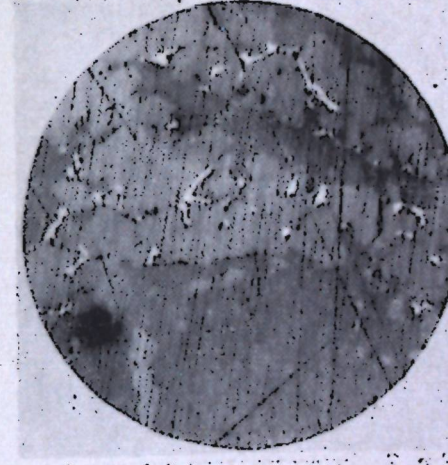


Рис. 4. Микроструктура сплава $\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$ после синтеза ($\times 160$)



Рис. 5. Микроструктура сплава $9\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$ после синтеза ($\times 160$)

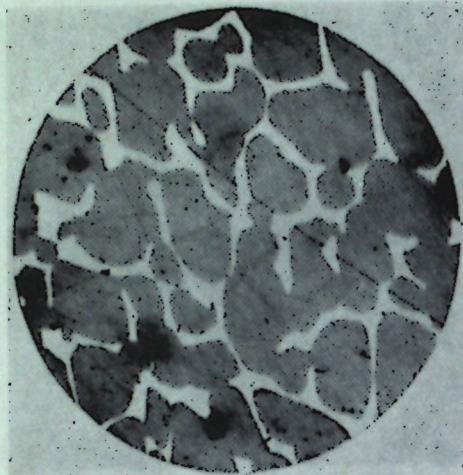


Рис. 6. Микроструктура сплава $\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$ после синтеза с применением вибратора ($\times 160$)

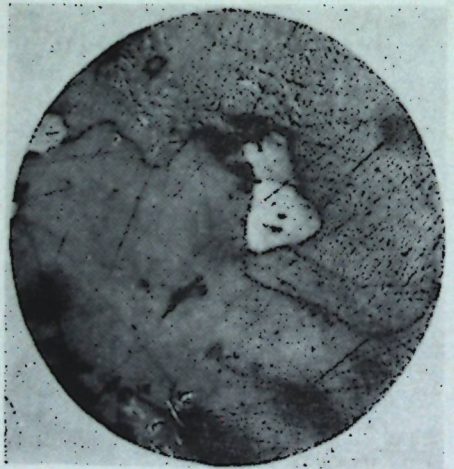


Рис. 7. Микроструктура сплава $3\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$ после отжига при 450°C в течение 2400 часов в атмосфере аргона ($\times 460$)



Рис. 8. Микроструктура сплава $\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$ после отжига при 450°C в течение 2400 часов в атмосфере аргона ($\times 160$)

Сравнение дебаегрмм до и после отжига показало, что произошло резкое усиление интенсивности линий, не принадлежащих к структуре типа цинковой обманки и, как выяснилось в дальнейшем, относящихся к структуре типа каменной соли. В табл. 4 приведены результаты измерения микротвердости составов $3\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$ в зависимости от термической обработки. Сопоставление двух образцов до и после отжига наглядно подтверждает ранее полученные данные об изменении структуры данного состава. У других составов разреза $\text{InSb}-\text{In}_2\text{Te}_3$ отжиг как в атмосфере инертной среды, так и под давлением в атмосфере водорода не дал заметных результатов. Это хорошо иллюстрируется микроструктурой (рис. 8) состава $\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$ после длительного отжига, а также термограммой этого сплава (рис. 9). На кривых нагревания и охлаждения хорошо различаются два температурных эффекта. Судя по дифференциальной кривой, первый эффект относится к области температур $525-560^\circ\text{C}$, второй к области температур $590-625^\circ\text{C}$. Эти эффекты вызваны двумя четко различающимися фазами на шлифе, из которых одна близка по составу к антимониду индия (температура плавления 525°C) с растворенным в нем теллуром, другая же соответствует составу, близкому к теллуриду индия (InTe), о чем свидетельствуют линии, характерные для этого соединения, появляющиеся на дебаеграмме состава $\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$, [24].

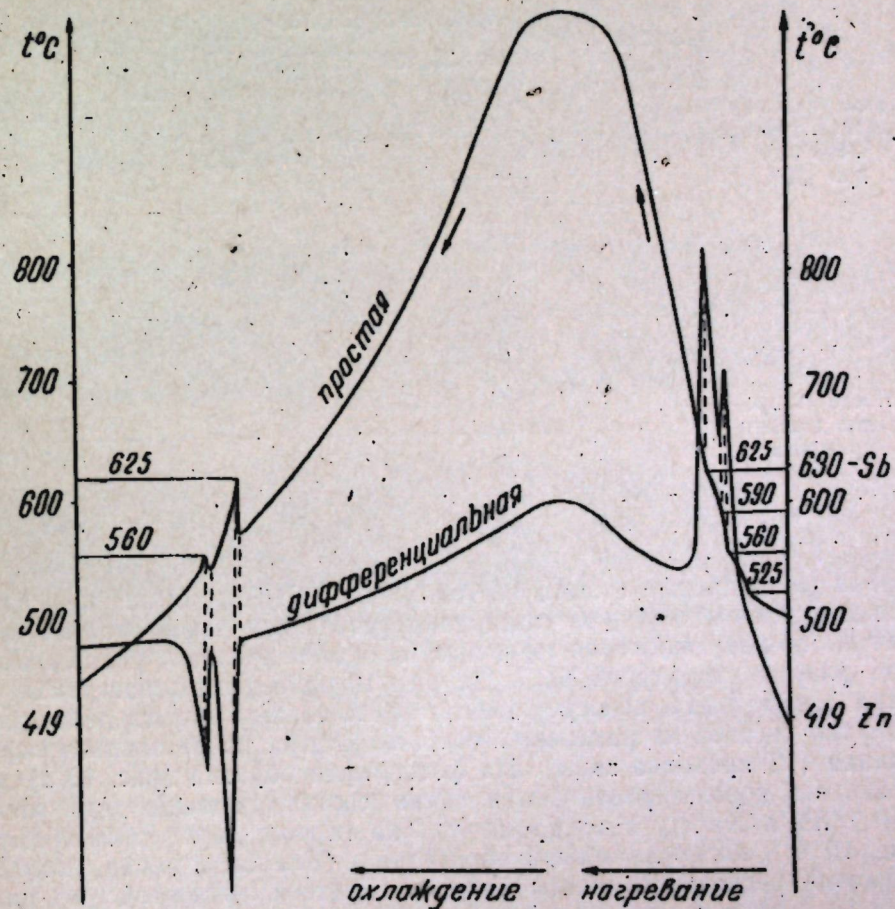


Рис. 9. Термограмма сплава $\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$

Таблица 4

Микротвердость сплава $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ в зависимости от термической обработки (нагрузка 20 г)

Метод и условия обработки	Цвет поля (фаза)	Содержание фазы, %	Микротвердость, кг/мм ²			
			по зернам	средняя	граничные	
					мин.	макс.
До отжига	темная	40	121, 145, 102, 125, 145 135, 140, 109, 135, 130	129	102	145
	серая	45	223, 214, 258, 258, 247 195, 223, 259, 247, 258	239	195	259
	светлая	15	84, 100, 84, 100, 92 81, 87, 100, 92, 90	91	81	100
После отжига в аргоне в течение 2400 час. при 450°C	темная	65	145, 139, 145, 130, 135 139, 139, 130, 139, 145	139	130	145
	серая	20	205, 223, 223, 235, 195 258, 272, 235, 235, 223	230	195	272
	светлая	15	87, 81, 79, 74, 78 84, 92, 87, 90, 70	82	74	92
После 12-проходов зонного выравнивания	темная	95	125, 150, 139, 114, 150 139, 145, 139, 134, 150	138	114	150
	светлая	5	92, 100, 88, 105, 102 93, 82, 100, 105, 102	97	82	105

Учитывая данные отжига состава $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$, было проведено зонное выравнивание, в результате которого в начальной средней части слитка (по ходу движения зоны при последнем проходе) удалось выделить фазу со структурой NaCl. На рис. 10 приведены дебаегранный состав $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$ непосредственно после синтеза и пять дебаегранный состав из различных участков слитка после зонного выравнивания (12 проходов зоны). На фотографии образца (рис. 10, а) после синтеза хорошо различаются линии, соответствующие двум решеткам (ZnS и NaCl), в то время как на первых двух дебаеграммах (рис. 10 б и в) после зонной обработки видны лишь линии, соответствующие решетке каменной соли, на третьей, четвертой и пятой (рис. 10, г, д, и е) заметны линии, относящиеся к двум решеткам, при этом интенсивности линии фазы ZnS сильно увеличиваются к концу слитка.

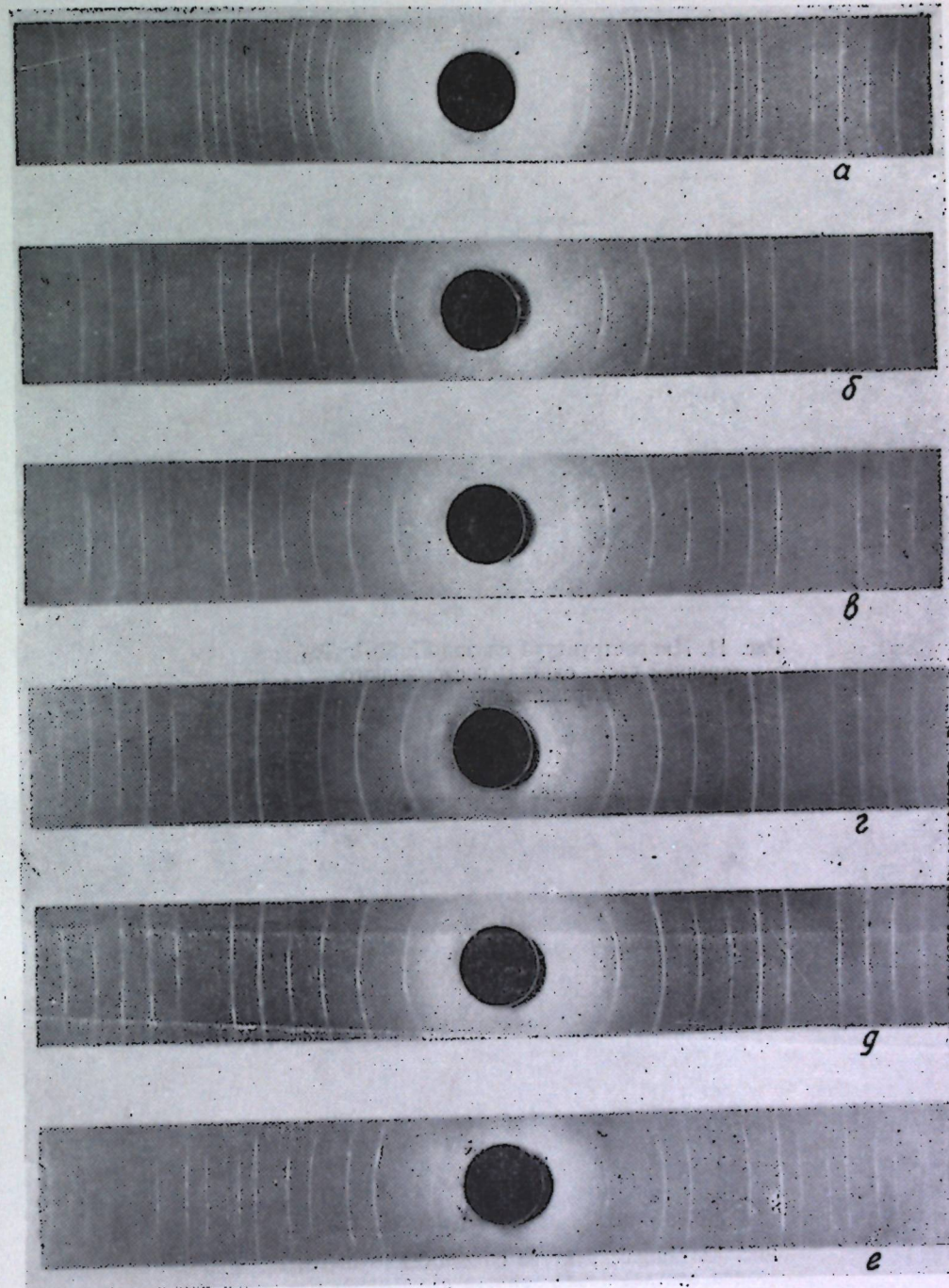


Рис. 10. Дебаегранный состав $3\text{InSb} \cdot \text{In}_2\text{Te}_3$:
а — после синтеза; б, в, г, д, е — после зонного выравнивания с различных участков слитка

Таблица 5

Результаты рентгеноструктурного исследования различных участков сплава $3\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$ до и после зонного выравнивания

Образец (№ участка)	Структура фазы	Постоянная решетки, Å	
До зонного выравнивания	NaCl	$6,138 \pm 0,008$	
	ZnS	$6,40 \pm 0,01$	
После зонного выравнивания	1	NaCl	$6,125 \pm 0,005$
	2	.	$6,125 \pm 0,005$
	3	.	$6,143 \pm 0,006$
		ZnS	$6,44 \pm 0,01$
	4	NaCl	$6,142 \pm 0,008$
		ZnS	$6,440 \pm 0,008$
	5	NaCl	$6,130 \pm 0,008$
		ZnS	$6,470 \pm 0,008$

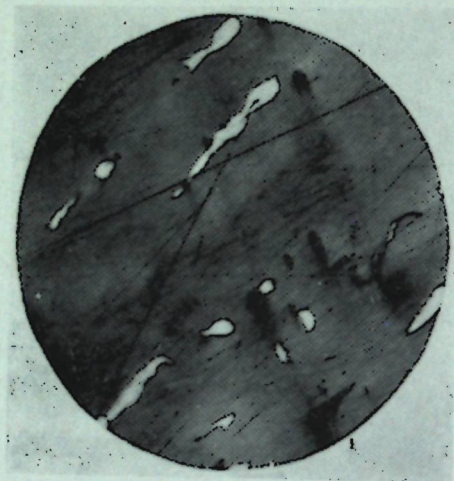


Рис. 11. Микроструктура сплава $3\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$ (средней части слитка) после зонного выравнивания

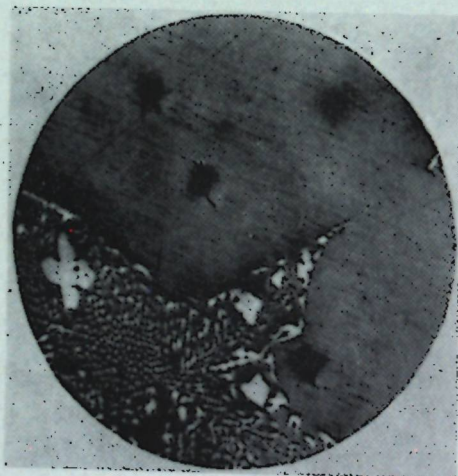


Рис. 12. Микроструктура сплава $3\text{InSb}\cdot\text{In}_2\text{Te}_3$ (конца слитка) после зонного выравнивания

В табл. 5 сравниваются параметры решеток различных фаз по участкам. Можно отметить, что период идентичности фазы со структурой каменной соли не изменяется на участках с одной структурой и в среднем равен $6,125\text{Å}$ (1,2). На участках, где наблюдаются структуры двух фаз (ZnS и NaCl), а также на образце непосредственно после синтеза, заметно некоторое увеличение параметра решетки каменной соли до $6,14\text{Å}$ и уменьшение параметра решетки цинковой обманки до $6,40\text{Å}$, что может быть результатом частичной взаиморастворимости этих соединений.

Результаты микроструктурного исследования хорошо согласуются с рентгеновскими. На рис. 11 и 12 приведены микроструктуры средней части и конца слитка после зонного выравнивания. Вещество в средней части слитка имеет незначительные включения второй фазы (5%), поэтому эти включения не могли быть определены при рентгеноструктурном исследовании. Измерение микротвердости этого участка (табл. 4) показывает сильное влияние зонного выравнивания на данный состав. Как было выяснено впоследствии, выделенная фаза со структурой NaCl соответствует составу $\text{InSb}\cdot 3\text{InTe}$ разреза $\text{InSb}-\text{InTe}$ этой же тройной системы [25]. В конечной части слитка (рис. 12) сконцентрирована фаза, обогащенная антимонидом индия. Предварительные измерения темпера-

турной зависимости электропроводности, проведенные на образце, взятом из середины слитка после зонного выравнивания, показали, что электропроводность имеет полупроводниковый характер. Более подробные результаты изучения электрических свойств вышеуказанного состава будут опубликованы в дальнейшем.

ВЫВОДЫ

1. Изучение разреза $\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$ показало, что в нем не образуются твердые растворы замещения в широком интервале концентраций, как это имело место в других разрезах типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}} - A_2^{\text{III}}B_3^{\text{V}}$.

2. Примененные методы гомогенизации длительным отжигом и отжигом под давлением не привели к значительным изменениям в структуре изучаемых составов.

3. Зонное выравнивание сплава состава $3\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$ помогло выделить устойчивую фазу со структурой NaCl , обладающую полупроводниковыми свойствами.

Последующее изучение разреза InSb-InTe системы In-Sb-Te показало, что выделенная фаза, по-видимому, является химическим соединением с условной формулой In_4SbTe_3 .

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность доктору химических наук Н. А. Горюновой за предложенную тему и ценные советы, а также Н. Н. Агеевой, Р. В. Стручалиной и Р. А. Ивановой за участие в экспериментальной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н. ЖТФ, 25, 1339 (1955).
2. Горшков И. Е., Горюнова Н. А. Ж. неорган. хим., 3, 668 (1958).
3. Woolley J. C., Smith V. A., Lees D. G. Proc. Phys. Soc., 69, 1339 (1956).
4. Иванов-Омский В. И., Коломнец Б. Т. Физика твердого тела, 1, 913 (1959).
5. Иванов-Омский В. И., Коломнец Б. Т., Физика твердого тела, 1, 568 (1959).
6. Folberth O. G. Zs. f. Naturforsch., 10a, 502 (1955).
7. Горюнова Н. А., Бурдиян И. И. ДАН СССР, 120, 1031 (1958).
8. Бурдиян И. И. Физика твердого тела, 1, 1360 (1959).
9. Батраиой Б. И. Физика твердого тела, II, 284 (1960).
10. Борщевский А. С., Третьяков Д. Н. Физика твердого тела, 1, 1483 (1959).
11. Горюнова Н. А. Исследование в области химии полупроводников. Докт. дисс. 1958.
12. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н. Физика твердого тела, 1, 344 (1959).
13. Горюнова Н. А., Григорьева В. С. ЖТФ, 26, 2157 (1956).
14. Woolley J. C., Smith V. A., Proc. Phys. Soc., 72, 867 (1958).
15. Наследов Д. Н., Фелтыньш И. А., Физика твердого тела, 1, 565 (1959).
16. Горюнова Н. А., Радауцан С. И. ЖТФ, 28, 1917 (1958).
17. Горюнова Н. А., Радауцан С. И. ДАН СССР, 21, 847 (1958).
18. Радауцан С. И., Ж. неорган. хим., IV, 1121 (1959).
19. Горюнова Н. А., Радауцан С. И., Дерябина В. И. Физика твердого тела, 1, 512 (1959).
20. Радауцан С. И. Исследование некоторых твердых растворов полупроводников на основе арсенида индия. Канд. дисс. 1958.
21. Миргаловская М. С., Скуднова Е. В., Ж. неорган. хим., IV, 1113 (1959).
22. Виноградова К. И., Галаванов В. В., Наследов Д. Н. ЖТФ, 27, 1976 (1957).
23. Горюнова Н. А., Григорьева В. С., Коноваленко Б. М., Рывкин С. И. ЖТФ, 25, 1675 (1955).
24. Кноссе Г. А., Малиновский Т. И., Радауцан С. И. Изв. Молд. фил АН СССР, № 3(69), 1960.
25. Горюнова Н. А., Радауцан С. И., Кноссе Г. А. Физика твердого тела, 1, 1858 (1959).

С. И. РАДАУЦАН, И. П. МОЛОДЯН

ОМОЖЕНИЗАЦИЯ АЛИАЖЕЛОР СЕКЦИУНИЙ $\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$ А СИСТЕМУЛУЙ ТРИПЛУ In-Sb-Te

Резумат

Ау фост студияте посибилитэциле формэрий солуциилор солиде ын секциуня $\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$ а системулуй In-Sb-Te ши инфлуенца оможенизанта а рекоачерий де лунгэ дуратэ, рекоачерий суб преснунэ ши а нивелэрий зонале асупра структурий алиажелор дин секциуня датэ. Пе лынгэ компуший бинарь инициаль ау фост студияць компуший: $9\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$, $3\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$, $\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$ ши $\text{InSb-3In}_2\text{Te}_3$. Ын прочесул студиулуй ау фост апликате методеле: рентгеноструктуралэ, микроструктуралэ, термикэ ши метода де мэсураре а микродуритэций. Са арэтар, кэ ын секциуня $\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$ ну се формязэ солуций солиде ын тр'ун интервал ларг де концентраций. Рекоачеря де лунгэ дуратэ ши рекоачеря суб преснунэ н'ау адус ла модификэрь консидерабиле але структурий алиажелор студияте. Нивеларя зоналэ а алиажулуй ку композиция $3\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$ а ажутат сэ скоатем ын евиденцэ о фазэ стабилэ ку структура NaCl ши ку параметрул рецелей спациале 6,12А, каре аре приетэць де семикондуктор.

С. И. РАДАУЦАН

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СОЕДИНЕНИЙ In_2Se_3 и In_2Te_3

Введение

В литературе все больше появляется исследований, посвященных соединениям типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, которые близки по ковалентному типу связи к полупроводниковым соединениям типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1].

За последние годы был получен ряд твердых растворов и соединений в системах $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}} - \text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ [1—5] и $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}} - \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1, 6], что повысило интерес к подробному и всестороннему изучению свойств дефектных соединений типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$.

В настоящей работе приводятся результаты измерений температурной зависимости электропроводности и эффекта Холла при комнатной температуре двух соединений вышеназванного типа — In_2Se_3 и In_2Te_3 .

