

**АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD.28.02.2018.FM.60.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

БОБОХУЖАЕВ КУДРАТ УМАРОВИЧ

**КРИСТАЛЛ ВА ШИШАСИМОН ХАЛЬКОГЕН
ЯРИМЎТКАЗГИЧЛАРДАГИ Sn МАРКАЗЛАРИНИ ЎЗARO ЭЛЕКТРОН
АЛМАШИНУВИНИНГ МЕССБАУЭР ТАДҚИҚИ**

01.04.10 – Яримўтказгичлар физикаси

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата докторской диссертации

Content of the abstract of doctoral dissertation

Бобохужаев Кудрат Умарович

Кристалл ва шишасимон халькоген яримўтказгичлардаги Sn
марказларини ўзаро электрон алмашинувининг мессбауэр тадқиқи .. 3

Бобохужаев Кудрат Умарович

Мессбауэровское исследование электронного обмена между центрами
олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупро-
водниках 21

Bobokhujaev Kudrat Umarovich

Messbauer study electron exchange between impirute centries Sn in
cristalled and glassed chalcogenide semiconductors 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 43

**АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD.28.02.2018.FM.60.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

БОБОХУЖАЕВ КУДРАТ УМАРОВИЧ

**КРИСТАЛЛ ВА ШИШАСИМОН ХАЛЬКОГЕН
ЯРИМЎТКАЗГИЧЛАРДАГИ Sn МАРКАЗЛАРИНИ ЎЗARO ЭЛЕКТРОН
АЛМАШИНУВИНИНГ МЕССБАУЭР ТАДҚИҚИ**

01.04.10 – Яримўтказгичлар физикаси

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.PhD/FM32 рақами билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (www.adu.uz) ҳамда «ZiyoNet» Ахборот-таълим порталига (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	Зайнабидинов Сирожидин физика-математика фанлари доктори, академик
Расмий оппонентлар:	Тураев Эргаш Юлдашевич физика-математика фанлари доктори, профессор Дадамирзаев Муҳаммаджон Ғуломқодирович физика-математика фанлари доктори
Етакчи ташкилот:	Фарғона политехника институти

Диссертация ҳимояси Андижон давлат университети ҳузуридаги PhD.28.02.2018.FM.60.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2018 йил «__» _____ соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 170100, Андижон шаҳри, Университет кўчаси, 129-уй. Тел./факс: 0(374) 223-88-30; e-mail: agsu_info@edu.uz, Андижон давлат университети мажлислар зали)

Диссертация билан Андижон давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 170100, Андижон шаҳри, Университет кўчаси, 129-уй. Тел./факс: 0(374) 223-88-30.

Диссертация автореферати 2018 йил «__» _____ да тарқатилди.
(2018 йил «__» _____ даги ____ рақамли реестр баённомаси.)

Р. Алиев

Илмий даража берувчи Илмий кенгаш раиси
ўринбосари, т.ф.д., профессор

А.О. Курбанов

Илмий даража берувчи Илмий кенгаш
илмий котиби, ф.-м.ф.н.

И.А.Каримов

Илмий даража берувчи Илмий кенгаш
ҳузуридаги илмий семинар раиси, ф.-м.ф.д.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳон миқёсида ҳозирги вақтда яримўтказгичли материаллар асосида турли қурилмалар яратиш ва ушбу материалларга зарар келтирмаган ҳолда уларнинг миқдорий таркибини интенсив аниқлаш бўйича жадал илмий текшириш ишлари олиб борилмоқда. Ушбу аспектда кристалл ва шишасимон яримўтказгичларда қалай марказлари ўртасидаги электрон алмашинувнинг Мессбауэр тадқиқи асосий масалалардан ҳисобланади.

Ҳозирги вақтда халькогенидли шишасимон яримўтказгичларда юз берувчи физик жараёнларни чуқур ўрганиш, жумладан, қуйидаги йўналишлардаги илмий изланишларни амалга ошириш муҳим вазифалардан ҳисобланади: қалай билан легирланган $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_z$, $(GeSe)_x$, $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ намуналар олиш технологиясини ишлаб чиқиш; кристалл ва шишасимон халькогенидли яримўтказгичларнинг миқдорий таркибини материалга зарар келтирмаган ҳолда рентгенофлуоресцент анализ ёрдамида аниқлаш ва ушбу усулни такомиллаштириш; кўрғошин халькогенидидаги қалай киришмасининг икки электронли марказларини микроскопик параметрларини аниқлаш.