In_2Se_3 впервые был изучен Клеммом и Фогелем [7] в 1934 году, которые нашли в системе индий — селен три соединения: In_2Se_3 , InSe и In_2Se . В 1947 году Коломиец и Рывкин [8] изучили фотоэлектрические свойства этих веществ и обнаружили большую фотопроводимость у InSe . Хан [9] в 1953 году, исследуя структуру In_2Se_3 , отметил, что это соединение кристаллизуется в двух модификациях, из которых одна обладает гексагональной решеткой с параметрами: $a = 3,99 \text{ \AA}$, $c = 19,0 \text{ \AA}$, $c/a = 4,76$, другая же — низкосимметрична. С. А. Семилетов [10] электронографическими исследованиями определил в пленках In_2Se_3 не менее трех модификаций. Работы Миязава и Сугайке [11], а также Брайса, Ньюмена и Райта [12], проводивших измерения электрических, оптических и некоторых других физических свойств In_2Se_3 , показали, что при температуре $\approx 200^\circ\text{C}$ наблюдается фазовый переход. Ширина запрещенной зоны, определенная из оптических измерений, равна 1,2 эв.

In_2Te_3 образует структуру цинковой обманки. Его электрические свойства были изучены Аппелем [13] в 1954 году. На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости электропроводности для области температур от 293 до 900° К (по Аппелю). Не совсем ясным является наличие двух значений энергии активации: 0,94 и 2,5 эв. Фотоэлектрические свойства теллурида индия были исследованы Миязава и Сугайке [11], затем Н. А. Горюновой, В. С. Григорьевой, Б. М. Коноваленко и С. М. Рывкиным [14]. В последней работе по результатам исследования фотопроводимости ΔE для In_2Te_3 равна 0,95—1,02 эв.

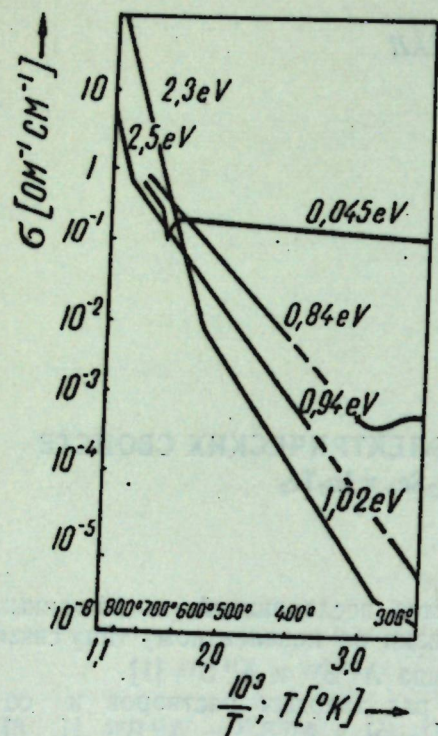


Рис. 1. Зависимость $\sigma=f(T)$ для In_2Te_3 при высоких температурах (по Аппелю)

ной печи $\varnothing 1,5$ мм, для дополнительной печи $\varnothing 0,6$ мм. Поверх спирали нанесен изоляционный слой из огнеупорной глины с окном между зонными печами для наблюдения за движением ампулы с веществом. Изменением тока накала спиралей можно было получить различные температурные режимы (рис. 2, б) в зависимости от обрабатываемого материала. В кварцевой трубке при помощи штока редуктора перемещалась кварцевая ампула, в которой находилась лодочка с веществом. Для селенида индия лодочка изготовлялась из спектрально чистого графита, для теллурида индия применялись кварцевые лодочки. Длина слитка в лодочке была 18—20 см. Ампула с лодочкой эвакуировалась до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., промывалась несколько раз чистым аргоном, после чего заполнялась им при давлении немного меньшим атмосферного. Скорость движения ампулы в зонной установке изменялась от 45 до 12 мм/час. Были получены образцы после 6—12 зонных проходов.

Исследования электропроводности и эффекта Холла проводились компенсационным методом с помощью зондов при напряженности магнитного поля 7200 эрст. Для температурных измерений образцы помещались в специальный кварцевый прибор, который откачивался до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., после чего заполнялся аргоном [15]. Электропроводность измерялась от температуры жидкого азота до 600° К для In_2Se_3 и до 700—770° К для In_2Te_3 . При более высоких температурах наблюдались необратимые изменения в образцах, вызванные, по-видимому, диссоциацией вещества. В таких случаях был замечен возгон на стенах прибора и результаты температурной зависимости электропроводности были невоспроизводимыми.

Экспериментальная часть

Нами были изучены свойства соединений In_2Se_3 и In_2Te_3 на поликристаллических образцах, синтезированных из элементов высокой степени чистоты, а также на образцах после зонной плавки.

Для приготовления сплавов использовались исходные элементы чистотой не менее 99,98% основного вещества. Синтез веществ проводился в эвакуированных и затем заполненных аргоном кварцевых ампулах при температуре на 50° выше температуры плавления соответствующего соединения.

Однородность образцов проверялась рентгеноструктурным и микроструктурным анализами с измерением микротвердости.

После синтеза часть образцов была подвергнута перекристаллизации в зонной печи с дополнительным подогревом. На рис. 2 схематически изображена установка для проведения зонной плавки легколетучих веществ. На трубке из прозрачного кварца (рис. 2, а) намотана спираль из проволоки сплава-2 (проволока двух различных диаметров: для зон-

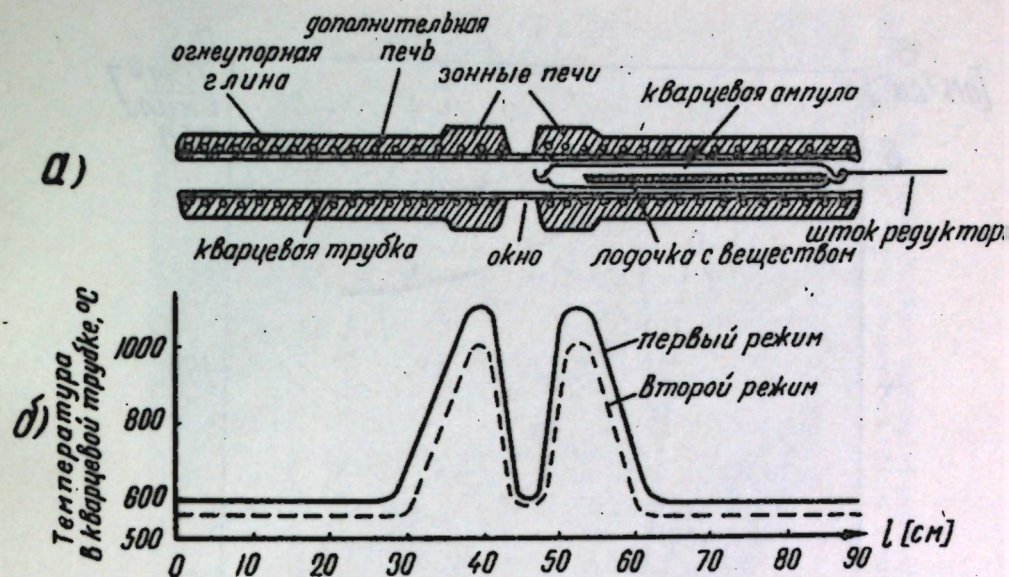


Рис. 2. Схема установки для проведения зонной плавки легколетучих веществ: а — зонная установка с дополнительным подогревом; б — примерные температурные режимы зонной установки

Результаты исследования

In_2Se_3 обладает ярко выраженной слоистой структурой. На рис. 4 показана микроструктура этого соединения до травления. Хорошо заметна различная ориентировка плоскостей спайности, причем отчетливо видна разница микротвердости на различных плоскостях. Значение микротвердости изменяется при этом почти в два раза в пределах 30—50 кг/мм².

Зонная плавка позволяет получить крупные поликристаллы, ориентированные преимущественно в одном направлении, легко раскалывающиеся по одной из плоскостей спайности.

Для измерения электрических свойств образцы вырезались из средней части слитка в форме параллелепипеда размерами 10 × 3 × 1 мм. Для устранения больших контактных сопротивлений на образцы наносились серебряные электроды, к которым затем прижимались пружинные зонды из вольфрамовой проволоки $\varnothing 0,1$ мм. Кроме токовых, к образцу подводилось еще по два зонда с каждой боковой стороны для одновременного измерения двух значений проводимости и холловской э.д.с. на различных участках. Как правило, на однородных образцах эти значения совпадали или были близки между собой.

Было изучено пять образцов, из которых два до и три после зонной переплавки. Для всех образцов было получено прерывистое изменение электропроводности и коэффициента Холла, что уже отмечалось в литературе [11]. На рис. 3 приведены температурные зависимости σ и R одного из образцов In_2Se_3 после 12-кратной зонной перекристаллизации от комнатной температуры и выше. Заметно, что при температуре около 200°С электропроводность скачкообразно уменьшается в несколько раз и одновременно с этим резко возрастает коэффициент Холла. Затем с повышением температуры электропроводность увеличивается, а постоянная Холла начинает падать. В низкотемпературной области электропроводность не изменялась с температурой.

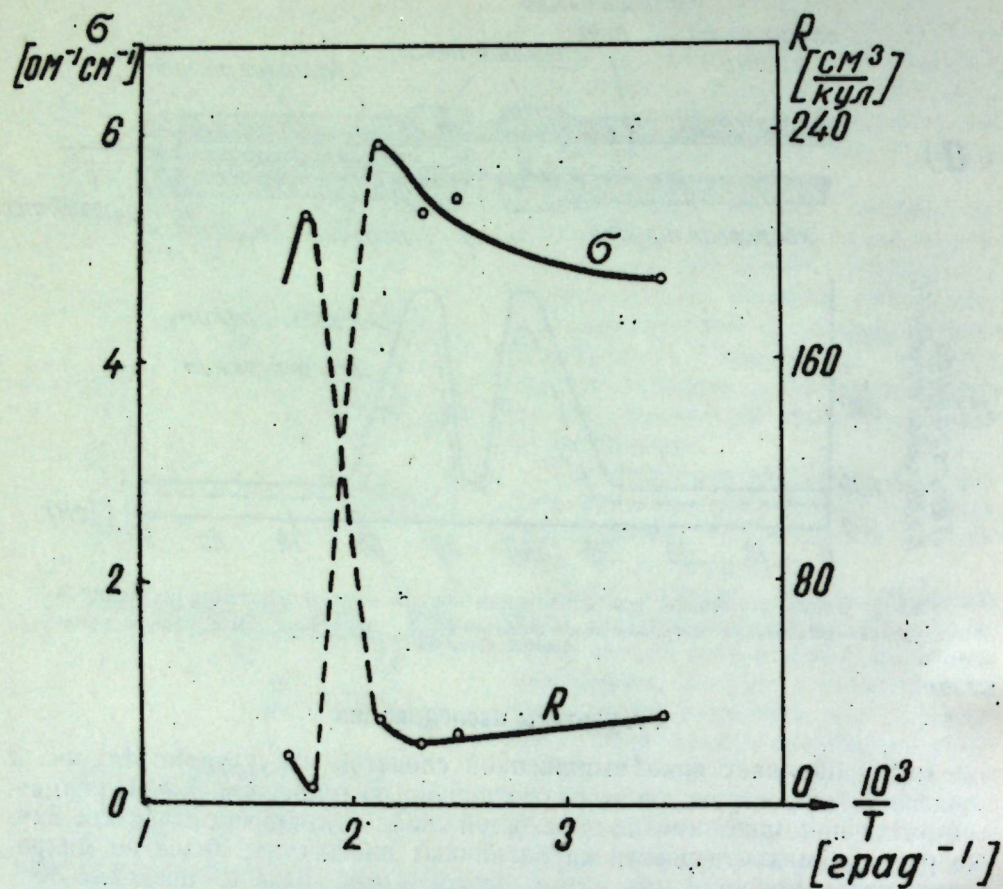


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности и коэффициента Холла соединения In_2Se_3 после 12-кратной зонной плавки

Было замечено, что после зонной плавки увеличивается проводимость образцов и уменьшается постоянная Холла, что связано с ростом концентрации носителей тока, которая возрастает на один-два порядка (в пределах $10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Для определения ширины запрещенной зоны были сняты кривые поглощения на тонких пластинках вещества, толщиной 100 мк. По положению края полосы поглощения было найдено значение ΔE , равное 1,2 эв.

In_2Te_3 в результате синтеза получается в виде плотного серого слитка, легко отделяющегося от кварцевых стенок ампулы. Зонная плавка улучшает механические свойства вещества, позволяя устранить раковины, микротрещины и другие дефекты структуры. На рис. 5 показана микроструктура теллурида индия In_2Te_3 после травления раствором FeCl_3 в HCl . Травление позволяет выявить крупнокристаллическую структуру вещества. Методика изготовления образцов для измерения электрических параметров аналогична описанной для селенида индия.

Были измерены температурные зависимости электропроводности семи образцов. На рис. 6 приведены кривые этой зависимости для четырех из них: 1 и 2 для образцов после зонной плавки, 3 и 4 — для образцов

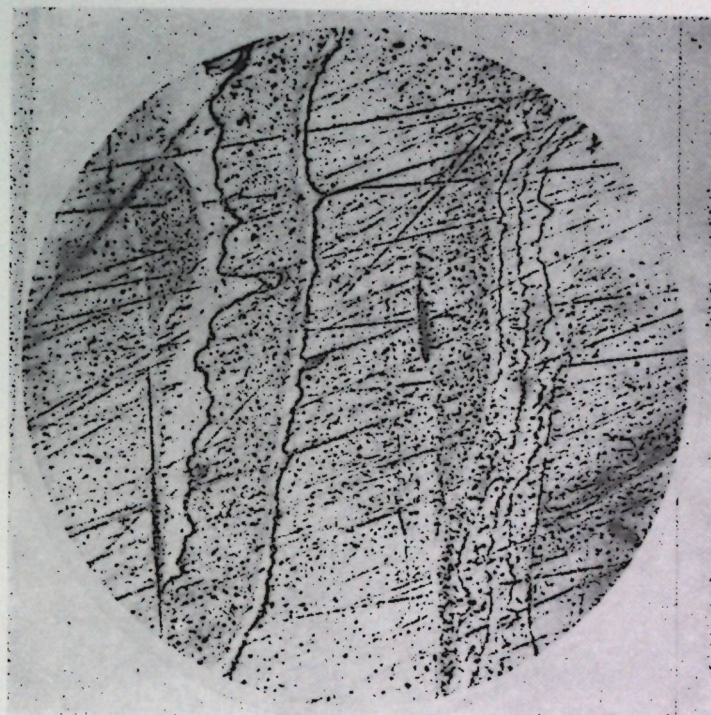


Рис. 5. Микроструктура соединения In_2Te_3 после травления солянокислым раствором хлорного железа ($\times 90$)

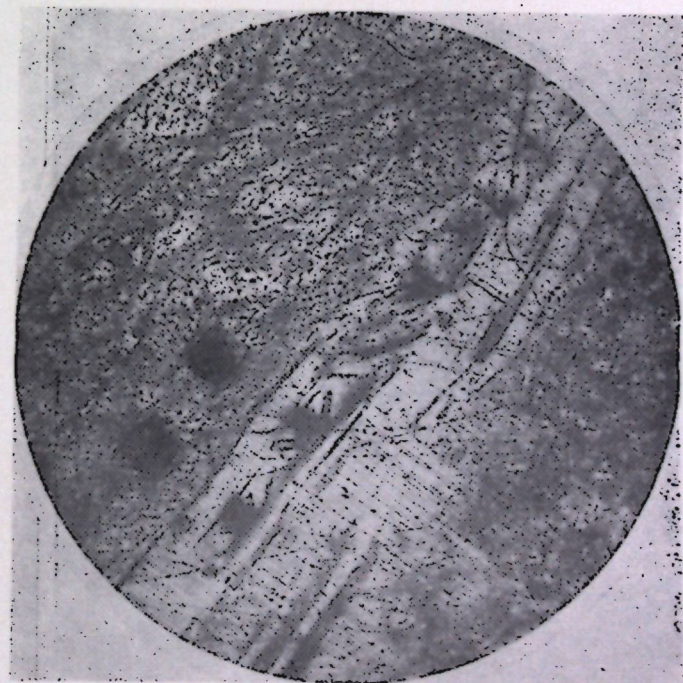


Рис. 4. Микроструктура соединения In_2Se_3 до травления ($\times 90$)

сразу после синтеза. При комнатной температуре образцы до зонной плавки имели электропроводность $3 \cdot 10^{-4} - 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; после зонной плавки σ возрастает до $5 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. В низкотемпературной области электропроводность неизменна. Переход к собственной проводимости наблюдается в области $330-420^\circ \text{ К}$, причем он наступает раньше у образцов с большим сопротивлением. Вычисленное значение ширины запрещенной зоны по наклону $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ равно 1 эВ для всех образцов. Второй наклон в области высоких температур, отмеченный Аппелем (рис. 1), нами не наблюдался. По-видимому, такой ре-

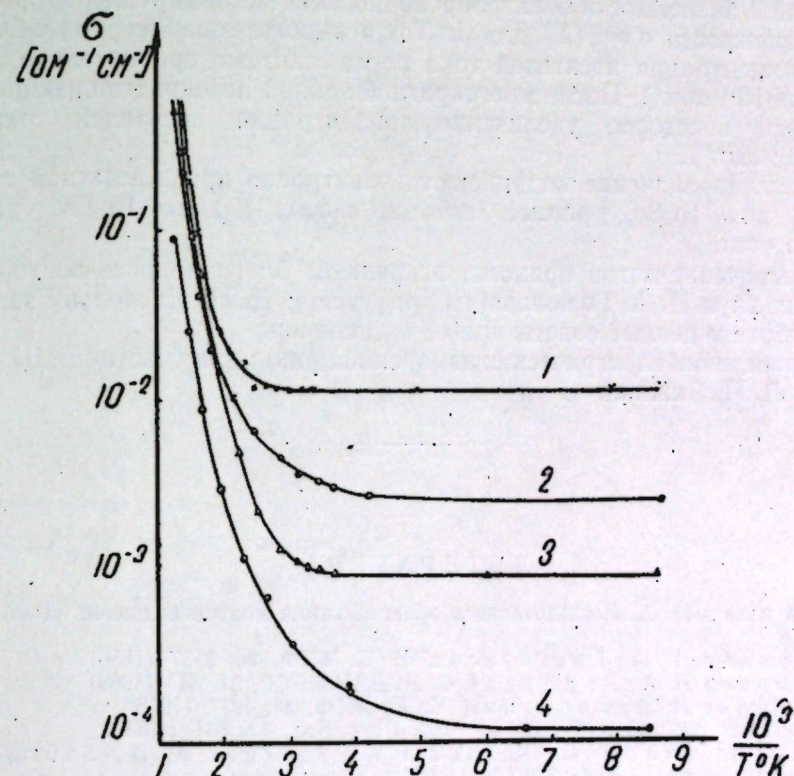


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности соединения In_2Te_3 : кривые 1, 2 — образцы после зонной плавки; кривые 3, 4 — образцы после синтеза

зультат [13] был вызван частичной диссоциацией теллурида индия при высоких температурах. Для образцов после зонной плавки был измерен коэффициент Холла при 300° К . Вычислены значения подвижности $8-10 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при концентрации носителей тока $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

По знаку термоэлектродвижущей силы у всех образцов In_2Se_3 и In_2Te_3 при комнатной температуре был определен электронный тип носителей тока.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы образцы In_2Se_3 и In_2Te_3 из исходных элементов высокой степени чистоты и проведена их зонная плавка в печи с дополнительным подогревом. Обнаружена анизотропия микротвердости In_2Se_3 по различным плоскостям спайности. Последнее указывает на необходимость изучения анизотропии электрических свойств монокристаллов селенида индия.

2. Установлен скачкообразный характер температурной зависимости электропроводности и коэффициента Холла на образцах In_2Se_3 как до, так и после зонной плавки. Это согласуется с исследованиями других авторов и свидетельствует о наличии фазового перехода при температуре $\approx 200^\circ\text{C}$. Склонность к изменению модификаций может отчасти объяснить легкость образования селенидом индия с соединениями типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ твердых растворов со структурой цинковой обманки.

3. Определено значение ширины запрещенной зоны In_2Se_3 , равное 1,2 эв (по результатам оптического поглощения) и In_2Te_3 — 1 эв (по температурной зависимости электропроводности). Не обнаружен второй наклон зависимости $\sigma = f(T)$ для In_2Te_3 в высокотемпературной области.

4. Концентрация носителей тока после синтеза сравнительно мала (порядка 10^{15} см^{-3}). После многократной зонной перекристаллизации наблюдается некоторое увеличение концентрации носителей тока (до 10^{16} — 10^{17} см^{-3}).

Вычислено значение подвижности электронов при комнатной температуре для In_2Se_3 , равное $125 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, и для In_2Te_3 , равное $10 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

В заключение автор приносит искреннюю благодарность доктору химических наук Н. А. Горюновой и профессору Д. Н. Наследову за интерес к работе и ценные советы при ее выполнении.

В проведении электрических измерений принимали участие Б. Ш. Малкович и Л. П. Якжина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюнова Н. А. Исследование в области химии полупроводников. Докт. дисс., 1958.
2. Горюнова Н. А., Григорьева В. С. ЖТФ, 26, 2157 (1956).
3. Горюнова Н. А., Радауцан С. И. ДАН СССР, 21, 847 (1958).
4. Горюнова Н. А., Радауцан С. И. ЖТФ, 28, 1917 (1958).
5. Woolley I. C., Smith B. A., Proc. Phys. Soc., 72, 867 (1958).
6. Hahn H., Frank G., Klingler W., Störger A. D., Störger G. Z. anorg. u. allg. Chem., 279, 241 (1955).
7. Klemm W., Vogel M. U., Z. anorg. u. allg. Chem., 219, 45 (1934).
8. Коломиец Б. Т., Рывкин С. М. ЖТФ, 17, 987 (1947).
9. Hahn H., Frank G., Klingler W., Meyer A. D., Störger G. Z. anorg. u. allg. Chem., 271, 153 (1953).
10. Пинскер З. Г. Кристаллография, 4, 801 (1959).
11. Miyasawa H., Sugaike S. J. Phys. Soc. Japan., 9, 647 (1954); 12, 312 (1957).
12. Brice J. C., Newman P. C., Wright H. C. Brit. J. Appl. Phys., 9, 110 (1958).
13. Appel J. Zs. f. Naturforsch., 9a, 265 (1954).
14. Горюнова Н. А., Григорьева В. С., Коноваленко Б. М., Рывкин С. М. ЖТФ, 25, 1675 (1955).
15. Радауцан С. И. Исследование некоторых твердых растворов полупроводников на основе арсенида индия. Канд. дисс., 1958.

С. И. РАДАУЦАН

СТУДИЕРЯ УНОРА ДИНТРЕ ПРОПРИЕТАЦИЛЕ ЕЛЕКТРИЧЕ АЛЕ КОМПУШИЛОР In_2Se_3 ши In_2Te_3

Резумат

Ын лукраре сынт експусе резултателе мэсурэрилор електрокондуктивилитэций ши ефектулуй Холл ал компушилор бинарь семикондукторь In_2Se_3 ши In_2Te_3 .

А фост обсерватэ о скимбаре бруске а мэримилор σ ши R , але компушилор In_2Se_3 ла температура чирка 200°C , чеяче кореспунде резултателор обцинуте де алць аурорь ши аратэ, кэ ла ачастэ температурэ авем деафаче ку о трансформаре фазикэ.

Ау фост детерминате мэримиле зонелор интерзисе, пентру In_2Se_3 — 1,2 эв ши пентру In_2Te_3 — 1 эв.

Деасемenea ау фост калкулате мэримиле концентрацией пуртэторилор курунтулуй електрик ши а мобилитэций лор ла температура де камерэ (20°C) пентру амбий компушь.

А. Е. МАРИНЧУК, Ю. Е. ПЕРЛИН

К ТЕОРИИ ПРИМЕСНОЙ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

1. Введение. Постановка задачи

Рассмотрим диэлектрический кристалл с двумя типами дефектов решетки, которые образуют „глубокие“ и „мелкие“ уровни захвата для электронов проводимости. Термолюминесценция возникает в результате теплового освобождения электронов, локализованных в мелких ловушках, с последующим радиационным захватом на глубокие уровни. Обычно предполагают, что промежуточным состоянием в упомянутом процессе является зонное (или поляронное в случае ионных кристаллов) состояние электронов проводимости. Это предположение может быть оправдано при достаточно высоких температурах, однако оно неспособно объяснить часто наблюдаемое появление термолюминесценции при низких температурах, когда вероятность теплового освобождения электронов даже из мелких ловушек крайне мала. В качестве примера можно указать работы [1], посвященные исследованию термолюминесценции кристаллов KCl, окрашенных рентгенизацией. Оказалось, что уже при температуре 125°K можно наблюдать заметную флуоресценцию в ультрафиолетовой области. Поскольку в экспериментах, описанных в работах [1], термолюминесценция сопровождалась соответственным ослаблением F -полосы поглощения, можно считать, что роль мелких ловушек играли анионные вакансии. Расчет вероятности термоионизации F -центра показал, что при температуре 125°K эта вероятность практически равна нулю [2].

Термолюминесценция окрашенных или активированных щелочно-галогенидных кристаллов при низких температурах наблюдалась также Ч. Б. Лушиком [3]. Одним из возможных объяснений низкотемпературной термолюминесценции нам представляется туннельный переход электронов из мелких ловушек на возбужденные уровни глубоких с последующим радиационным переходом на более низкие уровни последних. При этом следует отказаться от предположения, что дефекты решетки равномерно распределены по объему кристалла, и допустить возможность возникновения агрегатов близко расположенных дефектов.

Предположение о том, что туннельные переходы между примесными центрами следует учитывать при интерпретации процессов обесцвечивания окрашенных кристаллов, неоднократно высказывалось различными авторами. В частности, в работе Маркхема [4] этот вопрос обсуждается в связи с реакцией $F' \rightarrow 2F$, которая, по мнению автора, происходит в два этапа. На первом этапе один из электронов F' -центра переходит туннельным способом в близлежащую анионную

вакансию, образуя возбужденный F -центр, который на втором этапе переходит в основное состояние путем излучения фотона или фононов. Вероятности этих этапов оцениваются в этой работе качественно. Полная вероятность процесса вычисляется кинетическим методом. В настоящей статье предпринимается попытка решить задачу о вероятности двухступенчатого перехода путем непосредственного интегрирования временного уравнения Шредингера, не прибегая к кинетическим уравнениям. Промежуточные состояния учитываются при этом как виртуальные. Аналогичный метод был развит в теории примесной фотолюминесценции кристаллов [5].

Предположим, что электроны как в мелких, так и в глубоких ловушках связаны слабее, чем собственные электроны диэлектрика. Тогда последние можно считать "быстрой" подсистемой адиабатической аппроксимации и, вместо точного гамильтониана системы, исследовать эффективный гамильтониан H^0 , не содержащий конфигурационных переменных сильно связанных электронов, энергия которых при фиксированной конфигурации "медленной" подсистемы включается, как известно, в потенциальную энергию упомянутого гамильтониана.

Допустим, далее, что нормальные частоты колебаний решетки можно разделить на два класса. В первый класс входят ветви колебаний, сильно взаимодействующие с электронами примесных центров. Эти ветви колебаний мы назовем "оптическими" (имея в виду ситуацию, возникающую в ионных кристаллах); их нормальные координаты и частоты обозначим соответственно через q_x и ω_x . Ко второму классу отнесем "акустические" ветви колебаний (частоты нумеруются индексом f), которые слабо взаимодействуют с примесными электронами. Оператор взаимодействия электрона с акустическими колебаниями выберем в самом общем виде:

$$V(r) = \sum_f [V_f(r) \cdot q_f + V_f^*(r) \cdot q_f^\dagger], \quad (1,1)$$

где q_f и q_f^\dagger — операторы порождения и исчезновения акустических фононов. Если, в нулевом приближении, опустить взаимодействие (1,1), то приближенные собственные функции гамильтониана H^0 можно представить в виде

$$\Psi_s = \psi_s(r) \cdot \prod_x \Phi_{n_x}(q_x - q_{xs}) \cdot \prod_f \chi_{N_f}, \quad (1,2)$$

где $\psi_s(r)$ — электронная волновая функция; $\Phi_{n_x}(q_x - q_{xs})$ — волновые функции гармонических осцилляторов, положения равновесия которых смещены благодаря взаимодействию с электронами; χ_{N_f} — амплитуды квантованного поля акустических фононов. Соответствующие собственные значения

$$H_s^0 = I_s + \sum_x \hbar \omega_x \cdot (n_x + \frac{1}{2}) + \sum_f \hbar \omega_f (N_f + \frac{1}{2}). \quad (1,3)$$

Формулы (1,2), (1,3) могут быть получены прямым вариационным методом или с помощью адиабатической аппроксимации, в которой электроны примеси выступают в роли быстрой (в сравнении с оптически-

ми колебаниями решетки) подсистемы. I_s — минимум адиабатического потенциала фононной подсистемы при данном состоянии электронов*.

Введем в рассмотрение три типа состояний:

1) Электрон локализован в основном состоянии мелкой ловушки (волновая функция $\psi(r-a) = \psi_a(r)$; числа заполнения фононных полей равны $..n_x^0, ..N_f^0$; фотоны отсутствуют.

2) Электрон локализован в возбужденном состоянии глубокой ловушки (волновая функция $\psi_2(r-b) = \psi_{2b}(r)$; числа заполнения фононных полей равны $..n_x^0, ..N_f^0$; фотоны отсутствуют. Состояния этого типа являются виртуальными.

3) Электрон локализован в основном состоянии глубокой ловушки (волновая функция $\psi_1(r-b) = \psi_{1b}(r)$; числа заполнения равны $..n_x^0, ..N_f^0$; излучен фотон $\hbar\Omega$.

Предполагается, что электронные волновые функции упомянутых состояний приближенно ортогональны, вследствие того что расстояние $R = |a-b|$ между центрами не слишком мало.

Решение волнового уравнения ищем в виде

$$\begin{aligned} \Psi = & c_a(t) \cdot \Psi_a \exp\left(-\frac{iH_a t}{\hbar}\right) + \\ & + \sum_{..n_x^0} \sum_{..N_f^0} c_1(t) \Psi_1 \cdot \exp\left(-\frac{iH_1 t}{\hbar}\right) + \\ & + \sum_{..n_x^0} \sum_{..N_f^0} \sum_{\Omega} c_b(t) \cdot \Psi_b \exp\left(-\frac{iH_b t}{\hbar}\right), \end{aligned} \quad (1,4)$$

где $\Psi_a, ..$ и $H_a, ..$ — волновые функции и энергии вышеуказанных состояний. Эти волновые функции представляют собой произведения функций вида (1,2) на амплитуды квантованного электромагнитного поля.

Если обозначить через \hat{W} оператор взаимодействия электронов с полем излучения, то обычная подстановка функции (1,4) в волновое уравнение приводит к следующей системе дифференциальных уравнений для амплитуд вероятностей c :

$$i\hbar \dot{c}_a = \sum_{..n_x^0} \sum_{..N_f^0} c_1 \cdot V_{a1} \cdot \exp[i(H_a - H_1)t/\hbar] \cdot \prod_x S_{n_x^0}^0, \quad (1,5)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \cdot \dot{c}_1 = & c_a \cdot V_{1a} \cdot \exp[i(H_1 - H_a)t/\hbar] \cdot \prod_x S_{n_x^0}^0 + \\ & + \sum_{..n_x^0} \sum_{\Omega} c_b W_{1b} \exp[i(H_1 - H_b)t/\hbar] \cdot \prod_x S_{n_x^0}^0, \end{aligned} \quad (1,6)$$

$$i\hbar \dot{c}_b = \sum_{..n_x^0} c_1 W_{b1} \exp[i(H_b - H_1)t/\hbar] \cdot \prod_x S_{n_x^0}^0, \quad (1,7)$$

* Вывод формул (1,2), (1,3) приведен в статье С. И. Пекара [6].

где

$$S_{n_x, n_x^0} = \int \Phi_{n_x}(q_x - q_{x1}) \Phi_{n_x^0}(q_x - q_{xa}) dq_x, \quad (1,8)$$

$$S_{n_x, n_x^1} = \int \Phi_{n_x}(q_x - q_{x1}) \Phi_{n_x^1}(q_x - q_{xb}) dq_x,$$

где V_{a1} — матричный элемент безызлучательного перехода, построенный на электронных функциях и амплитудах поля акустических фононов; W_{1b} — матричный элемент радиационного перехода, построенный на электронных функциях и амплитудах поля излучения. Уравнения (1,5) — (1,7) нужно решить при начальных условиях:

$$c_a(0) = 1, \quad c_1(0) = c_b(0) = 0. \quad (1,9)$$

2. Решение уравнений теории возмущений

Для решения уравнений (1,5) — (1,7) мы применим метод, аналогичный методу Вейсскопфа в теории резонансной флуоресценции атомов [7]. Решение ищется в виде:

$$c_a = \exp\left(-\frac{\Gamma t}{2}\right), \quad (2,1)$$

$$c_1 = b(..n_x..) \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{\Gamma t}{2} + \frac{i(H_1 - H_a)t}{\hbar}\right] - \exp\left(-\frac{\Gamma t}{2}\right) \right\}. \quad (2,2)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (1,7), получаем

$$c_b = \frac{1}{i\hbar} \sum_{..n_x..} W_{b1} b(..n_x..) \left\{ \frac{\exp\left[-\frac{\Gamma t}{2} + \frac{i(H_b - H_a)t}{\hbar}\right] - 1}{-\frac{\Gamma}{2} + \frac{i}{\hbar}(H_b - H_a)} - \frac{\exp\left[-\frac{\Gamma t}{2} + \frac{i(H_b - H_1)t}{\hbar}\right] - 1}{-\frac{\Gamma}{2} + \frac{i}{\hbar}(H_b - H_1)} \right\} \cdot \prod_x S_{n_x, n_x^1}. \quad (2,3)$$

Для определения параметров $b(..n_x..)$ и γ следует подставить решения (2,1), (2,2) и (2,3) в уравнение (1,6) и в обеих частях полученного тождества приравнять коэффициенты при одинаковых экспоненциалах. Получаются соотношения:

$$b(..b_x..) \left[-\frac{i\Gamma}{2} - \frac{(H_1 - H_a)}{\hbar} \right] = \frac{V_{1a}}{\hbar} \cdot \prod_x S_{n_x, n_x^0} + \\ + \sum_{..n_x..} \sum_{..m_x..} b(..m_x..) \sum_{\Omega} \frac{|W_{b1}|^2}{\hbar} \cdot \frac{\exp\left[\frac{\Gamma t}{2} - \frac{i(H_b - H_a)t}{\hbar}\right] - 1}{\frac{H_b - H_a}{\hbar} + \frac{i\Gamma}{2}} \times \\ \times \prod_x S_{n_x, n_x^1} S_{n_x, m_x^1}, \quad (2,4)$$

$$i\hbar \cdot b(..n_x..) \cdot \frac{\gamma}{2} = - \sum_{..n_x..} \sum_{..m_x..} b(..m_x..) \exp\left[\frac{i(H_1 - \tilde{H}_1)t}{\hbar}\right] \times \\ \times \sum_{\Omega} \frac{|W_{b1}|^2}{\hbar} \cdot \frac{\exp\left[\frac{\Gamma t}{2} - \frac{i(H_b - \tilde{H}_1)t}{\hbar}\right] - 1}{\frac{H_b - \tilde{H}_1}{\hbar} + \frac{i\Gamma}{2}} \cdot \prod_x S_{n_x, n_x^1} S_{n_x, m_x^1}, \quad (2,5)$$

которые не должны, конечно, содержать времени. Время выпадает из выражений (2,4) и (2,5), если воспользоваться формулой

$$\frac{\exp\left(\frac{\Gamma t}{2} - i\Omega t\right) - 1}{\Omega + \frac{i\Gamma}{2}} \cong -i\pi \cdot \delta(\Omega), \quad (2,6)$$

справедливой при не слишком малых t .

Заменим, далее, суммирование по Ω интегрированием по формуле

$$\sum_{\Omega} \dots = \int \dots \rho(\Omega) d\Omega d\vartheta,$$

где $\rho(\Omega)$ — спектральная плотность излучения, а $d\vartheta$ означает интегрирование по направлениям излучения. Если пренебречь слабой зависимостью выражения $|W_{b1}(\Omega)|^2 \cdot \rho(\Omega)$ от $..n_x..$, подразумевая под Ω частоту в максимуме полосы люминесценции, то можно свернуть суммирование по $..n_x..$ и $..m_x..$ в выражениях (2,4) и (2,5) с помощью формулы

$$\sum_{..n_x..} \prod_x S_{n_x, n_x^1} \cdot S_{n_x, m_x^1} = \prod_x S_{n_x, m_x^1} = \prod_x \delta_{n_x, m_x^1}$$

После упомянутых преобразований из выражений (2,4) и (2,5) без труда находим

$$b(..n_x..) = \frac{V_{1a} \cdot \prod_x S_{n_x, n_x^0}}{H_a - H_1 + \frac{i\hbar(\gamma - \Gamma)}{2}}; \quad (2,7)$$

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot |W_{b1}(\Omega)|^2 \cdot \rho(\Omega), \quad (2,8)$$

где черта означает результат интегрирования по направлениям излучения. Из формулы (2,8) следует, что γ представляет собой полную вероятность излучения (за единицу времени) возбужденного центра b .

Параметр Γ определяем подстановкой решений (2,1), (2,2) и (2,7) в уравнение (1,5). Если снова применить формулу (2,6), то после несложного расчета

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{..n_x..} \sum_{..N_f..} |V_{1a}|^2 \delta\left(\frac{H_1 - H_a}{\hbar}\right) \cdot \prod_x S_{n_x, n_x^0}^2, \quad (2,9)$$

Воспользуемся интегральным представлением δ -функции:

$$\delta\left(\frac{H_1 - H_n}{\hbar}\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[i \Omega_{1a} t + it \sum_f \omega_f (N_f - N_f^0) + it \sum_x \omega_x (n_x - n_x^0) \right] dt, \quad (2,10)$$

где

$$\Omega_{1a} = \frac{I_1 - I_a}{\hbar}.$$

Опираясь на общезвестные свойства операторов порождения и исчезновения акустических фононов, из формулы (1,1) нетрудно получить:

$$\sum_{..N_f^0} |V_{1a}|^2 \cdot \exp \left[it \sum_f \omega_f (N_f - N_f^0) \right] = \sum_f |A_f|^2 \cdot [(N_f^0 + 1) \cdot e^{i\omega_f t} + N_f^0 \cdot e^{-i\omega_f t}]. \quad (2,11)$$

Вычисление величины A_f требует более детального описания электронных волновых функций и оператора взаимодействия V . В настоящей работе эти величины уточняться не будут.

После подстановки (2,11) формула (2,9) принимает вид:

$$\Gamma = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Omega_{1a} t} \cdot \left\{ \sum_f |A_f|^2 \cdot [(N_f^0 + 1) e^{i\omega_f t} + N_f^0 \cdot e^{-i\omega_f t}] \times \sum_{..n_x^0} \prod_x S_{n_x^0}^2 \cdot \exp [i\omega_x t (n_x - n_x^0)] \right\} dt. \quad (2,12)$$

Согласно формуле (2,9), эта величина представляет собой полную вероятность за единицу времени безызлучательного туннельного перехода электрона из мелкой ловушки на возбужденный уровень глубокой при заданных числах заполнения $..n_x^0, ..N_f^0$ в начальном состоянии. Следует, очевидно, усреднить Γ по начальному распределению указанных чисел заполнения. Это достигается путем введения "больцмановских" весовых множителей для осцилляторов

$$2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta_x}{2} \right) \exp \left[-\beta_x \left(n_x^0 + \frac{1}{2} \right) \right]; \quad (2,13)$$

$$\beta_x = \frac{\hbar \omega_x}{kT}.$$

и последующего суммирования по $..n_x^0$. Таким образом,

$$\bar{\Gamma} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Omega_{1a} t} \cdot \left\{ \sum_f |A_f|^2 \cdot [(N_f^0 + 1) e^{i\omega_f t} + N_f^0 \cdot e^{-i\omega_f t}] \times \sum_{..n_x^0} \sum_{..n_x} \prod_x 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta_x}{2} \right) \cdot S_{n_x^0}^2 \cdot \exp \left[-\beta_x \left(n_x^0 + \frac{1}{2} \right) + i\omega_x t (n_x - n_x^0) \right] \right\} dt. \quad (2,14)$$

Суммирование осуществляется с помощью формулы (1,8) и известного выражения для матрицы плотности осциллятора

$$\sum_n \Phi_n(q) \Phi_n(\bar{q}) \exp \left[-\lambda \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi \operatorname{sh} \lambda}} \exp \left\{ -\frac{1}{4} \left[(q + \bar{q})^2 \operatorname{th} \frac{\lambda}{2} + (q - \bar{q})^2 \operatorname{cth} \frac{\lambda}{2} \right] \right\}. \quad (2,15)$$

Суммирование удается провести в конечном виде:

$$\bar{\Gamma} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Omega_{1a} t} \cdot \left\{ \sum_f |A_f|^2 \cdot [(N_f^0 + 1) e^{i\omega_f t} + N_f^0 \cdot e^{-i\omega_f t}] \times \prod_x \exp \left[-\frac{(q_{x1} - q_{xa})^2}{2} \cdot \operatorname{cth} \frac{\beta_x}{2} + \frac{(q_{x1} - q_{xa})^2}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta_x}{2}} \cos \left(\omega_x t - \frac{i\beta_x}{2} \right) \right] \right\} dt. \quad (2,16)$$

Дальнейшее упрощение достигается, если предположить, что дисперсия частот оптических ветвей мала и можно с достаточной точностью заменить все ω_x предельной частотой ω .

Если ввести обозначение

$$\alpha_{1a} = \sum_x (q_{x1} - q_{xa})^2, \quad (2,17)$$

то выражение (2,16) принимает вид:

$$\bar{\Gamma} = \frac{1}{\hbar^2 \omega} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \alpha_{1a} \cdot \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} \right] \cdot \sum_f |A_f|^2 \times \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ (N_f^0 + 1) \cdot \exp \left[ip_{1f} \tau + \frac{\alpha_{1a}}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \cdot \cos \left(\tau - \frac{i\beta}{2} \right) \right] + N_f^0 \cdot \exp \left[ip_{2f} \tau + \frac{\alpha_{1a}}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \cdot \cos \left(\tau - \frac{i\beta}{2} \right) \right] \right\} d\tau, \quad (2,18)$$

где

$$p_{(1,2)f} \cdot \omega = \Omega_{1a} \pm \omega_f. \quad (2,19)$$

Интегрирование выполняется с помощью известной формулы

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ip\tau + z \cdot \cos \left(\tau - \frac{i\beta}{2} \right) \right] d\tau = 2\pi \cdot e^{-\frac{p^2}{2}} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_p(z) \cdot \delta(n - p), \quad (2,20)$$

где $i_p(z)$ - функция Бесселя мнимого аргумента.

Суммирование по \vec{f} (где \vec{f} — приведенный волновой вектор) можно заменить интегрированием по ω_f в пределах от 0 до максимально-го для данной ветви значения $\omega_f = \omega_m^*$. Последнее можно заменить интегрированием по $p_{(1,2)f}$ в пределах от p до $p \pm \Delta p$, где

$$p = \Omega_{1a}/\omega; \quad \Delta p = \omega_m/\omega. \quad (2,21)$$

Обычно $\Delta p < 1$. Поэтому после интегрирования по $p_{(1,2)f}$ в сумме по n сохранится лишь один член с $n = p^{(+)}$, $p^{(-)}$, где $p^{(+)}$, $p^{(-)}$ — ближайšie к p целые числа ($p^{(+)} > p$; $p^{(-)} < p$).

После указанных преобразований

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma} = & \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_{1a}}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2}\right] \cdot \left\{ \rho(\omega_{f^{(+)}}) |A_{f^{(+)}}|^2 \times \right. \\ & \times (\bar{N}_{f^{(+)}}^0 + 1) \cdot e^{-\frac{p^{(+)}\beta}{2}} \cdot I_{p^{(+)}}\left(\frac{\alpha_{1a}}{2 \operatorname{sh} \beta/2}\right) + \\ & \left. + \rho(\omega_{f^{(-)}}) \cdot |A_{f^{(-)}}|^2 \cdot \bar{N}_{f^{(-)}}^0 \cdot e^{-\frac{p^{(-)}\beta}{2}} \cdot I_{p^{(-)}}\left(\frac{\alpha_{1a}}{2 \operatorname{sh} \beta/2}\right) \right\}, \quad (2,22) \end{aligned}$$

где $f^{(+)}$, $f^{(-)}$ определяются из условия:

$$\pm \omega_{f^{(\pm)}} = \omega [p^{(\pm)} - p]. \quad (2,23)$$

Формулу (2,22) можно несколько упростить, если положить $p^{(+)} = p^{(-)} = p$ и заменить ω_f средним из двух значений (2,23). Получаем:

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma} = & \frac{2\pi}{\hbar^2} |A_f|^2 \cdot \rho(\omega_f) (2\bar{N}_f^0 + 1) \times \\ & \times \exp\left[-\frac{\alpha_{1a}}{2} \cdot \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} - \frac{p\beta}{2}\right] \cdot I_p\left(\frac{\alpha_{1a}}{2 \operatorname{sh} \beta/2}\right). \quad (2,24) \end{aligned}$$

Формула (2,24) определяет скорость процесса термического обесцвечивания мелких ловушек как функцию температуры. Необходимо подчеркнуть, что параметры A_f и α_{1a} существенно зависят от расстояния R между центрами.

3. Интегральная вероятность излучения

Вероятность излучения фотона $\hbar\Omega$ в стационарном температурном режиме определяется величиной $|c_b|^2$ при $t \rightarrow \infty$. Из формул (2,3) и (2,7)

$$\begin{aligned} c_b |_{t \rightarrow \infty} = & \frac{1}{(H_b - H_a + \frac{i\hbar\Gamma}{2})} \sum_{n_x} \frac{V_{1a} W_{b1}}{(H_b - H_1 + \frac{i\hbar\Gamma}{2})} \times \\ & \times \prod S_{n_x^0 n_x} S_{n_x n_x} \quad (3,1) \end{aligned}$$

При наличии нескольких зон акустических колебаний сумма по \vec{f} включает также суммирование по этим зонам.

Суммирование по виртуальным фононам в выражении (3,1) можно выполнить с помощью преобразования Фурье

$$\frac{1}{H_b - H_1 + \frac{i\hbar\Gamma}{2}} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\gamma t}{2} + \frac{i}{\hbar} (H_b - H_1) t\right] dt \quad (3,2)$$

и формулы (2,15). Если, кроме того, воспользоваться малостью Γ и положить

$$\left[\left(\frac{H_b - H_a}{\hbar}\right)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}\right]^{-1} \cong \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \delta\left(\frac{H_b - H_a}{\hbar}\right), \quad (3,3)$$

то вероятность люминесценции окажется равной

$$\begin{aligned} |c_b|^2 |_{t \rightarrow \infty} = & \frac{2\pi |V_{1a} W_{b1}|^2}{\hbar^4 \Gamma} \int_0^\infty \int_0^\infty dt dt' \times \\ & \times \exp\left[-\frac{\gamma}{2} (t + t') + i(\Omega - \Omega_{1b}) (t - t')\right] \cdot \delta\left(\frac{H_b - H_a}{\hbar}\right) \times \\ & \times \prod_x \frac{\exp\left|i\omega_x (t - t') \cdot \left(n_x' + \frac{1}{2}\right)\right|}{2\pi \sqrt{-\operatorname{sh}(i\omega_x t) \operatorname{sh}(i\omega_x t')}} \int \int \int dq_x d\bar{q}_x dq_x^* d\bar{q}_x^* \times \\ & \times \Phi_{n_x^0}(q_x - \Delta_{xa}) \Phi_{n_x^0}(q_x^* - \Delta_{xa}) \Phi_{n_x'}(\bar{q}_x - \Delta_{xb}) \Phi_{n_x'}(\bar{q}_x^* - \Delta_{xb}) \times \\ & \times \exp\left\{-\frac{1}{4} \left[(q_x + \bar{q}_x)^2 \operatorname{th} \frac{i\omega_x t}{2} + (q_x - \bar{q}_x)^2 \operatorname{cth} \frac{i\omega_x t}{2} - \right. \right. \\ & \left. \left. - (q_x^* + \bar{q}_x^*) \operatorname{th} \frac{i\omega_x t'}{2} - (q_x^* - \bar{q}_x^*) \operatorname{cth} \frac{i\omega_x t'}{2} \right]\right\}, \quad (3,4) \end{aligned}$$

где

$$\Delta_{xa} = q_{xa} - q_{x1}; \quad \Delta_{xb} = q_{xb} - q_{x1}.$$

Интегральную вероятность излучения получаем из формулы (3,4) путем статистического усреднения по квантовым числам $\dots n_x^0, \dots n_x^0, \dots N_{f^0}$ начального состояния, суммирования по квантовым числам $\dots n_x, \dots N_{f^0} = \dots N_f$ конечного состояния и интегрирования по спектру частот люминесценции. Последнее, благодаря наличию δ -функции в формуле (3,4), сводится к подстановке выражения

$$\begin{aligned} \Omega + \sum_f \omega_x \left(n_x' + \frac{1}{2}\right) = & \Omega_{ab} + \sum_x \omega_x \left(n_x^0 + \frac{1}{2}\right) + \\ & + \sum_f \omega_f (N_f^0 - N_f), \quad (3,5) \end{aligned}$$

после которой сумма по $\dots n_x$ свертывается с помощью соотношения полноты

$$\sum_{n_x=0}^\infty \Phi_{n_x'}(\bar{q}_x) \Phi_{n_x'}(q_x^*) = \delta(\bar{q}_x^* - \bar{q}_x).$$

Воспользовавшись определением γ (2,8), удастся, таким образом, привести формулу (3,4) к виду:

$$\begin{aligned} & \sum_{\dots n_x \dots} \sum_{\dots N_f \dots} \int |c_b| \rho(\Omega) d\Omega = \frac{\gamma}{\hbar^2 \Gamma} \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty dt dt' \times \\ & \times \exp \left[-\frac{\gamma}{2} (t+t') + i\Omega_{a1} (t-t') \right] \cdot \sum_f |V_{1a}|^2 \times \\ & \times \exp \left[i(t-t') \sum_f \omega_f (N_f^0 - N_f) \right] \times \\ & \times \prod_x \frac{\exp \left[i\omega_x (t-t') \cdot \left(n_x^0 + \frac{1}{2} \right) \right]}{2\pi \sqrt{-\text{sh}(i\omega_x t) \cdot \text{sh}(i\omega_x t')}} \cdot \iiint_{-\infty}^{\infty} dq_x d\bar{q}_x dq_x^* \times \\ & \times \Phi_{n_x^0}(q_x - \Delta_x) \Phi_{n_x^0}(q_x^* - \Delta_{xa}) \exp \left\{ -\frac{1}{4} (q_x + \bar{q}_x)^2 \cdot \text{th} \frac{i\omega_x t}{2} + \right. \\ & \left. + (q - \bar{q}_x)^2 \cdot \text{cth} \frac{i\omega_x t}{2} - (q_x^* + \bar{q}_x)^2 \cdot \text{th} \frac{i\omega_x t'}{2} - \right. \\ & \left. - (q_x^* - q_x)^2 \cdot \text{cth} \frac{i\omega_x t'}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (3,6)$$

где, согласно формуле (2,11), можно положить

$$\begin{aligned} & \sum_{\dots N_f \dots} |V_{1a}|^2 \cdot \exp \left[i(t-t') \cdot \sum_f \omega_f (N_f^0 - N_f) \right] = \\ & = \sum_f |A_f|^2 \cdot \{ (N_f^0 + 1) \cdot \exp [i\omega_f (t' - t)] + \\ & + N_f^0 \cdot \exp [-i\omega_f (t' - t)] \}. \end{aligned}$$

Остается выполнить в уравнении (3,6) статистическое усреднение по $\dots n_x \dots$. Для этой цели мы заменим Γ на $\bar{\Gamma}$ и снова используем формулу (2,15). Задача сводится теперь к вычислению выражения

$$\begin{aligned} & \prod_x \frac{\text{sh}(\beta/2)}{\pi \cdot [-2\pi \cdot \text{sh}(i\omega_x t) \cdot \text{sh}(i\omega_x t') \cdot \text{sh}[\beta + i\omega_x (t-t')]]} \times \\ & \times \iiint_{-\infty}^{\infty} dq_x d\bar{q}_x dq_x^* \cdot \exp \left[-\frac{F(q_x, q_x^*, \bar{q}_x)}{4} \right], \end{aligned} \quad (3,7)$$

где квадратичная форма

$$\begin{aligned} & F(q, q^*, \bar{q}) = (q + \bar{q})^2 \text{th} \frac{i\omega t}{2} + (q - \bar{q}) \cdot \text{cth} \frac{i\omega t}{2} - \\ & - (q^* + \bar{q})^2 \cdot \text{th} \frac{i\omega t'}{2} - (q^* - \bar{q})^2 \cdot \text{cth} \frac{i\omega t'}{2} + \\ & + (q + q^* - 2\Delta)^2 \cdot \text{th} \frac{\beta + i\omega(t-t')}{2} + (q - q^*)^2 \cdot \text{cth} \frac{\beta + i\omega(t-t')}{2} \end{aligned} \quad (3,8)$$

приводится к каноническому виду

$$\begin{aligned} & F = 4 \text{th} \frac{\beta}{2} \cdot Q^2 + \frac{2 \text{sh} \beta}{\text{sh}[\beta + i\omega(t-t')] \cdot \text{sh}[i\omega(t-t')]} \cdot Q^{*2} + \\ & + \frac{2 \text{sh}[i\omega(t-t')]}{\text{sh}(i\omega t) \cdot \text{sh}(i\omega t')} \cdot \bar{Q}^2 + \frac{2\Delta^2}{\text{sh}(\beta/2)} \cdot \left\{ \text{ch} \frac{\beta}{2} - \text{ch} \left[i\omega(t'-t) - \frac{\beta}{2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3,9)$$

линейной подстановкой

$$Q = q - f_1(\Delta); \quad Q^* = q^* - f_2(q, \Delta); \quad \bar{Q} = \bar{q} - f_3(q, q^*, \Delta).$$

(f_1, f_2, f_3 — линейные функции, которые выпадают из дальнейшего расчета и поэтому не приводятся в тексте данной статьи.)

Если снова пренебречь дисперсией нормальных частот оптической ветви, то выражение (3,7) после интегрирования по переменным Q_x, \dots оказывается равным

$$\exp \left\{ -\frac{a_{1a}}{2} \text{cth} \frac{\beta}{2} + \frac{a_{1a}}{2 \text{sh} \beta/2} \cdot \cos \left[\omega(t'-t) + \frac{i\beta}{2} \right] \right\}. \quad (3,10)$$

Если ввести в интеграл (3,6) новые переменные

$$\tau = \omega(t' - t); \quad \tau' = \omega(t + t'),$$

так что

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \dots dt dt' = \frac{1}{2\omega^2} \int_{-\infty}^\infty \int_0^\infty \dots d\tau d\tau',$$

то нетрудно заметить, что согласно формуле (2,18) интегрирование по τ дает $\bar{\Gamma}$. Интеграл по τ' вычисляется элементарно, и мы получаем

$$\text{средн. } (\dots n_x^0) \sum_{\dots n_x \dots} \sum_{\dots N_f \dots} \int |c_b|^2 \cdot \rho(\Omega) d\Omega = 1$$

в точном соответствии с условием нормировки.

Приведенный выше расчет является, таким образом, контрольным и свидетельствует о правильности полученных решений.

4. Обсуждение результатов

В настоящей работе установлена зависимость между скоростью (вероятностью за единицу времени $\bar{\Gamma}$) процесса „туннельной“ термолюминесценции и температурой. В общем случае эта зависимость выражается формулой (2,24), которая допускает упрощение в двух предельных случаях:

а) При низких температурах, определяемых неравенствами

$$\beta > 1, \quad a_{1a} < 2 \text{sh} \beta/2,$$

которые позволяют достаточно точно аппроксимировать функцию Бесселя первым членом ее степенного ряда. Температурная зависимость $\bar{\Gamma}$ носит экспоненциальный характер:

$$\bar{\Gamma} \cong K_0 \cdot \exp(-\hbar\Omega_{1a}/kT), \quad (4,1)$$

где

$$K_0 = \frac{2\pi |A_f|^2 \cdot \rho(\omega_f)}{\hbar^2 \cdot p!} \cdot \left(\frac{a_{1a}}{2}\right)^p \cdot e^{-\frac{a_{1a}}{2}} \cdot (2N_f^0 + 1). \quad (4,2)$$

б) При высоких температурах, определяемых неравенствами:

$$\beta < 1; \quad \frac{a_{1a}}{2 \operatorname{sh} \beta/2} \gg p \gg 1.$$

В работе [2] показано, что и в этом случае $\bar{\Gamma}_v$ принимает экспоненциальный вид:

$$\bar{\Gamma} \cong K \cdot \exp(-\Delta E/kT). \quad (4,3)$$

где эффективная энергия активации

$$\Delta E = \frac{\hbar \Omega_{1a}}{2} \cdot \left(\sqrt{\frac{p}{a_{1a}}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_{1a}}{p}} \right)^2 \quad (4,4)$$

превосходит энергию $\hbar \Omega_{1a}$ теплового возбуждения системы, и частотный множитель

$$K = \frac{2\pi |A_f|^2 \cdot \rho(\omega_f)}{\hbar^2} \cdot (\operatorname{sh}(\beta/2)/\pi a_{1a})^{1/2} \cdot (2N_f^0 + 1). \quad (4,5)$$

В промежуточной области температур экспоненциальная формула неточна. Это следует принимать во внимание при оценке точности известного метода определения энергий активации по максимумам кривой термолюминесценции.

Применяя указанный метод, Гальперин и др. [1] вычислили ряд значений энергии активации для термолюминесценции F -центров в КСl. Наименьшее из этих значений оказалось равным 0,29 эв (при $T=125^\circ\text{K}$), т. е. почти на порядок меньше, чем энергия ионизации F -центра (2 эв). Даже при сравнительно высокой температуре ($T=420^\circ\text{K}$) энергия активации оказывается порядка 1 эв. Аналогичные результаты получены в работах Ч. Б. Лушика [3] и др. Это расхождение едва ли можно отнести за счет погрешностей метода термолюминесценции (включая использование экспоненциальной формулы для $\bar{\Gamma}$ в области температур, где она, строго говоря, неприменима). Можно, по-видимому, считать установленным, что в указанной выше области температур термолюминесценция центров окраски не связана с прямой тепловой ионизацией последних. Весьма вероятно, что более существенную роль, особенно при низких температурах, играет рассмотренный в нашей статье процесс туннельной люминесценции. Для более достоверных суждений необходимо довести общие формулы настоящей работы до численных результатов для конкретных моделей примесных центров. Мы предполагаем рассмотреть некоторые примеры в дальнейших публикациях.

Отметим, в этой связи, что полемическое замечание [3], высказанное в адрес одного из авторов настоящей статьи, основано на недоразумении, так как в работе [8], о которой идет речь, не было сде-

лано предположений о механизме термообесцвечивания F -центров. Что касается многочисленных гипотез, высказанных по этому вопросу [3], то почти все они, так или иначе, связаны с туннельным эффектом. В частности, это относится к возможной рекомбинации электронов F -центров со свободными дырками. Исследование спектральной кривой термолюминесценции будет выполнено в следующей статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Halperin A., Braner A. A., Alexander E. Phys. Rev., 108, 928 (1957); Braner A. A., Halperin A. Phys. Rev., 108, 932 (1957).
2. Перлин Ю. Е. Физика твердого тела, II, вып. 8, 1421 (1960).
3. Лушник Ч. Б. Тр. Ин-та физики и астрономии АН Эст. ССР, № 8, 75 (1958). Halperin A., Kristianpoller N. J. Opt. Soc. America, 48, No. 12, 996 (1958).
4. Markham J. J. Reports of the Conference on Defects in Crystalline Solids, Bristol, 304, (1955).
5. Перлин Ю. Е. Изв. АН СССР, серия физ. XXII, № 11, 1337 (1958); Уч. зап. Кишинев. гос. ун-та, XXXIX, 17 (1959).
6. Пекар И. С. ЖЭТФ, 22, 641 (1952).
7. Weisskopf V. Ann. d. Phys., 9, 23 (1931).
8. Перлин Ю. Е. Уч. зап. Кишинев. гос. ун-та, XXIX, 93 (1957).

А. Е. МАРИНЧУК, Ю. Е. ПЕРЛИН

КУ ПРИВИРЕ ЛА ТЕОРИЯ ТЕРМОЛУМИНИСЦЕНЦЕЙ ДЕ ИМПУРИТЭЦЬ ЫН КРИСТАЛЕ

Резюме

Се студиязэ прочесул де термолуминисценцэ, ын каре ун електрон, локализат ын центрул де колораре, ка резултат ал эксцитэрий термиче трече прин ефект де тунел пе швелул эксцитат ал уней курсе вечине адынчэ, емицынд апой луминэ. Проблема а фост резолватэ прин метода теорией пертурбацшилор Вигнер-Вайскопф, методэ, женерализатэ пентру казул електронилор локализаць пе импуритэциле кристалулуй, каре интеракционязэ ку кымпул де фононь.

А фост обцинутэ формула женералэ пентру витеза деколорэрий ын функцие де температурэ ши енергия активэрий.

А. Е. МАРИНЧУК, Ю. Е. ПЕРЛИН

СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНОЙ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В предыдущей работе авторов [1] был рассмотрен процесс термолюминесценции, состоящий из туннельного безызлучательного перехода электрона, локализованного в центре окраски, на возбужденный уровень близко расположенной глубокой ловушки и последующего излучения света. Была найдена зависимость скорости теплового обесцвечивания центров окраски от температуры и энергии активации.

В настоящей статье вычисляется спектральная кривая термолюминесценции, рассмотренная в предыдущей работе [1]. Мы сохраняем здесь все обозначения этой работы. Вероятность испускания фотона $\hbar\Omega$ может быть получена из выражения (3, 4) [1] путем статистического усреднения по начальным значениям чисел заполнения $\dots n_x^0 \dots, N_f^0 \dots$ фононных полей и суммирования по конечным значениям $\dots n_x^1 \dots, \dots N_f^1 \dots = \dots N_f \dots$ этих чисел. Вероятность излучения

$$\begin{aligned} w(\Omega) = & \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |W_{b1}|^2 \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty dt dt' \cdot \exp\left[-\frac{\gamma}{2}(t+t') + i(\Omega - \Omega_{1b})(t-t')\right] \times \\ & \times \text{среди} \left[\dots n_x^0 \dots, \dots N_f^0 \dots \right] \sum_{\dots n_x^1 \dots, \dots N_f^1 \dots} \sum_{\dots n_x \dots, \dots N_f \dots} \frac{|V_{1a}|^2}{\Gamma} \cdot \delta\left(\frac{H_b - H_a}{\hbar}\right) \times \\ & \times \prod \frac{\exp[i\omega_x(t-t')(n_x^+ + 1/2)]}{2\pi \gamma - \text{sh}(i\omega_x t) \cdot \text{sh}(i\omega_x t')} \cdot \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty (dq_x d\bar{q}_x dq_x^* d\bar{q}_x^* \Phi_{n_x^0}(q_x - \Delta_{xa}) \times \\ & \times \Phi_{n_x^1}(q_x^* - \Delta_{xb}) \cdot \Phi_{n_x^1}(\bar{q}_x - \Delta_{bx}) \times \\ & \times \exp\left\{-\frac{1}{4}[(q_x + \bar{q}_x)^2 \cdot \text{th} \frac{i\omega_x t}{2} + (q_x - \bar{q}_x)^2 \cdot \text{cth} \frac{i\omega_x t}{2} - \right. \\ & \left. - (q_x^* + \bar{q}_x^*) \cdot \text{th} \frac{i\omega_x t'}{2} - (q_x^* - \bar{q}_x^*) \cdot \text{cth} \frac{i\omega_x t'}{2}\right\} \end{aligned} \quad (1)$$

Величина Γ , характеризующая скорость распада начального состояния, была получена в виде

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\dots n_x \dots} \sum_{\dots N_f \dots} |V_{1a}|^2 \cdot \delta\left(\frac{H_1 - H_a}{\hbar}\right) \cdot \prod_x S_{n_x^0}^2 \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, что Γ зависит от начальных чисел заполнения $\dots n_x^0, \dots N_f^0$. В результате статистического усреднения по значениям этих чисел была получена величина $\bar{\Gamma}$, которая описывает температурную зависимость скорости обесцвечивания [1].

В настоящей работе мы введём в рассмотрение величину Γ_m , которая получается из выражения (2), если вместо чисел $\dots n_x^0$ подставить их наиболее вероятные значения. Эту величину мы вынесем в формуле (1) за знак суммирования и усреднения. Для вычисления Γ_m заметим, что согласно [1]

$$\sum_{N_f} |V_{1a}|^2 \cdot \delta\left(\frac{H_1 - H_a}{\hbar}\right) = \sum_f |A_f|^2 \cdot \left\{ (N_f^0 + 1) \cdot \delta\left[\omega_f + \Omega_{a1} + \omega \sum_z (n_x - n_x^0)\right] + N_f^0 \cdot \delta\left[\omega_f - \Omega_{a1} - \omega \sum_z (n_x - n_x^0)\right] \right\}. \quad (3)$$

Перейдем в формуле (3) от суммирования по \vec{f} к интегрированию по ω_f . Тогда

$$\sum_{N_f} |V_{1a}|^2 \cdot \delta\left(\frac{H_1 - H_a}{\hbar}\right) = (N_f^0 + 1) \cdot |A_{f1}|^2 \cdot \rho(\omega_{f1}) + N_f^0 \cdot |A_{f2}|^2 \cdot \rho(\omega_{f2}),$$

где

$$\omega_{f1,2} = \mp \left[\Omega_{a1} + \omega \sum_z (n_x - n_x^0) \right].$$

Наиболее вероятным значением $\sum_z (n_x^0 - n_x)$ является ближайшее целое число к $p = \frac{\Omega_{a1}}{\omega}$. Поэтому положим

$$\omega_{f1} = \omega(p - p^{(-)}); \quad \omega_{f2} = \omega(p^{(+)} - p).$$

Заменяя, далее, ω_{f1} , ω_{f2} их средним значением $\omega/2$, получаем

$$\sum_{N_f} |V_{1a}|^2 \cdot \delta\left(\frac{H_1 - H_a}{\hbar}\right) \cong |A_f|^2 \cdot \rho\left(\frac{\omega}{2}\right) \cdot (2N_f^0 + 1).$$

Теперь сумма по $\dots n_x \dots$ в выражении (2) легко свертывается, и мы находим

$$\Gamma_m = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot |A_f|^2 \cdot \rho\left(\frac{\omega}{2}\right) \cdot (2\bar{N}_f^0 + 1), \quad (4)$$

где квантовые числа $\dots N_f^0 \dots$ заменены среднестатистическими значениями.

Совершенно аналогичным образом удается показать, что входящее в формулу (1) выражение

$$\frac{2\pi}{\hbar^2} \text{средн.} [\dots N_f^0 \dots] \sum_{N_f} |V_{1a}|^2 \cdot \delta\left(\frac{H_b - H_a}{\hbar}\right)$$

оказывается равным Γ_m , если заменить в аргументе δ -функции [т. е.

в аргументе $\rho(\omega_f)$] частоту излучения ее значением в максимуме полосы люминисценции

$$\Omega_m = \Omega_{1b} - \frac{\alpha_{1b}}{2} \cdot \omega \quad (5)$$

и учесть, что наиболее вероятное тепловыделение при оптическом переходе

$$\omega \sum_z (n_x^1 - n_x) = \frac{\alpha_{1b}}{2} \cdot \omega.$$

После указанных упрощений величина Γ выпадает из формулы (1), и в последней можно выполнить суммирование и усреднение по квантовым числам осцилляторов оптической ветви колебаний. Воспользовавшись формулой Слейтера (2,15) и бальцмановскими весовыми множителями (2,13) [1], получаем

$$\begin{aligned} \omega(\Omega) &= \frac{|W_{b1}|^2}{\hbar^2} \cdot \iint_0^\infty dt dt' \cdot \exp\left[-\frac{\gamma}{2}(t+t') + i(\Omega - \Omega_{1b})(t-t')\right] \times \\ &\times \prod_z \text{sh} \frac{\beta z}{2} \cdot \{\pi^2 \cdot \text{sh}(i\omega_x t) \cdot \text{sh}(i\omega_x t') \cdot \text{sh}[i\omega_x(t-t')] \cdot \text{sh}^2 z\}^{-1/2} \times \\ &\times \iiint_{-\infty}^\infty dq_x d\bar{q}_x dq_x^* d\bar{q}_x^* \cdot \exp\left\{-\frac{1}{4} F(q_x, \bar{q}_x, q_x^*, \bar{q}_x^*)\right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

где квадратичная форма

$$\begin{aligned} F(q, \bar{q}, q^*, \bar{q}^*) &= (q + \bar{q})^2 \cdot \text{th} \frac{i\omega t}{2} + (q - \bar{q})^2 \cdot \text{cth} \frac{i\omega t}{2} - (q^* - \bar{q}^*)^2 \cdot \text{cth} \frac{i\omega t'}{2} - \\ &- (q^* + \bar{q}^*)^2 \cdot \text{th} \frac{i\omega t'}{2} + (q + q^* + 2\Delta_{1b})^2 \cdot \text{th} \frac{i\omega(t-t')}{2} + (q - q^*)^2 \times \\ &\times \text{cth} \frac{i\omega(t-t')}{2} + (\bar{q} + \bar{q}^* + 2\Delta_{1a})^2 \cdot \text{th} \frac{\beta}{2} + (\bar{q} - \bar{q}^*)^2 \cdot \text{cth} \frac{\beta}{2} \quad (7) \end{aligned}$$

Линейная подстановка

$$\begin{aligned} Q &= \bar{q} - f_1(q, \bar{q}^*); & \bar{Q} &= q^* - f_2(q, \bar{q}^*); \\ Q^* &= q - f_3(\bar{q}^*); & \bar{Q}^* &= \bar{q}^* - f_4 \end{aligned}$$

приводит квадратичную форму (7) к каноническому виду

$$\begin{aligned} F &= \frac{2 \cdot \text{sh}(\beta + i\omega t)}{\text{sh}(i\omega t) \cdot \text{sh} \beta} \cdot Q^2 + \frac{2 \cdot \text{sh}(i\omega t)}{\text{sh}(i\omega t) \text{sh}[\omega(t-t')]} \cdot \bar{Q}^2 - \\ &- \frac{2 \text{sh} \beta}{\text{sh}(i\omega t) \cdot \text{sh}(\beta + i\omega t)} Q^{*2} + 4 \text{th} \frac{\beta}{2} \cdot \bar{Q}^{*2} + f_5. \quad (8) \end{aligned}$$

Здесь f_1, f_2, f_3, f_4 — линейные функции, которые мы не приводим, так как они выпадают из дальнейшего расчета.

$$\begin{aligned} f_5 &= 2\Delta_{1b}^2 \left[\text{cth} \frac{\beta}{2} - \frac{\text{ch}(i\omega t - i\omega t' + \beta/2)}{\text{sh} \beta/2} \right] + 8\Delta_{1a} \cdot \Delta_{1b} \times \\ &\times \text{sh} \frac{i\omega(t-t')}{2} \cdot \text{ch} \frac{i\omega(t+t')}{2}. \quad (9) \end{aligned}$$

После интегрирования по переменным Q_x, \dots и некоторых простых преобразований вероятность излучения принимает вид

$$\omega(\Omega) = \frac{|W_{b1}|^2}{(\hbar\omega)^2} \exp\left[-\frac{a_{1b}}{2} \cdot \text{cth} \frac{\beta}{2}\right] \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \cdot \exp\left[i\tau + \frac{z_{1b}}{2\text{sh}\beta/2} \cdot \text{ch}\left(\tau + \frac{\beta}{2}\right)\right] \cdot \int_0^{\infty} d\tau' \cdot \exp\left[-\frac{\gamma\tau'}{\omega} + iB \sin \frac{\tau}{2} \cdot \cos \tau'\right], \quad (10)$$

где
$$z_{1b} = \sum_x \Delta_{x1a}^2 \Delta_{x1b}^2; \quad B = 2 \sum_x \Delta_{x1a} \cdot \Delta_{x1b}, \quad (11)$$

$$l = \frac{\omega - a_{1b}}{\omega} \quad (12)$$

и вместо переменных t, t' введены переменные

$$z = \omega(t - t'); \quad \tau' = \frac{\omega}{2}(t + t').$$

Вычислив интеграл по τ' путем разбиения области интегрирования на участки в 2π , получаем

$$\int_0^{\infty} d\tau' \dots = \int_{k=0}^{\infty} e^{-\frac{2\pi\gamma}{\omega} \cdot k} \cdot \int_0^{2\pi} \exp\left\{-\frac{\gamma\tau'}{\omega} + iB \sin \frac{\tau}{2} \cdot \cos \tau'\right\} d\tau'.$$

Воспользовавшись неравенством $\gamma \ll \omega$, можно, далее, найти:

$$\sum_{k=0}^{\infty} e^{-\frac{2\pi\gamma}{\omega} \cdot k} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{2\pi\gamma}{\omega}}} \cong \frac{\omega}{2\pi\gamma};$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\tau' \dots \cong \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left[iB \sin \frac{\tau}{2} \cdot \cos \tau'\right] d\tau' = \mathcal{J}_0\left(B \sin \frac{\tau}{2}\right),$$

где \mathcal{J}_0 — функция Бесселя, которая с помощью теоремы сложения [2] может быть представлена рядом:

$$\mathcal{J}_0\left(B \sin \frac{\tau}{2}\right) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \mathcal{Y}_k^2\left(\frac{B}{2}\right) \cdot \cos k\tau. \quad (13)$$

Интегрирование по τ выполняется теперь с помощью формулы

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \cdot \exp\left[ip\tau + z \cdot \cos\left(\tau - \frac{i\beta}{2}\right)\right] = 2\pi \cdot \exp\left[-\frac{p\beta}{2}\right] \times \times I_p(z) \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(p - n), \quad (14)$$

где I_p — функция Бесселя мнимого аргумента. Таким образом, формула (10) принимает вид:

$$\omega(\Omega) = \frac{2\pi \cdot |W_{b1}|^2}{\hbar^2 \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{2\omega} \cdot \exp\left[-\frac{a_{1b}}{2} \cdot \text{cth} \frac{\beta}{2}\right] \cdot \sum_{k=-\infty}^{\infty} \mathcal{Y}_k^2\left(\frac{B}{2}\right) \times \times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp\left[-\frac{(l-k)\beta}{2}\right] \cdot I_{l-k}(z) \cdot \delta(l-k-n) + \exp\left[-\frac{(l+k)\beta}{2}\right] \times \times I_{l+k}(z) \cdot \delta(l+k-n) \right\}, \quad (15)$$

где

$$z = \frac{z_{1b}}{2\text{sh}\beta/2}. \quad (16)$$

После интегрирования выражения (15) по спектру люминесценции находим

$$\int \omega(\Omega) \rho(\Omega) d\Omega = \frac{2\pi \cdot |W_{b1}|^2 \cdot \rho(\Omega)}{\hbar^2 \cdot \gamma \cdot 2} \cdot \exp\left[-\frac{z_{1b}}{2} \cdot \text{cth} \frac{\beta}{2}\right] \times \times \sum_{k=-\infty}^{\infty} \mathcal{Y}_k^2\left(\frac{B}{2}\right) \cdot \sum_{n > -l_0}^{\infty} [R_{n-k}(z) + R_{n+k}(z)], \quad (17)$$

где

$$l_0 = \Omega_{1b}/\omega, \quad (18)$$

$$R_n(z) = \exp\left(-\frac{n\beta}{2}\right) \cdot I_n(z), \quad (19)$$

$$n \mp k = \frac{\Omega - \Omega_{1b}}{\omega} \quad (20)$$

Как обычно, множитель $|W_{b1}| \cdot \rho(\Omega)$ вынесен за знак суммы по n при наиболее вероятном значении Ω . Функция (19) имеет, как известно, максимум при $n = -a_{1b}/2$. Обычно разность $l_0 - a_{1b}/2 \gg 1$. Поэтому

$$\sum_{n > -l_0}^{\infty} R_{n \pm k}(z) = \sum_{n > -l_0 \pm k}^{\infty} R_n(z)$$

зависит от k только при больших положительных значениях этой величины. Но в формуле (17) существенны лишь члены с малыми k . Это дает нам право положить в сумме по n формулы (17) и в формуле (20) $k = 0$. Из соотношения (13) при $\tau = 0$

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \mathcal{Y}_k^2\left(\frac{B}{2}\right) = 1. \quad (21)$$

Если воспользоваться соотношением [1]

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot |W_{b1}(\Omega)|^2 \cdot \rho(\Omega),$$

то интегральная вероятность излучения

$$\int w(\Omega) p(\Omega) d\Omega = \exp\left(-\frac{\alpha_{10}}{2} \cdot \operatorname{cth} \frac{\beta}{2}\right) \sum_{n=-l_0}^{\infty} R_n(z). \quad (22)$$

Нетрудно убедиться (это было сделано ранее [1]), что выражение (22) равно единице. В данном случае нас, однако, интересует вклад отдельных линий в интегральный спектр излучения. В рассматриваемом приближении, когда мы пренебрегаем дисперсией частот оптической ветви колебаний кристалла, спектр излучения состоит из эквидистантных линий, отстоящих друг от друга на ω . Очевидно, с каждой линией спектра излучения можно сопоставить соответствующий член ряда в формуле (22), так что вероятность излучения фотона $\hbar\omega$

$$w(\Omega) = \exp\left(-\frac{\alpha_{10}}{2} \cdot \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} - \frac{l\beta}{2}\right) \cdot I_l(z), \quad (23)$$

где l выражается формулой (12).

Спектральная зависимость (23) в точности совпадает с полученной С. И. Пекаром [3] полосой равновесной примесной фосфоресценции. Формула (23) изображает колоколообразную кривую, максимум которой вычисляется по формуле (5).

Таким образом, исследованный нами туннельно-тепловой механизм возбуждения глубокой ловушки приводит к тем же результатам, что и непосредственное ее возбуждение (например, ультрафиолетовым излучением). Форма и положение максимума полосы примесной люминесценции не зависит от способа возбуждения центра люминесценции.

Интересно отметить, что в работе М. Л. Каца [4] установлена полная идентичность спектров флуоресценции и термолюминесценции в кристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маринчук А. Е., Перлин Ю. Е. Изв. Молд. фил. АН СССР, №3 (69), 1960.
2. Курант Р., Гильберт Д. Методы математической физики, т. 1. Гостехтеориздат, 1951.
3. Пекар С. И, ЖЭТФ, 22, 641 (1952).
4. Кац М. Л. Оптика и спектроскопия, 6, 237 (1959).

А. Е. МАРИНЧУК, Ю. Е. ПЕРЛИН

ДИСТРИБУИРЯ СПЕКТРАЛЭ А ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦЕЙ ДЕ ИМПУРИТЭЦЬ.

Резумат

Се калкулязэ курба спектралэ а термолюминесценцей, каре апаре ка резултат ал ексцитэрий термиче де тунел а центрулуй де люминесценцэ, экзаминатэ ын лукраря пречедентэ а ауторилор. Се аратэ, кэ банда термолюминесценцей де импуритэць коинциде ку банда флуоресценцей де импуритэць.

В. А. КОВАРСКИЙ

АДИАБАТИЧЕСКИЙ УЧЕТ СЛАБЫХ ФОНОННО-ЭЛЕКТРОННЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТЕОРИИ ТЕПЛОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Докажем, что для электрона примесного центра в случае слабой фононно-электронной связи справедлива следующая теорема:

Нестационарность, вносимая в систему неадиабатичностью слабого взаимодействия, того же порядка, что и нестационарность, обусловленная всем слабым взаимодействием.

Требуется, таким образом, доказать, что для обратных времен жизни электрона в состоянии S_1 по отношению к переходу $S_1 \rightarrow S_2$ ($W_{S_1 S_2}$ — вероятность перехода) имеет место соотношение:

$$W_{S_1 S_2} (\text{неадиаб}) \cong W_{S_1 S_2} (\text{взаимоз})$$

Рассмотрим гамильтониан системы при наличии сильного (Γ) и слабого (γ) фононно-электронного взаимодействия

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \Gamma \sum_f A_f(r) Q_f + \gamma \sum_x a_x(r) q_x + \hat{H}_Q + \hat{H}_q, \quad (1)$$

где $\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + v(r)$; Γ и γ — безразмерные константы, характеризующие связь локализованного электрона с данными ветвями колебаний; \hat{H}_Q и \hat{H}_q — гамильтонианы свободных колебаний. Роль возмущения играет слабое γ -взаимодействие. Волновая функция в адиабатическом приближении имеет вид:

$$\Psi_{snN} = \psi_s(r, q, Q) \Phi_{snN}(q, Q). \quad (2)$$

ψ_s и Φ_{snN} определяются из уравнений:

$$\left[\hat{H}_r + \Gamma \sum_f A_f Q_f + \gamma \sum_x a_x q_x \right] \psi_s = E(q, Q) \psi_s, \quad (3)$$

$$[E_s(q, Q) + \hat{H}_Q + \hat{H}_q] \Phi_{snN} = \mathcal{E}_{snN} \Phi_{snN}. \quad (4)$$

При этом отброшены члены неадиабатичности:

$$-\sum_f \hbar \omega_f \frac{\partial \psi_s}{\partial Q_f} \frac{\partial \Phi_{snN}}{\partial Q_f} - \sum_x \hbar \omega_x \frac{\partial \psi_s}{\partial q_x} \frac{\partial \Phi_{snN}}{\partial q_x} \quad (5)$$

Выражение (5) записано в „кондоновском“ приближении, т. е.

$$\frac{\partial \psi_s(r, q, Q)}{\partial Q_f} = \frac{\partial^2 \psi_s(r, q, Q)}{\partial q_x^2} = 0. \quad (6)$$

Для нахождения $\psi_s(r, q, Q)$ воспользуемся условием $\gamma \ll \Gamma$. Решение уравнения (3) при $\gamma = 0$ обозначим через $\psi_s^0(r, Q)$, а соответствующие значения энергии через $E_s^0(Q)$.

В первом приближении теории возмущений найдем:

$$\psi_s(r, q, Q) = \psi_s^0(r, Q) - \gamma \sum_x \sum_l \frac{a_{xsl} \psi_l^0(r, Q)}{E_s^0(Q) - E_l^0(Q)} q_x \quad (7)$$

$$E_s(q, Q) = E_s^0(Q) + \gamma \sum_x a_{xs} q_x \quad (8)$$

$$a_{xsl} = \int \psi_s^0(r, Q) a_x \psi_l^0(r, Q) d\tau_r; a_{xs} = \int |\psi_s^0(r, Q)|^2 a_x(r) d\tau_r \quad (9)$$

Поскольку $E_s(q, Q)$ в первом приближении аддитивная функция параметров Q и q , то $\Phi_{snN}(q, Q)$ можно представить в виде:

$$\Phi_{snN}(q, Q) = \Phi_{sn}(q) \Phi_{sN}(Q). \quad (10)$$

$\Phi_{sn}(q)$ и $\Phi_{sN}(Q)$ удовлетворяют уравнениям „медленной“ подсистемы:

$$\left[E_s^0(Q) + \sum_f \frac{\hbar \omega_f}{2} \left(Q_f^2 - \frac{\partial^2}{\partial Q_f^2} \right) \right] \Phi_{sN}(Q) = \mathcal{E}_{sN} \Phi_{sN}(Q) \quad (11)$$

$$\left[\gamma \sum_x a_{xs} q_x + \sum_x \frac{\hbar \omega_x}{2} \left(q_x^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_x^2} \right) \right] \Phi_{sn}(q) = \mathcal{E}_{sn} \Phi_{sn}(q) \quad (12)$$

$$\mathcal{E}_{sn} + \mathcal{E}_{sN} = \mathcal{E}_{snN}. \quad (13)$$

Решение уравнения (12) осуществляется непосредственно. Для решения уравнения (11) необходимо явное выражение для $E_s^0(Q)$. Это последнее может быть найдено из „электронного“ уравнения

$$\left[\hat{H}_r + \gamma \sum_f A_f Q_f \right] \psi_s^0 = E_s^0(Q) \psi_s^0. \quad (14)$$

Если предположить, как обычно, что ядра колеблются преимущественно вблизи равновесных конфигураций Q_s , при которых их потенциальная энергия минимальна, то

$$E_s^0(Q) = E_s(Q_s) - \gamma \sum_f A_{fs} (Q_f - Q_{fs}) + \dots, \quad (15)$$

$$\psi_s^0(r, Q) = \psi_s^0(r, Q_s) - \gamma \sum_f \sum_l \frac{A_{fsl} \psi_l^0(r, Q_s)}{E_s^0(Q_s) - E_l^0(Q_s)} (Q_f - Q_{fs}), \quad (16)$$

$$A_{fsl} = \int \psi_s^0(r, Q_s) A_f(r) \psi_l^0(r, Q_s) d\tau_r \quad (17)$$

$$I_s + \sum_f \frac{\hbar \omega_s}{2} \left[(Q_f - Q_{fs})^2 - \frac{\partial^2}{\partial Q_f^2} \right] \Phi_{sN} = \mathcal{E}_{sN} \Phi_{sN}. \quad (18)$$

$$I_s = E_s(Q_s) + \sum_f \frac{\hbar \omega_f}{2} Q_{fs}^2. \quad (19)$$

Для определения $E_s^0(Q)$ и $\psi_s^0(r, Q)$ следует удерживать члены первого порядка малости теории возмущений, так как эти слагаемые могут оказаться того же порядка малости, что и поправки к $\psi_s(r, Q, q)$ в выражение (7). Членами второго порядка малости в формулах (15) и

(16) можно пренебречь. Таким образом, с хорошей степенью точности для электронной волновой функции находим:

$$\psi_s(r, Q, q) = \psi_s^0(r, Q_s) - \gamma \sum_f \sum_l \frac{A_{fsl} \psi_l^0(r, Q_s)}{E_s^0(Q_s) - E_l^0(Q_s)} (Q_f - Q_{fs}) - \gamma \sum_x \sum_l \frac{a_{xsl} \psi_l^0(r, Q)}{E_s^0(Q) - E_l^0(Q)} q_x. \quad (19)$$

В последнем слагаемом матричный элемент a_{xsl} может быть вычислен на функциях $\psi_s^0(r, Q_s)$. $\psi_l^0(r, Q)$ могут быть также заменены без большой погрешности на $\psi_l^0(r, Q_s)$: Сравним вероятность перехода $s_1 n N \rightarrow s_2 n' N'$, рассчитанную на линейно-координатном γ -возмущении с вероятностью перехода, вычисленной на операторе γ -неадиабатичности, остающейся после учета γ -возмущения адиабатическим методом.

Соответствующие выражения для вероятностей имеют вид*:

$$W_{s_1 s_2}(\gamma_{\text{возмущ}}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n, N} \sum_{n', N'} \left| \gamma \sum_x a_{x s_1 s_2} \int \Phi_{N s_1}(Q) \Phi_{N' s_2}(Q) d\tau_Q \times \int \Phi_{n'}(q) q_x \Phi_n(q) d\tau_q \right|^2 \delta(\mathcal{E}_{s_1 n} - \mathcal{E}_{s_2 n'} + \mathcal{E}_n - \mathcal{E}_{n'}), \quad (20)$$

$$W_{s_1 s_2}(\gamma_{\text{неадиаб}}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n, N} \sum_{n', N'} \left| \gamma \sum_x a_{x s_1 s_2} \int \Phi_{n' s_1} \frac{\partial}{\partial q_x} \Phi_{n s_2} d\tau_q \times \int \frac{\hbar \omega_x}{E_{s_1}(Q) - E_{s_2}(Q)} \Phi_{N s_1}(Q) \Phi_{N' s_2}(Q) d\tau_Q \right|^2 \times \delta(\mathcal{E}_{s_1 n} - \mathcal{E}_{s_2 n'} + \mathcal{E}_{s_1 N} - \mathcal{E}_{s_2 N'}). \quad (21)$$

Черта в формулах (20) и (21) означает усреднение по начальным колебательным состояниям n, N .

$$\mathcal{E}_{sN} = I_s + \sum_f \hbar \omega_f \left(N_f + \frac{1}{2} \right)$$

$$\mathcal{E}_{sn} = -\frac{1}{2} \sum_x \hbar \omega_x q_{xs}^2 + \sum_x \hbar \omega_x \left(n_x + \frac{1}{2} \right), \quad (22)$$

$$\mathcal{E}_n = \sum_x \hbar \omega_x \left(n_x + \frac{1}{2} \right); \quad q_{xs} = \gamma \frac{a_{xs}}{\hbar \omega_x}.$$

Выполнив необходимые усреднения и суммирования по n, n' , найдем

$$W_{s_1 s_2}(\gamma_{\text{возмущ}}) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{N, N'} \left| \int \Phi_{N' s_2}(Q) \Phi_{N s_1}(Q) d\tau_Q \right|^2 \times \sum_x \gamma^2 a_{x s_1 s_2}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left(\frac{\pi x}{2} e^{i\omega_x t} + \frac{\pi x}{2} e^{-i\omega_x t} \right) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathcal{E}_{s_1 N} - \mathcal{E}_{s_2 N'}) t \right\}. \quad (23)$$

* Полная вероятность перехода получается из (20) и (21), если умножить $W_{s_1 s_2}$ на $d\Gamma$ (число состояний в интервале энергии dE конечного состояния) и выполнить интегрирование. Для сравнительной оценки результатов достаточно оперировать с $W_{s_1 s_2}$.

После интегрирования по t

$$W_{S_1 S_2}(\gamma_{\text{возмущ}}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{N'} \sum_{N''} \left| \int \Phi_{N' S_1}(Q) \Phi_{N'' S_2}(Q) d\tau_Q \right|^2 \times \\ \times \sum_x \gamma^2 a^2_{x S_1 S_2} \left\{ \frac{\bar{n}_x + 1}{2} \delta(\mathcal{E}_{S_1 N'} - \mathcal{E}_{S_2 N''} - \hbar\omega_x) + \frac{\bar{n}_x}{2} \delta(\mathcal{E}_{S_1 N'} - \mathcal{E}_{S_2 N''} + \hbar\omega_x) \right\}. \quad (24)$$

Аналогичные вычисления для $W_{S_1 S_2}(\gamma_{\text{неадiab}})$ проводятся обычными методами теории тепловых переходов:

$$W_{S_1 S_2}(\gamma_{\text{неадiab}}) = \hbar^{-2} \sum_{N'} \sum_{N''} \sum_x \left| \int \frac{\hbar\omega_x d\tau_Q}{E_{S_1}(Q) - E_{S_2}(Q)} \Phi_{N' S_1}(Q) \Phi_{N'' S_2}(Q) \right|^2 \times \\ \times \gamma^2 a^2_{x S_1 S_2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{g(t)\} \left[\frac{\bar{n}_x + 1}{2} e^{i\omega_x t} + \frac{\bar{n}_x}{2} e^{-i\omega_x t} \right] \times \\ \times \exp\left\{ \frac{it}{\hbar} \left[\mathcal{E}_{S_1 N'} - \mathcal{E}_{S_2 N''} + \frac{1}{2} \sum_x \hbar\omega_x (q_{x S_1}^2 - q_{x S_2}^2) \right] \right\} dt, \quad (25)$$

где

$$g(t) = \sum_x (q_{x S_1} - q_{x S_2})^2 \left(\frac{\bar{n}_x + 1}{2} e^{i\omega_x t} + \frac{\bar{n}_x}{2} e^{-i\omega_x t} - \bar{n}_x - \frac{1}{2} \right). \quad (26)$$

При записи выражения (25) для простоты опущены слагаемые, обращаемые в ноль для переходов между состояниями различной симметрии. В исследуемом случае слабой связи величина

$$\sum_x (q_{x S_1} - q_{x S_2})^2 = 0(\gamma^2),$$

и, следовательно, функцию $e^{g(t)}$ можно разложить в быстро сходящийся степенной ряд по γ^2 . Такое разложение соответствует случаю малого тепловыделения, исследованного для фотопереходов М. А. Кривоглазом и С. И. Пекаром [1]. При слабой связи, по-видимому, наиболее вероятны однофононные „ γ -переходы“, что отвечает первому члену ряда $e^{g(t)}$. В этом приближении

$$W_{S_1 S_2}(\gamma_{\text{неадiab}}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{N'} \sum_{N''} \sum_x \left| \int \frac{\hbar\omega_x}{E_{S_1}(Q) - E_{S_2}(Q)} \Phi_{N' S_1}(Q) \Phi_{N'' S_2}(Q) d\tau_Q \right|^2 \times \\ \times \gamma^2 a^2_{x S_1 S_2} \left\{ \frac{\bar{n}_x + 1}{2} \delta\left[\mathcal{E}_{S_1 N'} - \mathcal{E}_{S_2 N''} + \frac{1}{2} \sum_x \hbar\omega_x (q_{x S_1}^2 - q_{x S_2}^2) - \hbar\omega_x \right] + \right. \\ \left. + \frac{\bar{n}_x}{2} \delta\left[\mathcal{E}_{S_1 N'} - \mathcal{E}_{S_2 N''} + \frac{1}{2} \sum_x \hbar\omega_x (q_{x S_1}^2 - q_{x S_2}^2) + \hbar\omega_x \right] \right\} \times \\ \times \exp\left\{ - \sum_x (q_{x S_1} - q_{x S_2})^2 \left(\bar{n}_x + \frac{1}{2} \right) \right\}. \quad (27)$$

Вычислить интеграл

$$\int \frac{\hbar\omega_x}{E_{S_1}(Q) - E_{S_2}(Q)} \Phi_{N' S_1}(Q) \Phi_{N'' S_2}(Q) d\tau_Q$$

и выполнить необходимые суммирования в общем виде довольно трудно.

Ниже дается оценка указанного интеграла в квазиклассическом приближении. Последнее всегда выполняется, по крайней мере, при достаточно высоких температурах, когда возбужденные состояния имеют большие значения квантовых чисел. Волновая функция $\Phi_{S_1 N'}$, описывающая конечное колебательное состояние, быстро осциллирует всюду, кроме окрестностей классической точки поворота, т. е. точки Q , в которой

$$\mathcal{E}_{S_1 N'} = E_{S_1}(Q).$$

Поскольку при переходе основную роль играют „заселенные“ состояния с большим N , то после аналогичных рассуждений получаем

$$\mathcal{E}_{S_1 N} = E_{S_1}(Q).$$

Таким образом, в квазиклассическом приближении

$$\mathcal{E}_{S_1 N} - \mathcal{E}_{S_2 N'} \cong E_{S_1}(Q) - E_{S_2}(Q). \quad (28)$$

С помощью условия (28) суммирование по N' в формулах (24) и (27) может быть немедленно осуществлено, для чего воспользуемся соотношением полноты:

$$\sum_{N'} \Phi_{N' S_1}^*(Q) \Phi_{N' S_2}(Q') = \delta(Q - Q'). \quad (29)$$

Выражения (24) и (27) отличаются друг от друга множителями

$$\sum_{N'} \sum_{N''} \left| \int \Phi_{N' S_1}(Q) \Phi_{N'' S_2}(Q) d\tau_Q \right|^2 \delta(\mathcal{E}_{S_1 N'} - \mathcal{E}_{S_2 N''} \pm \hbar\omega_x) = \\ = \sum_N \left| \int \Phi_{N S_1}(Q) \right|^2 \delta[\hbar\omega_x + E_{S_1}(Q) - E_{S_2}(Q)] d\tau_Q \quad (30)$$

и:

$$\sum_{N'} \sum_{N''} \left| \int \frac{\hbar\omega_x \Phi_{N' S_1} \Phi_{N'' S_2}}{E_{S_1}(Q) - E_{S_2}(Q)} d\tau_Q \right|^2 \delta\left[\mathcal{E}_{S_1 N'} - \mathcal{E}_{S_2 N''} + \frac{1}{2} \sum_x \hbar\omega_x (q_{x S_1}^2 - q_{x S_2}^2) \pm \hbar\omega_x \right] = \\ = \sum_N \left| \int \frac{\hbar\omega_x \Phi_{N S_1}(Q)}{E_{S_1}(Q) - E_{S_2}(Q)} \right|^2 \delta[E_{S_1}(Q) - E_{S_2}(Q) + 0(\gamma^2) \pm \hbar\omega_x] d\tau_Q \quad (31)$$

Нетрудно убедиться в том, что выражения (30) и (31) практически совпадают. Для доказательства введем обобщенную координату

$$\xi = \frac{\Gamma}{\hbar\omega} \sum_f (A_{f S_1} - A_{f S_2}) Q_f.$$

Формулы (30) и (31) можно записать в виде

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(\xi) \delta(\Delta E_{S_1 S_2} - \hbar\omega\xi \pm \hbar\omega_x) d\xi \quad (30)^*$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \left(\frac{\hbar\omega_x}{\Delta E_{12} - \hbar\omega\xi} \right)^2 P(\xi) \delta \Delta E_{12} + \frac{1}{2} \sum_x \hbar\omega_x (q_{xS_2}^2 - q_{xS_1}^2) - \hbar\omega\xi \pm \hbar\omega_x; \quad (31)^*$$

$$\Delta E_{12} = E_{S_1}(Q_{S_1}) - E_{S_2}(Q_{S_2}) + \Gamma \sum_f (A_{fS_1} Q_{fS_1} - A_{fS_2} Q_{fS_2}),$$

где

$$P(\xi) = \sum_N \int \Phi_{N S_1}^2(Q) \delta \left[\xi - \frac{\Gamma}{\hbar\omega} \sum_f (A_{fS_1} - A_{fS_2}) Q_f \right] d\tau_Q.$$

Выполнив необходимое интегрирование по ξ , легко убедиться в том что с точностью до членов порядка γ^2 формула (30)* совпадает с формулой (31)*.

Множитель

$$e^{-\sum_x (q_{xS_1} - q_{xS_2})^2 \left(\bar{n}_x + \frac{1}{2} \right)} = e^{-\gamma^2 \sum_x \frac{(a_{xS_1} - a_{xS_2})^2}{(\hbar\omega_x)^2} \left(\bar{n}_x + \frac{1}{2} \right)},$$

входящий в формулу (27), мало отличается от единицы и почти не изменяет величины $W_{S_1 S_2}$ ($\gamma_{неадiab}$). Следовательно, в квазиклассическом приближении с точностью до членов порядка γ^2

$$W_{S_1 S_2}(\gamma_{возмущ}) = W_{S_1 S_2}(\gamma_{неадiab}) + O(\gamma^2). \quad (32)$$

Отметим, что по Лэксу [2] квазиклассическое приближение для оценок интеграла типа

$$\sum_{N'} \int \Phi_{S_1 N}(Q) \Phi_{S_2 N'}(Q) d\tau_Q$$

дает хорошее приближение и при низких температурах, если только

$$\sqrt{\sum_f (Q_{fS_1} - Q_{fS_2})^2} \gg 1. \quad (33)$$

Неравенство (33) в случае щелочно-галогидных кристаллов, например, выполняется на пределе

$$\sqrt{\sum_f (Q_{fS_1} - Q_{fS_2})^2} \approx 5 \div 6.$$

Автор благодарит М. А. Кривоглаза, обратившего внимание на необходимость исследования изложенной выше проблемы. Автор также благодарен Ю. Е. Перлину за ценное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривоглаз М. А., Пекар С. И. Тр. Ин-та физ. АН УССР, вып. 4, 37 (1953).
2. Lax M., J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952).

В. А. КОВАРСКИЙ

АПРОКСИМАЦИЯ АДИАБАТИКЭ А ИНТЕРАКЦИУНИЙ ФОНОН-ЭЛЕКТРОНИЧЕ СЛАБЕ ЫН ТЕОРИЯ ТРАНЗАКЦИИЛОР ТЕРМИЧЕ

Резумат

Ын артиколул де фацэ се студиязэ прочесул де транзакции термикэ а электронулуй чентрулуй де колораре ал кристалулуй, циньнд конт де интеракциуниле фонон-электрониче слабе (Γ) ши путерниче (γ). Се аратэ, кэ чел пущин ын казул апроксимацией каузикласиче, пробабилитатя транзакцией термиче, кондиционатэ де интеракциуния слабэ, аре о валoare де ачелаш ордин, ка ши пробабилитатя транзакцией, кондиционатэ де неадиабатичитатя интеракциуний слабе.

В. А. КОВАРСКИЙ

ВЛИЯНИЕ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА F-ЦЕНТРАХ НА ВЕЛИЧИНУ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ВНЕШНЕГО ФОТОЭФФЕКТА ИЗ ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Механизм неупругого рассеяния электронов на F -центрах может оказаться существенным при исследовании внешнего фотоэффекта из окрашенных кристаллов [1]. Действительно, электрон, образовавшийся в результате поглощения света F -центром, может потерять свою кинетическую энергию вследствие неупругих столкновений с окружающими F -центрами. В результате этот электрон не в состоянии преодолеть потенциальный барьер и выйти из кристалла. Его кинетическая энергия оказывается меньшей, чем работа выхода данного кристалла.

Внешний фотоэффект из окрашенных кристаллов изучался Апкером и Тафтом [2]. Теоретическое исследование фотоэффекта с F -центров проведено И. М. Дыкманом [3]. Им же развита теория кинетического уравнения при наличии "функции зарождения" [4].

Представляет интерес учесть неупругие столкновения зонного электрона с F -центрами в общей теории кинетического уравнения И. М. Дыкмана. Согласно нашим исследованиям [1;5], вероятность неупругого возбуждения F -центра из $1s$ в $2p$ -состояние можно представить в некотором интервале энергий в виде

$$W = b E^k; \quad b = \text{const.} \quad (1)$$

Решение кинетического уравнения с учетом неупругого рассеяния электронов на F -центрах легко осуществляется методами, разработанными И. М. Дыкманом [4].

Для нулевой функции распределения (число вторичных электронов в единице фазового объема) получаем

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial y^2} + \frac{\beta}{E^2} \frac{\partial f_0}{\partial E} - \frac{b\sqrt{3\alpha m}}{\hbar\omega P} E^{k-3/2} f_0 + \Phi(y, E) = 0. \quad (2)$$

Здесь $\Phi(y, E)$ — величина, пропорциональная "функции зарождения"; P — параметр, зависящий от материальных констант кристалла; β — среднее значение слабой (логарифмической) функции от энергии;

$$\alpha = \hbar\omega(\bar{n} + 1/2).*$$

* Остальные обозначения см. в работах И. М. Дыкмана [3, 4].

Выберем f_0 в форме

$$f_0 = \varphi e^{aE^{k+\frac{3}{2}}} \quad (3)$$

где $a = b \frac{\sqrt{3am}}{\hbar\omega P \beta^{k+\frac{1}{2}}}$.

Уравнение (2) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\beta}{E^2} \frac{\partial \varphi}{\partial E} + \Phi(y, E) e^{-aE^{k+\frac{3}{2}}} = 0. \quad (4)$$

Решение уравнения (4) известно. В итоге для тока эмиссии с учетом механизма неупругого рассеяния электронов на F -центрах получим:

$$i_{LF} = -\frac{e}{P} \left(\frac{3}{\pi\beta}\right)^{1/2} \int_{\varphi_0}^{\infty} F(y) e^{-ay^{k+\frac{3}{2}}} dy \int_{\varphi_0}^y \frac{e^{aE^{k+\frac{3}{2}}} E^2 dE}{(y^3 - E^3)^{1/2}}. \quad (5)$$

Здесь $F(y)$ — „функция зарождения“, φ_0 — работа выхода из кристалла. В частном случае $b=0$ ($a=0$) (рассеяние на F -центрах отсутствует) из формулы (5) получается выражение для тока эмиссии, рассчитанного И. М. Дыкманом [3]:

$$i_L = -\frac{e}{P} \left(\frac{3}{\pi\beta}\right)^{1/2} \int_{\varphi_0}^{\infty} F(y) dy \int_{\varphi_0}^y \frac{E^2 dE}{(y^3 - E^3)^{1/2}}. \quad (6)$$

Нетрудно заметить, что всегда $i_{LF} < i_L$.

Вспользуемся параметрами кристалла КЖ [5,6]:

$$\hbar\omega = 0,017 \text{ эв}, \quad \varepsilon c = 0,96, \quad \frac{m}{m_0} = 2,11,$$

$$\varphi_0 = 0,41 \text{ эв}, \quad E_{1s} = -1,85 \text{ эв},$$

$$\beta = \ln \frac{4E}{\hbar\omega} \cong 6,7.$$

Концентрацию F -центров возьмем ту же, что и в опытах Апкера и Тафта [2]: $N_F = 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Вероятность неупругого возбуждения F -центра из $1s$ в $2p$ -состояние для КЖ можно представить в виде

$$W = 7,6 \cdot 10^{18} E^{-2,4} \text{ сек}^{-1}. \quad (E \text{ эв}) \quad (8)$$

В таблице показана зависимость квантового выхода фототока* от энергии $\hbar\Omega$ падающего света, полученная на основании формул (5) и (6) для i_{LF} , i_L в КЖ, и приведены результаты эксперимента Апкера и Тафта [2] („плато“ на кривой квантового выхода).

$\hbar\Omega$	4,5 эв	4,6 эв	4,7 эв	4,8 эв	4,9 эв
$-lg i_{LF}/eQ_0$	4,11	4,09	4,06	4,04	4,02
$-lg i_L/eQ_0$	3,37	3,36	3,35	3,34	3,33
$-lg i_{\text{экср}}/eQ_0$	4,12	4,10	4,08	4,06	4,00

* $\frac{i}{eQ_0}$ — квантовый выход; Q_0 — число фотонов, падающих за 1 сек на 1 см² поверхности кристалла.

Вычисление i_{LF} по формуле (5) проводилось приближенно. Важно отметить, что численные результаты для i_{LF} всегда меньше, чем для i_L . При $N_F \cong 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\sigma_F = 10^{-15} \text{ см}^2$ механизм неупругих столкновений с F -центрами приводит к заметному уменьшению тока эмиссии из кристалла.

В заключение автор выражает благодарность Ю. Е. Перлину и И. М. Дыкману за ряд критических замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перлин Ю. Е., Коварский В. А. Уч. зап. Кишинев. гос. ун-та (физ.-матем.), XI, 81 (1954).
2. Arker L. a. Taft E. Phys. Rev., 79, 964 (1950).
3. Дыкман И. М. ЖТФ, 25, 1026 (1955).
4. Дыкман И. М. ЖЭТФ, 18, вып. 1 (1948).
5. Коварский В. А. Диссертация, 1958.
6. Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. ГИТТЛ, 1951.

В. А. КОВАРСКИЙ

ИНФЛУЕНЦА ДИСИПАЦИЕЙ НЕЕЛАСТИЧЕ ПЕ F -ЦЕНТРЕ АСУПРА РАНДАМЕНТУЛУЙ КУАНТИК АЛ ЕФЕКТУЛУЙ ФОТОЕЛЕКТРИК ЕКСТЕРИОР ДИН КРИСТАЛЕ

Резумат

Ын артикол се черчетязэ ролул ловитурилор нееластиче а елек тронилор ку F -центреле ын механизмул ефектулул фотоелектрик екстериор дин кристалеле колорате. А фост резолватэ екуация чинетикэ кореспунзэтоаре, ын каре ынтрэ „Функция де женераре“. Резул тателе нумериче, обцинуте пентру курентул де емисие, конкордэ ку дателе експериментале май бине, декыт ын казул неглижэрий диси пацией нееластиче а фотоелектронилор.

М. Е. ПАЛИСТРАНТ

К ВОПРОСУ ОБ ИНФРАКРАСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
 R_1 -ЦЕНТРА

В последнее время опубликован ряд статей, посвященных изучению люминесценции центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах. В одной из них [1], в частности, изучена люминесценция F^- , M^- , R_1^- , и R_2^- -центров в кристаллах KCl и NaCl.

Настоящая работа посвящена расчету некоторых параметров, характеризующих люминесценцию так называемого R_1 -центра. С точки зрения модели Зейтца [2], R_1 -центр — это система, состоящая из электрона, локализованного на паре вакантных анионных узлов (F_2^+ -центр). Количественная теория F_2^+ -центра была предложена М. Ф. Дейгенонм и В. Л. Винецким [3], которые показали, что большие расстояния между вакансиями и сравнительно малые эффективные радиусы ψ -облака электрона в основном состоянии позволяют рассматривать F_2^+ -центр в приближении F -центра. В этом приближении функция основного состояния

$$\psi_s = \psi_a = \frac{x^{3/2}}{\pi^{1/2}} \exp(-xr_a). \quad (1)$$

Функция возбужденного состояния определяется из условия минимума функционала

$$I(\varphi_f) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \varphi_f|^2 d\tau - \frac{e^2}{\varepsilon} \int |\varphi_f|^2 \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) d\tau - \frac{e^2 c}{2} \int \frac{\varphi_f^2(1) \varphi_f^2(2)}{|r_1 - r_2|} d\tau_1, d\tau_2, \quad (2)$$

где μ — эффективная масса электрона, ε — диэлектрическая постоянная, $C = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}$, n — показатель преломления света, r_a и r_b — расстояние электрона от вакансий a и b , соответственно. Для случая больших расстояний между вакансиями (R) удобно выбрать аппроксимирующую функцию

$$\varphi_f = B(\varphi_a + \gamma \varphi_b + \lambda \psi_a), \quad (3)$$

$$\text{где } \varphi_a = \frac{\beta^{3/2}}{\pi^{1/2}} r_a \cos \theta_a \exp(-\beta r_a), \quad \varphi_b = \frac{\beta^{3/2}}{\pi^{1/2}} r_b \cos \theta_b \exp(-\beta r_b), \quad (4)$$

B — константа нормировки, γ — вариационный параметр [3], λ определяется из условия ортогональности волновых функций основного и возбужденного состояний, а β приближенно можно считать равно соответствующему параметру $2p$ -состояния изолированного F -центра

В работе С. И. Пекара [4], посвященной теории примесной люминесценции в кристаллах, было предсказано, что центры окраски, у которых полоса примесного поглощения лежит в видимой области спектра, должны обнаруживать люминесценцию в инфракрасной области спектра; в ионных кристаллах стоксово смещение максимума полосы люминесценции по отношению к максимуму полосы поглощения определяется формулой

$$\Delta = a_{fs} \hbar \omega, \quad (5)$$

где ω — предельная частота продольных оптических колебаний кристалла, а a_{fs} — параметр, который можно вычислить, зная электронные волновые функции основного и возбужденного состояний, по формуле

$$a_{fs} = \frac{ce^2}{\hbar \omega} \left(\int \frac{\psi_s^2(1) \psi_s^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \frac{\varphi_f^2(1) \varphi_f^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - 2 \int \frac{\psi_s^2(1) \varphi_f^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right) \quad (6)$$

Этот же параметр a_{fs} , как будет показано ниже, определяет вероятности оптического и безызлучательного переходов между электронными состояниями примесного центра, а значит, и квантовый выход люминесценции.

Задачей настоящей работы является:

1. Вычисление параметра a_{fs} по данным М. Ф. Дейгена и В. Л. Винецкого [3], расчет стоксова смещения по формуле (5) и сопоставление с экспериментальными данными.

2. Расчет квантового выхода люминесценции и его температурной зависимости.

1. Расчет параметра a_{fs}

При вычислении параметра a_{fs} путем подстановки волновых функций (1) и (3) в формулу (6) получается большое количество интегралов двухцентрового и трехцентрового типа. Опуская утомительные подробности расчета, проиллюстрируем на двух примерах методы, использованные для вычисления вышеупомянутых интегралов.

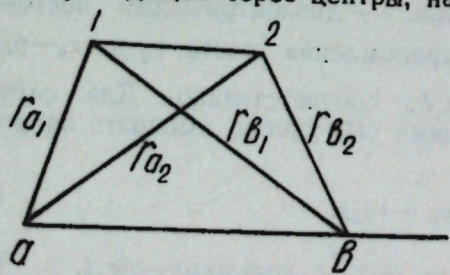
а) Рассмотрим $\int \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\tau_2 \int \frac{\varphi_a^2(1)}{r_{12}} d\tau_1$. (7)

Будем считать положительным направлением оси z системы координат, проходящей через центры, направление от a к b (см. рисунок).

Тогда θ_a — угол между осью z и r_a , а θ_b — угол между отрицательной осью z и r_b . От этих углов зависит волновая функция возбужденного состояния. Первичное интегрирование в данном интеграле проводится в эллиптических координатах, причем в качестве полярной оси берется направление r_{a2} . При этом нужно $\cos \theta_{a1}$, входящий в выражение $\varphi_a(1)$, выразить при помощи формулы Эйлера

$$\cos \theta_{a1} = \cos \theta_{a2} \cos \theta'_a + \sin \theta_{a2} \sin \theta'_a \cos \varphi, \quad (8)$$

где θ'_a — угол между r_a и полярной осью, совпадающей по направле-



нию с r_{a2} . Вторичное интегрирование проводится в биполярных координатах по формуле

$$\int F d\tau = \int_0^\infty dr_a \int_{R-r_a}^{R+r_a} dr_b \frac{r_a r_b}{R} \int_0^{2\pi} F d\varphi - \int_R^\infty dr_a \int_{R-r_a}^{r_a-R} dr_b \frac{r_a r_b}{R} \int_0^{2\pi} F d\varphi. \quad (9)$$

Аналогично вычисляется ряд других интегралов.

б) Рассмотрим $\int \frac{\psi_a(1) \varphi_b(1) \psi_a(2) \varphi_b(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$. (10)

Как известно, этот интеграл не вычисляется в конечном виде. Для приближенного расчета можно воспользоваться разложением Неймана:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R} \begin{cases} \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) P_k(\mu_1) Q_k(\mu_2) P_k(\nu_1) P_k(\nu_2) & \text{при } \mu_2 > \mu_1 \\ \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) P_k(\mu_2) Q_k(\mu_1) P_k(\nu_1) P_k(\nu_2) & \text{при } \mu_2 < \mu_1, \end{cases} \quad (11)$$

где $\mu_1, \nu_1, \mu_2, \nu_2$ — эллиптические координаты точек r_1 и r_2 , соответственно, $P_k(\mu)$ — полином Лежандра I рода,

$$Q_k(\mu) = - \int_{-1}^{+1} \frac{P_k(\mu) - P_k(y)}{\mu - y} dy + P_k(\mu) \ln \frac{\mu+1}{\mu-1} \quad (12)$$

— полином Лежандра II рода.

При интегрировании удобно пользоваться специальными функциями

$$F_k(\beta) = \int_1^\infty \mu^k \exp(-\beta\mu) \cdot \frac{1}{2} \ln \frac{\mu+1}{\mu-1} d\mu, \quad (13)$$

$$A_k(\beta) = \int_1^\infty \mu^k \exp(-\beta\mu) d\mu, \quad (14)$$

$$T_{mn} = \int_1^\infty \mu_1^m \exp(-\beta\mu_1) \ln \frac{\mu_1+1}{\mu_1-1} d\mu_1 \int_1^\infty \mu_2^n \exp(-\beta\mu_2) d\mu_2 = \\ = 2 A_m(\beta) F_n(\beta) - \frac{2m!}{\beta^{m+1}} \sum_{k=0}^m \frac{\beta^k}{k!} F_{n+k}(2\beta), \quad (15)$$

$$P_{nm} = \int_1^\infty \mu_1^m \exp(-\beta\mu_1) d\mu_1 \int_{\mu_1}^\infty \mu_2^n \ln \frac{\mu_2+1}{\mu_2-1} \exp(-\beta\mu_2) d\mu_2 = \\ = 2 F_m(\beta) A_n(\beta) - \frac{2n!}{\beta^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{\beta^k}{k!} F_{n+k}(2\beta) \quad (16)$$

$$F_0(\beta) = \frac{1}{2\beta} [(\ln 2\beta + C_{Эйл}) \exp(-\beta) - E_1(-2\beta) \exp(\beta)], \quad (17)$$

$$F_7(\beta) = \frac{1}{2} \left[(\ln 2\beta + C_{Энн}) \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta^2} \right) \exp(-\beta) - E_1(-2\beta) \left(-\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta^2} \right) \exp(\beta) \right], \quad (18)$$

$F_n(\beta)$ вычисляется по рекуррентной формуле

$$F_n(\beta) = F_{n-2}(\beta) + \frac{1}{\beta} [nF_{n-1}(\beta) - (n-2)F_{n-3}(\beta) - A_{n-2}(\beta)]. \quad (19)$$

Расчет показывает, что при вычислении подобных интегралов достаточно взять три члена суммы в разложении Неймана (11), так как ряд быстро сходится.

Расчет a_{fs} доведен до числа для кристалла КСl ($\gamma = -0,45$; $\lambda = 0,2$; $R = 4,4\text{А}$), причем $a_{fs} \approx 31$, $\Delta_{теор} = 0,81 \text{ эВ}$, $\Delta_{эксп} = 0,87 \text{ эВ}$ [1]. С помощью a_{fs} можно также вычислить полуширину полос поглощения и люминесценции. Согласно [5], полуширина при низких температурах вычисляется по формуле

$$\delta = 2\hbar\omega \sqrt{a_{fs} \ln 2}. \quad (20)$$

При $a_{fs} = 31$ по формуле (20) для кристалла КСl $\delta = 0,24 \text{ эВ}$. Этот результат хорошо согласуется с данными С. Петрова [6], по которым $\delta = 0,25 \text{ эВ}$ для R_1 -полосы поглощения, и хуже согласуется с другими данными [1], по которым полуширина полосы люминесценции $\delta = 0,15 \text{ эВ}$.

2. Квантовый выход люминесценции F_2^+ -центра

Квантовый выход люминесценции

$$\eta = \frac{P_{fs}}{W_{fs} + P_{fs}}, \quad (21)$$

где P_{fs} — вероятность оптического перехода за 1 сек,
 W_{fs} — вероятность безызлучательного перехода за 1 сек.
Вероятность оптического перехода вычисляется по формуле [7]

$$P_{fs} = \frac{4e^2 n \Omega_m^2 z_{fs}^2}{3\hbar c_0^3}. \quad (22)$$

В результате расчета получено $P_{fs} = 1,734 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$.

Здесь $\Omega_m = \frac{1}{\hbar} \left(I_f - I_s - \frac{a_{fs} \hbar \omega}{2} \right)$,

c_0 — скорость света в пустоте, $z_{fs} = \int \psi_s z \varphi_f d\tau$.

z_{fs} вычисляется элементарно.

Основной причиной тепловых переходов локализованных электронов в ионных кристаллах при наличии сильного взаимодействия с оптическими колебаниями (которые учитываются в нулевом приближении) является слабое взаимодействие с колебаниями акустической ветви [8]. В этом предположении вероятность безызлучательного перехода можно вычислить по формуле*

$$W_{fs} = \frac{8\pi}{9} \left(\frac{G}{\hbar\omega} \right)^2 \frac{kT\omega}{C_n} \int \psi_s^2(r) \varphi_f^2(r) d\tau I_1(z) \exp \left(-\frac{a_{fs}}{2} \text{cth} \frac{\beta}{2} - \frac{\beta}{2} \right), \quad (24)$$

* Несколько отличается от выражения, полученного В. А. Коварским [8]. Его вывод приведен у Ю. Е. Перлина [9].

где G — константа Бете-Зоммерфельда, C_n — модуль упругости,
 $I_1(z)$ — функция Бесселя мнимого аргумента,

$$l = \frac{I_f - I_s}{\hbar\omega}; \quad z = \frac{a_{fs}}{2 \text{sh} \frac{\beta}{2}}; \quad \beta = \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Для случая больших l можно воспользоваться асимптотическим выражением функции Бесселя

$$I_1(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{z^2 + l^2}} \exp \left\{ \sqrt{z^2 + l^2} - |l| \text{arc sh} \frac{|l|}{z} \right\} \quad (25)$$

Вычисление интеграла в формуле (24) не представляет трудности. Ниже приведена таблица температурной зависимости вероятности безызлучательного перехода W_{fs} и квантового выхода люминесценции η .

$T(^{\circ}\text{K})$	80	100	120	150	170
$W_{fs} (\text{сек}^{-1})$	$3,552 \cdot 10^3$	$8,254 \cdot 10^3$	$2,136 \cdot 10^4$	$9,705 \cdot 10^4$	$2,648 \cdot 10^5$
η	1,0	0,9995	0,9988	0,9944	0,9850
$T(^{\circ}\text{K})$	190	220	250	270	
$W_{fs} (\text{сек}^{-1})$	$6,985 \cdot 10^7$	$2,772 \cdot 10^8$	$9,828 \cdot 10^8$	$2,143 \cdot 10^9$	
η	0,9613	0,8622	0,6383	0,4473	

Из таблицы видно, что люминесценция R_1 -центра при низких температурах обладает большим квантовым выходом.

В заключение автор выражает глубокую благодарность Ю. Е. Перлину за ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lambe I. a. Compton W. Phys. Rev., 4,684 (1957).
2. Seitz F. Rev. Mod. Phys., 23,7 (1954).
3. Дейген М. Ф. и Винецкий В. Л. ЖЭТФ, 32,289 (1957).
4. Пекар С. И. ЖЭТФ, 22,641 (1952).
5. Пекар С. И. Исследования по электронной геории кристаллов. ГИТТЛ, 1951.
6. Petroff St. Zs. f. Phys., 127,443 (1950)
7. Перлин Ю. Е. и Шаранд М. И. Уч. зап. Кишинев. гос. ун-та, XXIV (1956)
8. Коварский В. А. Уч. зап. Кишинев. гос. ун-та, XVII,185 (1955).
9. Перлин Ю. Е. Уч. зап. Кишинев. гос. ун-та, LV, 107 (1960).

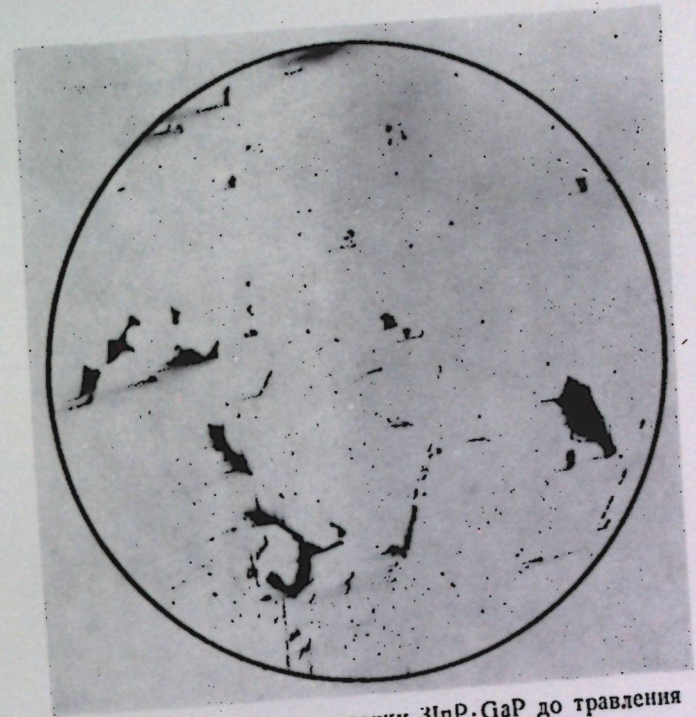
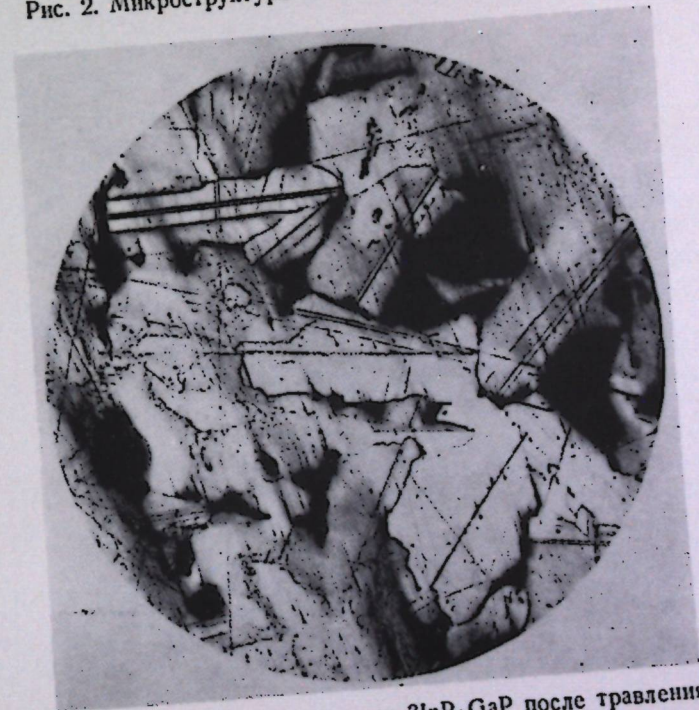
М. Е. ПАЛИСТРАНТ

КУ ПРИВИРЕ ЛА ПРОБЛЕМА ЛУМИНИСЧЕНЦЕЙ ИНФРАРОШИЙ
А ЧЕНТРУЛУЙ R₁

Резумат

Се студиязэ ун систем, формат динтр'ун електрон локализат пе о переке де нодурь аниониче ваканте.

Есте детерминатэ депласаря Стокс а² максимумулуй бензий де луминисченцэ ын рапорт ку максимумул бензий де абсорбцие. Есте калкулатэ семисекциуня бензий де абсорбцие ши рандаментул куантик ал луминисченцей. Резултателе, обцинуте пентру кристалул де КСl, конкордэ суфичиент ку дателе експериментале.

Рис. 1. Рентгеновский снимок точки $ZnP \cdot GaP$ Рис. 2. Микроструктура точки $ZnP \cdot GaP$ до травленияРис. 3. Микроструктура точки $ZnP \cdot GaP$ после травления

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. А. ГОРЮНОВА, В. И. СОКОЛОВА

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ InP—GaP

Наряду с исследованием новой группы полупроводниковых материалов — соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ — важно изучить характер взаимодействия этих веществ, для того чтобы установить области существования твердых растворов и возможности вариации электрических свойств. При исследованиях такого рода необходимо учитывать специфику ковалентной связи в полупроводниковых соединениях. Известно, что ковалентная связь накладывает свой отпечаток на взаимодействие полупроводниковых соединений, в большой степени затрудняя его. Соединения группы $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ обладают преимущественно ковалентным типом связи, поэтому большинство систем $A^{\text{III}}B^{\text{V}}—A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ при применении тех или иных методов гомогенизации дает твердые растворы с большим трудом (AlSb—InSb [1], AlSb—GaSb [2], GaSb—InSb [3] и т. д.). Только для двух систем удалось сразу после синтеза получить равновесные твердые растворы (InP—InAs , GaP—GaAs [4]).

Исходными компонентами для системы InP—GaP являются очень интересные вещества. Фосфид индия имеет значительную ширину запрещенной зоны ($\Delta E = 1,41 \text{ эВ}$) и высокую электронную подвижность [5] $4000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$). Фосфид галлия, обладая еще более высоким значением ширины запрещенной зоны ($\Delta E = 2,4 \text{ эВ}$), является перспективным материалом для люминесценции в видимой области спектра [7]. Сочетание этих двух материалов при разнице в ширине запрещенной зоны 1 эВ в области высоких значений ΔE представляет несомненный интерес.

Синтез образцов этой системы, как и всех систем с участием фосфора, представлял большие трудности. Для приготовления образцов использовались материалы чистотой $\approx 99,999\%$.

Исследовались три точки разреза InP—GaP : $3\text{InP} \cdot \text{GaP}$, $\text{InP} \cdot \text{GaP}$, $\text{InP} \cdot 3\text{GaP}$. Образцы синтезировались в эвакуированных кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания [6]. Для подавления диссоциации фосфида индия создавалось избыточное давление паров фосфора. Синтез проводился в силитовой печи при нагревании до 1200°C ($3\text{InP} \cdot \text{GaP}$), 1300° ($\text{InP} \cdot \text{GaP}$), 1400° ($\text{InP} \cdot 3\text{GaP}$) с последующим быстрым охлаждением. Образцы, как правило, получались очень плотные, компактные, мелкокристаллические.

При исследовании образцов применялся рентгеноструктурный анализ, микроструктурный анализ и метод измерения микротвердости.

Рентгеноструктурный анализ проводился в порошках на медном излучении с никелевым фильтром. Все три состава показали на дебаеграммах одну систему широких линий, соответствующую структуре

ZnS. Интенсивность штриховки линий увеличивалась в сторону вещества с большим параметром (рис. 1). Изучение дебаеграмм позволило установить наличие неравновесных твердых растворов по всем трем составам.

Микроструктурный анализ образцов до травления показал одну фазу с включением небольшого количества металлического индия в точках $3\text{InP} \cdot \text{GaP}$ и $\text{InP} \cdot \text{GaP}$. После травления царской водкой на основной фазе проявляется полиэдрическая структура (рис. 2 и 3).

Измерения микротвердости дают значительный разброс цифр, естественный для неравновесного твердого раствора.

Продолженные исследования позволяют установить, что в системе $\text{InP} - \text{GaP}$ существует ряд твердых растворов, получение которых в равновесном состоянии чрезвычайно затруднено.

Надо отметить, что описанная картина (широкие линии на дебаеграммах, разброс значений микротвердости и др.) несколько варьирует от опыта к опыту с изменением режима синтеза. Это дает уверенность в том, что при применении того или иного метода гомогенизации, учитывающего высокую степень диссоциации фосфидов, удастся получить гомогенные слитки, пригодные для электрических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов Б. В., Горюнова Н. А. Физика твердого тела, II, 284 (1960).
2. Бурдиян И. И., Горюнова Н. А. ДАН СССР, 120, 1031 (1958).
3. Иванов-Омский В. И., Коломнец Б. Т. ДАН СССР, 127, 135 (1959).
4. Folberth O. G., Zs. f. Naturforsch., 10a, 6 (1955).
5. Harman T. C., Genco J. I., Allred W. P., Goering H. L., J. of Electrochem. Soc., 105, 12 (1958).
6. Борщевский А. С., Третьяков Д. Н. Физика твердого тела, I, 1483 (1959).
7. Wolf G. A., Hebert R. A., Broder J. D. Halbleiter und Phosphore. 1958.

Н. А. ГОРЮНОВА, Г. К. АВЕРКЬЕВА, Ю. В. АЛЕКСЕЕВ

ЧЕТВЕРНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ НА ОСНОВЕ Cu_2GeSe_3

В настоящем сообщении кратко излагаются результаты опытов по синтезу гомогенных четверных сплавов, образованных из Cu_2GeSe_3 как по принципу изовалентного, так и гетеровалентного замещений. В изоэлектронном ряду германия из пяти наиболее возможных тройных соединений [1] в виде индивидуальных соединений существуют CuGaSe_2 и ZnGeAs_2 [2, 3], имеющие структуру халькопирита. Эти соединения изучены сравнительно хорошо.

Соединение CuGe_2As_3 , как показали наши предварительные опыты, в обычных условиях синтеза не образуется. Когда мы приступали к нашему исследованию, о соединении Cu_2GeSe_3 ничего не было известно, кроме сообщения о его существовании [4]. Недавно в сборнике рефератов Мюнхенской конференции были опубликованы данные Хана о структуре Cu_2GeSe_3 , которая так же, как и структура CuGaSe_2 и ZnGeAs_2 , относится к типу халькопирита. Почти ничего не известно и о соединении Cu_3AsSe_4 .

В качестве объекта мы выбрали одно из несомненно существующих, но не исследованных соединений — Cu_2GeSe_3 . На первом этапе работы выяснялась возможность изовалентного замещения германия в сплавах разреза $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$. Тройное соединение Cu_2SnSe_3 , по нашим данным, кристаллизуется в структуре цинковой обманки. Данные, полученные нами при исследовании исходных и промежуточных сплавов системы, приводятся в таблице¹.

Рентгеноструктурные данные, подтвержденные также результатами термического анализа и микроструктурного исследования, свидетельствуют об образовании в этой системе твердых растворов замещения со структурой ZnS в области концентраций от $2\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ до Cu_2SnSe_3 и со структурой халькопирита в области от Cu_2GeSe_3 до $2\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$.

На втором этапе работы исследовались возможность гетеровалентного замещения селена сурьмой при взаимодействии сплавов разреза $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuGe}_2\text{Sb}_3$, где по аналогии с предыдущей работой [1] мы надеялись обнаружить гомогенную четверную фазу со структурой цинковой обманки типа $\text{A}^1\text{B}^1\text{C}^1\text{D}^1\text{V}^1$.

¹ Рентгеновское исследование проведено А. А. Вайполинным.

Соединение	Структура	Параметр решетки* kX	Температура плавления— температура кристаллиза- ции, °C
Cu_2GeSe_3	Халькопирит	$a=5,58$ $c=10,96$	788**
$3Cu_2GeSe_3 \cdot Cu_2SnSe_3$	"	$a=5,60$ $c=11,08$	704—765
$2Cu_2GeSe_3 \cdot Cu_2SnSe_3$	ZnS	$a=5,60$	701—769
$Cu_2GeSe_3 \cdot Cu_2SnSe_3$	"	$a=5,61$	687—741
$Cu_2GeSe_3 \cdot 2Cu_2SnSe_3$	"	$a=5,63$	695—744
$Cu_2GeSe_3 \cdot 3Cu_2SnSe_3$	"	$a=5,65$	704—745
Cu_2SnSe_3	"	$a=5,70$	709

* С точностью до $\pm 0,01$.

** Кривые нагревания данного сплава имеют небольшой дополнительный эффект неизвестного происхождения, отсутствующий на кривой охлаждения.

Опыты показали, что и в этой системе, несомненно, существует подобная фаза. Период идентичности сплава состава, вероятно близкого к формуле $Cu_7Ge_5Sb_3Se_9$, равен $a=5,56 kX$. На дебаеграмме отсутствуют какие-либо посторонние линии. Границы гомогенности фазы и ее состав еще не определены с достаточной точностью. Однако важно отметить факт образования фаз со структурой цинковой обманки в четверной системе, где ни одно из исходных тройных соединений не кристаллизуется в столь простой структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюнова Н. А. Изв. Молд. фил. АН СССР, № 3 (69), 1960.
2. Folberth O. G., Pfister H. Halbleiter und Phosphore, 1958.
3. Hahn H. Материалы полупроводниковой конференции в Мюнхене 1959 г.
4. Goodman C. H. L., J. of Phys. a. Chem. of Solids, 6, 305 (1958).

Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, К. Ф. БЕЛЯЕВА

К СТРОЕНИЮ ЗЕЛЕННЫХ ДВУЯДЕРНЫХ АММИНОВ КОБАЛЬТА, СОДЕРЖАЩИХ O_2 -ГРУППУ

В настоящем сообщении приводятся гониометрические данные, сведения об элементарных ячейках и пространственных группах двух амминов кобальта: $[Co_2O_2(NH_3)_{10}] (SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и $[Co_2O_2(NH_3)_{10}](NO_3)_6$ — для выяснения строения катиона $[Co_2O_2(NH_3)_{10}]^{5+}$.

а) Исследование $[Co_2O_2(NH_3)_{10}] (SO_4)_2 \cdot 3H_2O$;

Комплексный сульфат синтезирован в лаборатории неорганической химии Института химии Молдавского филиала АН СССР методом

К. Глея и К. Рема [1]. Он почти не чувствителен к пребыванию на воздухе, не распадается под действием рентгеновых лучей, представляет собой полые внутри, в большинстве своем сильно вытянутые зеленые кристаллы длиной 3—4 мм, сечением порядка $0,5 \text{ мм}^2$ (рис. 1). Ось второго порядка совпадает с направлением вытянутости. Грани дают удовлетворительные отражения. Гониометрическими измерениями ряда кристаллов установлен призматический вид симметрии моноклинной сингонии (L_2PC).

Наблюдаются простые формы: пинакоиды $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{102\}$, $n\{0\bar{1}2\}$, $p\{101\}$ и ромбические призмы $e\{111\}$, $d\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $r\{110\}$, $k\{011\}$. Методом качания были определены параметры элементарной ячейки: $a = 13,40 \pm 0,08 \text{ \AA}$; $b = 9,97 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $c = 17,80 \pm 0,07 \text{ \AA}$; $\beta = 101^\circ \pm 10'$. Отношения, определенные рентгенографически ($a:b:c = 1,345:1:1,786$) и гониометрически ($a:b:c = 1,315:1:1,785$), в пределах ошибок измерений совпадают. При выбранной установке ячейка примитивна, что подтверждается рентгенограммами качания вокруг диагоналей ячейки и отсутствием ограничений для рефлексов с индексами типа hkl на дифрактограммах ($h0l$, $h2l$, $hk0$, $hk2$) и вайсенбергограмме ($h0l$). Лауэвский класс симметрии $2/m = C_{2h}$. Плотность, определенная пикнометрически, равна $1,89 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (при 18°C), откуда число формульных единиц n в элементарной ячейке равно 4. Плотность, определенная рентгенографически, равна $1,85 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Пространственная группа $C_{2h}^5 = P2_1/c$ определена на основе установленного по рентгенгониометрическим снимкам закона погасаний: среди рефлексов с индексами типа hkl систематических погасаний нет; с индексами $h0l$ присутствуют лишь те, для которых $l = 2n$, а с индексами $0k0$ — лишь те, для которых $k = 2n$.

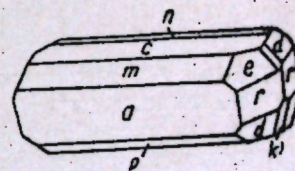


Рис. 1. Внешний вид кристалла $[Co_2O_2(NH_3)_{10}] (SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

б) Исследование $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_5$.

Комплексный нитрат синтезирован в лаборатории неорганической химии Института химии Молдавского филиала АН СССР по методу С. М. Йёргенсена [2].

Он представляет собой игольчатые, хрупкие, полые внутри, зеленые кристаллы сечением порядка $0,2 \text{ мм}^2$. Внешний вид их показан на рис. 2.

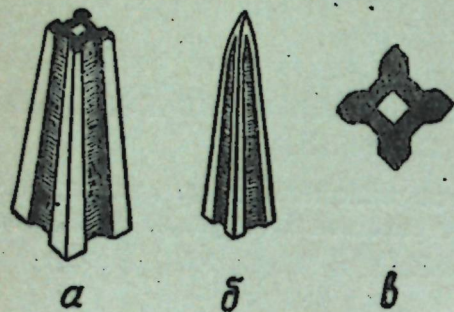


Рис. 2. Внешний вид кристалла $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_5$:

а — поперечный срез кристалла; б — головка кристалла; в — сечение, перпендикулярное оси четвертого порядка

Ось четвертого порядка совпадает с направлением вытянутости. Специфика граней кристаллов затрудняет гониометрические измерения, но все же последние позволяют сделать заключение о принадлежности комплексного нитрата к тетрагональной сингонии, что подтверждается лауэграммами и рентгеногониометрическими снимками. Лауэвский класс симметрии $4/m\bar{m}m = D_{4h}^8$. Методом качания определены параметры элементарной ячейки: $a = b = 12,00 \pm 0,06 \text{ \AA}$; $c = 8,10 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Примитивность ячейки в такой установке проверена по рентгенограммам качания около ее диагоналей и подтверждается отсутствием зако-

на погасаний для рефлексов с индексами типа hkl на кфорограммах. Плотность, определенная пикнометрически, равна $1,79 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (при 23°C), откуда число формульных единиц в элементарной ячейке равно 2. Рентгеновская плотность равна $1,80 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

На рентгеногониометре типа КФОР получены развертки нулевой, первой и второй слоевых линий ($hk0$, $hk1$, $hk2$) на $\text{MoK}\alpha$ -излучении. После индирования кфорограмм установлен следующий закон погасаний: среди рефлексов с индексами типа hkl , $hk0$ и hhl возможны любые; с индексами типа $0kl$ лишь те, для которых $k + l = 2n$. Этот закон говорит о принадлежности комплексного нитрата к одной из трех пространственных групп:

$$D_{4h}^{14} = P4/m\bar{m}m; D_{2d}^8 = P\bar{4}n2; C_{4v}^1 = P4nm.$$

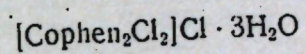
Авторы выражают благодарность профессору А. В. Аблову за любезно предоставленные кристаллы и постоянный интерес к проводимым исследованиям.

ЛИТЕРАТУРА

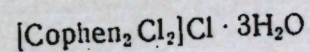
1. Gleu K., Rehm K., Z. anorg. u. allg. Chem., 237, 79 (1938).
2. Jørgensen S. M., Z. anorg. Chem., 5, 185 (1894).

Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, А. Ю. КОН

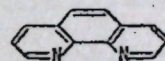
ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ГРУППА



Кристаллы дихлородифенантролинкобальтихлорида



где phen обозначает молекулу 1,10-фенантролина



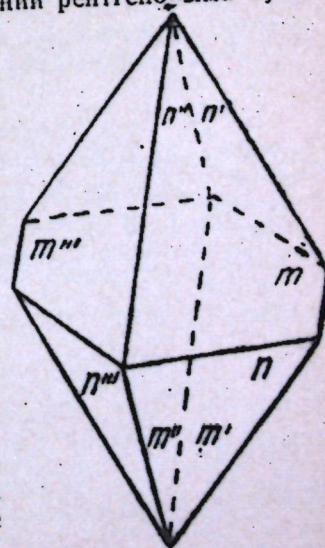
были получены в лаборатории неорганической химии Института химии Молдавского филиала АН СССР по методике А. В. Аблова [1].

Кристаллы напоминают несколько деформированные октаэдры (см. рисунок), однако встречаются кристаллы и в виде иголок, вытянутых вдоль одной из зон. Кристаллы $[\text{Cophen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ фиолетового цвета с сероватым оттенком, в большинстве случаев хорошо образованы и дают удовлетворительные отражения. Соединение устойчиво на воздухе и при длительном облучении рентгеновыми лучами не разлагается.

Результаты гониометрических исследований 15 образцов указывают на принадлежность кристаллов к призматическому виду моноклинной сингонии L_2PS . Простые формы: две ромбические призмы $m(110)$ и $n(\bar{1}11)$. Отношение осевых единиц $a : b : c = 1,14 : 1 : 0,89$.

Исследование кристалла методом Лауэ подтверждает принадлежность образца к лауэвскому классу $2/m$.

При выборке кристаллографических направлений за Y была принята ось второго порядка, Z — ось зоны m , X — диагональ параллелограмма, построенного на осях зон m и n . Направлениям X и Z соответствуют на сетке обратной решетки (при вращении кристалла вокруг оси b) наиболее характерные узловые прямые. По рентгенограммам качания, сня-



тым в камере типа РКОН на неотфильтрованном кобальтовом излучении, определялись параметры элементарной ячейки, которые имеют следующие значения:

$$a = 15,41 \pm 0,08 \text{ \AA}; b = 13,52 \pm 0,04 \text{ \AA}; c = 12,29 \pm 0,06 \text{ \AA}; \beta = 99^\circ 10' \pm 20'$$

Вывод основных направлений на ось колебаний проводился, как указано в [2]. Расчет рентгенограмм колебаний проводился по формуле [3].

$$T = n\lambda \sqrt{1 + \left(\frac{Dk}{2y_n}\right)^2}$$

Отношение осевых единиц $a:b:c = 1,14:1:0,91$, близкое к значениям, полученным из гониометрических данных.

Плотность вещества определялась в толуоле пикнометрическим методом и равна $1,57 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, что дает $4,07 \approx 4$ формульные единицы в ячейке. Рентгенографически вычисленная плотность равна $1,54 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

На рентгенгонометре типа КФОР были получены развертки нулевых и первых слоевых линий вскруг осей b и c . На кфорограммах существуют отражения, подчиняющиеся следующим закономерностям:

а) среди отражений типа hkl существуют только те, для которых $h+k=2n$. Это указывает на центрировку ячейки по грани C , что подтверждается и рентгенограммами качаний вокруг плоскостных диагоналей;

б) среди отражений типа $h0l$ — только те, для которых $l=2n$ и $h=2n$ — условие существования плоскости скользящего отражения (010) ;

в) среди отражений типа $0k0$ — только те, для которых $k=2n$. Закономерности погасаний отражений, наблюдаемых на кфорограммах, и наличие центра симметрии, найденного гониометрическими измерениями, позволяют отнести кристалл к пространственным группам $C_{2h}^3 = C/c$ и $C_s^4 = C_c$, из которых первая более вероятна.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. А. В. Аблову за любезно предоставленные кристаллы и постоянный интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аблов А. В. Ж. неорган. хим. (в печати).
2. Уманский М. М. и Квитка С. С. Изв. АН СССР, серия физ., XV, № 2. (1951).
3. Бокль Г. В. и Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Изд-во МГУ, 1951.

С. И. РАДАУЦАН, О. П. ДЕРИД

О СЕЛЕНО-ТЕЛЛУРИДАХ ИНДИЯ

Взаимодействие атомов селена и теллура с образованием твердого раствора в широком интервале концентраций возможно как при сплавлении самих элементов [1, 2], так и бинарных соединений, например $\text{ZnSe} - \text{ZnTe}$, $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Te}_3$ [3, 4].

Как ранее было показано, низкосимметричное соединение In_2Se_3 образует с арсенидом индия, кристаллизующимся в структуре цинковой обманки, принудительные твердые растворы замещения в широком интервале концентраций [5].

Нами была исследована возможность получения твердых растворов на основе соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ селенида и теллурида индия, обладающих различными кристаллическими решетками. Было изучено пять составов разреза $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ тройной системы $\text{In} - \text{Se} - \text{Te}$, включая исходные бинарные соединения (см. таблицу).

Синтез образцов проводился в эвакуированных кварцевых ампулах с постепенным нагревом в течение 6—8 часов до температуры 950°C и последующим медленным охлаждением. Исследования сплавов проводились рентгеноструктурным и микроструктурным методами, микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3.

Рентгеноструктурное исследование показало, что сплав состава $3\text{In}_2\text{Te}_3 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$, так же как и соединение In_2Te_3 , обладает структурой цинковой обманки с меньшим параметром решетки, равным $6,05 \text{ \AA}$. Сплавы с большей концентрацией селена, так же как и селенид индия, обладают низкосимметричной структурой. При микроструктурных исследованиях на шлифах наблюдалась одна фаза.

Состав	Молек. соотношение бинарн. компонентов, %		Структура	Период идентичн. \AA	Микротвердость кг/мм^2
	In_2Te_3	In_2Se_3			
In_2Te_3	100	—	ZnS	6,16	160
$3\text{In}_2\text{Te}_3 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$	75	25	.	6,05	180
$\text{In}_2\text{Te}_3 \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$	50	50	Низкосимметр.	—	230
$\text{In}_2\text{Te}_3 \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$	25	75	.	—	170
In_2Se_3	—	100	.	—	~40

Измерения микротвердости показали, что для каждого из исследованных сплавов значения твердости мало отличаются по всей поверхности шлифа. У промежуточных сплавов по сравнению с исходными соединениями заметно некоторое увеличение микротвердости, что наблюдалось и в других системах при образовании твердых растворов замещения [5, 6].

На основании полученных результатов можно заключить, что в разрезе In_2Te_3 — In_2Se_3 в интервале концентраций не менее 25% в сторону теллурида индия образуются твердые растворы со структурой цинковой обманки. Вполне возможно, что при увеличении концентрации селена в сплавах происходит образование твердых растворов с низкосимметричной структурой, характерной для селенида индия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хансен М. Структуры бинарных сплавов, т. II. Металлургиздат, 1941.
2. Crison E. J. Chem. Phys., 19, 1109 (1951):
3. Lagach S., Schrader R. E., Stocker C. F., Phys., Rev., 108, 587 (1957).
4. Григорьева В. С. Твердые растворы замещения некоторых полупроводниковых соединений со структурой ZnS . Канд. дисс., 1959.
5. Горюнова Н. А., Радауцан С. И. ЖТФ, 28, 1917 (1958).
6. Горюнова Н. А., Радауцан С. И., ДАН СССР, 21, 847 (1958).

С. И. РАДАУЦАН, И. А. МАДАН, И. П. МОЛОДЯН, Р. А. ИВАНОВА

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ InP — In_2Se_3

Исследования ряда авторов [1] показали, что фосфид индия по своим полупроводниковым свойствам представляет большой интерес для практических целей. Однако трудности в технологии изготовления этого соединения, вызванные большой упругостью паров фосфора при высокой температуре, привели к тому, что промышленное применение первоначально нашел не фосфид индия, а твердые растворы на его основе. Так, арсено-фосфиды индия, подробно исследованные Фольбертом [2], послужили исходным материалом для изготовления датчиков э. д. с. Холла. В настоящее время изучается возможность получения новых сложных фосфидов при взаимодействии InP с соединениями, близкими ему по типу связи [3].

Нами было проведено исследование разреза InP — In_2Se_3 тройной системы индий — фосфор — селен. Как известно, соединение In_2Se_3 , хотя и обладает низкосимметричной структурой, все же взаимодействует с соединениями типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ со структурой цинковой обманки, образуя твердые растворы в широком интервале концентраций [4].

Исследовалось семь сплавов названного разреза. В качестве исходных элементов были взяты индий, селен и фосфор, содержащие не менее 99,98% чистого вещества. Образцы синтезировались с применением вибрационного перемешивания по методике, близкой к используемой при синтезе фосфида индия [5, 6]. Полученные сплавы изучались при помощи рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, а также измерялась их микротвердость на приборе ПМТ-3.

В таблице сведены основные результаты исследований.

Судя по структуре сплавов, составы, более близкие к фосфиду индия (включая $\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$), обладают решеткой цинковой обманки. Состав $9\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ — однофазный, сплавы же с большей концентрацией селена от $4\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ до $\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ являются двухфазными, при этом обе фазы кристаллизуются в структуре ZnS . На дебаеграмме состава $\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ помимо линий, характерных для решетки цинковой обманки, различаются очень слабые добавочные линии.

Уменьшение параметра решетки с увеличением процентного содержания селенида индия в сплаве свидетельствует о том, что у этих составов образуются твердые растворы. Наличие двух однотипных решеток у некоторых сплавов говорит о недостаточной гомогенизации растворов указанного разреза.

Сплав состава $\text{InP} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$ при данных условиях синтеза кристаллизуется в низкосимметричной структуре.

Некоторые физико-химические свойства сплавов системы $\text{InP}-\text{In}_2\text{Se}_3$

№ состава	Состав	Молек. соотно- шение бинари. компонентов		Количество фаз	Содержание фазы, %	Структура	Постоянная решетки, Å	Микротвер- дость, кг/мм ²
		InP	In_2Se_3					
1	InP	100	—	одна	100	ZnS	5,87	410—435
2	$9\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$	90	10	.	100	.	5,86	490
3	$4\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$	80	20	две	50	.	5,86	595
					50	.	5,77	300
4	$3\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$	75	25		40	.	5,85	580
					60	.	5,76	300
5	$\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$	50	50		10	.	5,81	440
					90	.	5,75	230
6	$\text{InP} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$	25	75		50	Низко- сим.	—	235
					50	.	—	30
7	In_2Se_3	—	100	одна	100	.	—	30—40

Данные исследований микроструктуры и измерения микротвердости хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. Микротвердость сплавов увеличивается с концентрацией In_2Se_3 в InP до составов $4\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ и $3\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$, после чего уменьшается в сторону $\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$. Аналогичная зависимость наблюдалась ранее и у арсено-селенидов индия [4]. Вторая фаза, наблюдающаяся у составов 3, 4, 5 (см. таблицу), обладает микротвердостью, изменяющейся в пределах 300—230, и ее процентное содержание увеличивается к составу $\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$. Сплав состава $\text{InP} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$ характеризуется резко отличающимися значениями микротвердости для отдельных фаз, из которых одно близко к значению микротвердости соединения In_2Se_3 [4]. На рис. 1 и 2 показаны микроструктуры состава $9\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ до и после травления (травитель $3\text{HCl} + \text{HNO}_3$, продолжительность травления 2—3 сек). В результате травления становятся отчетливо заметными границы зерен и двойники.

Можно отметить, что полученные результаты хорошо подтверждают данные Н. А. Горюновой и В. И. Соколовой [3]. В дальнейшем нам ка-

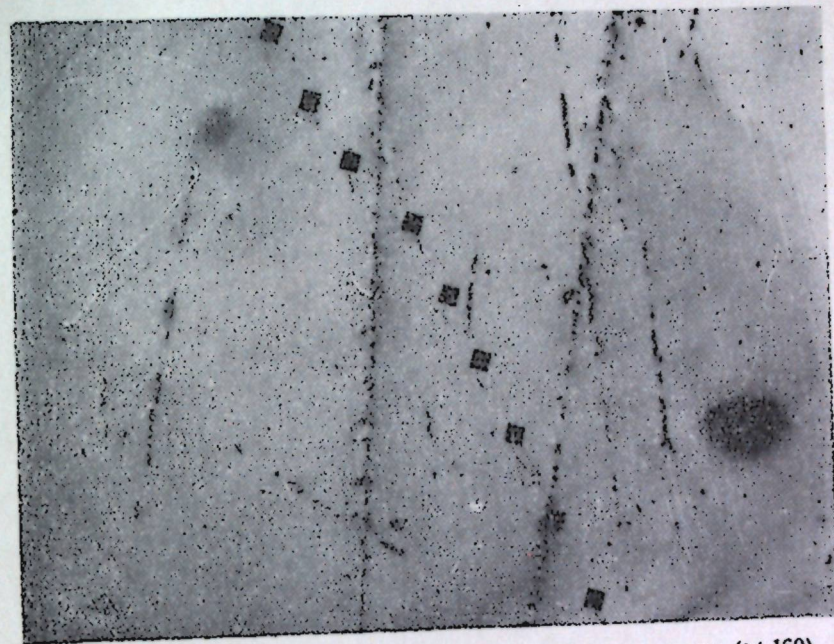


Рис. 1. Микроструктура сплава $9\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ до травления ($\times 160$)



Рис. 2. Микроструктура сплава $9\text{InP} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$ после травления царской водкой в течение 2—3 сек ($\times 160$)

жется чрезвычайно важным выбор наиболее эффективных методов гомогенизации неравновесных твердых растворов исследуемой системы, а также подробное изучение полупроводниковых свойств этих материалов на однородных образцах, в особенности составов, близких к фосфиду индия.

В заключение авторы искренне благодарят доктора химических наук Н. А. Горюнову за предложенную тему и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Welker H., Weiss H. *Solid State Physik*, 3, 1 (1956).
2. Folberth O. G. *Zs. f. Naturforsch.*, 10a, 502 (1955).
3. Горюнова Н. А., Соколова В. И. *Изв. Молд. фил. АН СССР*, № 3 (69), 1960.
4. Горюнова Н. А., Радауцан С. И. *ЖТФ*, 28, 1917 (1958).
5. Борщевский А. С., Третьяков Д. Н., *Физика твердого тела*, 1, 1483 (1959).
6. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н., Соколова В. И. *ЖТФ*, 28, 1672 (1958).

СОДЕРЖАНИЕ

Г. А. Кноссе, Т. И. Малиновский, С. И. Радауцан. Рентгено-структурное исследование сплавов системы In—Sb—Te	3
Т. И. Малиновский, В. И. Дедю. Рентгенографическое исследование хлоробисдиметилглиноксиматоамминкобальта	11
Т. И. Малиновский, А. Ю. Кон. Кристаллическая структура дихлородипаратолуидин цинка	15
Н. А. Горюнова. Некоторые вопросы образования полупроводниковых химических соединений с тетраэдрическим расположением атомов в структуре	21
Н. А. Горюнова, В. И. Соколова. О сложных фосфидах	31
С. И. Радауцан, И. П. Молодян. Гомогенизация сплавов разреза InSb—In ₂ Te ₃ тройной системы индий—сурьма—теллур	37
С. И. Радауцан. Исследование некоторых электрических свойств соединений In ₂ Se ₃ и In ₂ Te ₃	49
А. Е. Маринчук, Ю. Е. Перлин. К теории примесной термолюминесценции в кристаллах	57
А. Е. Маринчук, Ю. Е. Перлин. Спектральное распределение примесной термолюминесценции	71
В. А. Коварский. Адиабатический учет слабых фононно-электронных взаимодействий в теории тепловых переходов	79
В. А. Коварский. Влияние неупругого рассеяния электронов на F-центрах на величину квантового выхода внешнего фотоэффекта из окрашенных кристаллов	87
М. Е. Палистрант. К вопросу об инфракрасной люминесценции R ₁ -центра	91

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. А. Горюнова, В. И. Соколова. Твердые растворы в системе InP—GaP	97
Н. А. Горюнова, Г. К. Аверкнева, Ю. В. Алексеев. Четверные гомогенные фазы со структурой цинковой обманки на основе Cu ₂ GeSe ₂	99
Т. И. Малиновский, К. Ф. Беяева. К строению зеленых двухядерных амминов кобальта, содержащих O ₂ -группу	101
Т. И. Малиновский, А. Ю. Кон. Элементарная ячейка и пространственная группа [Co(NH ₂) ₂ Cl ₂]Cl·3H ₂ O	103
С. И. Радауцан, О. П. Дерид. О селено-теллуридах индия	105
С. И. Радауцан, И. А. Мадан, И. П. Молодян, Р. А. Иванова. Образование твердых растворов в системе InP—In ₂ Se ₃	107

ИЗВЕСТИЯ

Молдавского филиала Академии наук СССР

№ 3 (69)

Редактор А. А. Харитонина

Технический редактор М. Ф. Мандельбаум

Корректор Е. Ф. Посаженикова

Сдано в набор 31/V 1960 г. Подписано к печати 4/III 1961 г.
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Печ. л. 9,59+7 вкл. Уч.-изд. л. 7,97+7 вкл.
Тираж 500 экз. АБ05162. Заказ № 495. Цена 45 коп.
Издательство «Штиинца» Молдавского филиала Академии наук СССР
Кишинев, проспект Ленина, 1.

2-я государственная типография, Кишинев, Советская, 8.