Мамлакатимизда илм-фан соҳасидаги устувор йўналишларда, жумладан, «Қайта тикланувчи энергия манбаларидан фойдаланишни ривожлантириш»да халькогенидли шишасимон яримўтказгичларни ўрганиш бўйича муҳим натижалар олинди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясига кўра, илмий тадқиқот ва инновацион фаолиятни ривожлантириш, илмий ва инновация ютуқларини амалиётга жорий этишнинг самарали механизмларини яратиш масалаларига, жумладан, халькогенидли шишасимон яримўтказгичлар асосида оптик электрониканинг амалий эҳтиёжларига мос келувчи янги материаллар олиш ва улардаги физик жараёнларни тадқиқ қилишга алоҳида эътибор қаратилди.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон саноатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисида»ги Қарори, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4997-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегиясини келгусида амалга ошириш чора тадбирлари тўғрисида»ги Фармони ва 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сон «Фанлар академияси фаолияти, илмий тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар тараққиётининг «III. Қайта тикланувчи энергия манбаларидан фойдаланишни ривожлантириш» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Кейинги йилларда ҳам халькогенидли шишасимон яримўтказгичлар, айниқса, қалай билан легирланган кўрғошин халькогени жуда кўп тадқиқотлар предмети бўлиб келмоқда.

Л.В. Прокофьев ва унинг ходимлари натрий билан легирланган $Pb_{1-x}Sn_xS$ ва $Pb_{1-x}Sn_xSe$ асосидаги қаттиқ қоришмаларда ток ташувчилар концентрациясининг қалай миқдорига боғлиқлигини ва ковакларнинг кинетик хоссалари ўзгаришини аниқладилар. Кўрғошин ва теллур халькогенидида С.А.Немов ва Ю.И.Равич таллий киришмаси, А.И.Арташкин ва бошқалар ваннадий киришмаси, В.М.Мастеров ва Ф.С.Насреддинов қалай киришмаси хоссасини ўрганишди.

Аммо ҳозиргача бажарилган назарий ва экспериментал тадқиқотларнинг кўплигига қарамадан, халькогенид шишасимон яримўтказгичларда киришма атомларни аномаль хоссаси билан боғлиқ муаммолар тўлалигича ечимини топгани йўқ. Бунинг асосий сабаби яримўтказгичларда киришма атомларнинг зарядли ҳолатларини, уларнинг матрицадаги ўрни, атрофидаги симметрияни аниқловчи тўғридан тўғри методикаларнинг камлиги бўлса, уларни шишасимон халькоген яримўтказгичларга қўллаш имконининг чегараланганлигидир.

A.J.F.Boyle¹, C.Hohenemser² ва R.M.Housley³ ўз илмий тадқиқотларида Мессбауэр спектроскопиясидан атомларнинг зарядли ҳолатларини яъни валентлигини аниқлашда фойдаланишди.

Бугунги кунда Санкт-Петербург (Россия) олимларидан академик Г.А.Бордовский ва профессор П.П.Серегин раҳбарлигида халькогенидли яримўтказгичларда киришма атомларини зарядли ҳолатларини Мессбауэр спектроскопияси усулида аниқлаш бўйича тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Аммо ҳозиргача бажарилган илмий тадқиқот ишларида қалайнинг битта намунадаги ҳароратга боғлиқ ҳолдаги ноодатий ҳолатлари, Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} (нейтрал ва икки қарра ионлашган U^- –марказлар) зарядли ҳолатлари ўртасидаги электрон алмашинув, кенг ҳарорат интервалида халькогенли шишасимон яримўтказгичларда оралик Sn_6^{3+} зарядли ҳолатнинг мавжуд эмаслиги етарли ёритилмаган.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация иши Ўзбекистон Миллий университети ва А.И.Герцен номидаги Россия давлат педагогика университетини (Санкт Петербург, Россия) илмий тадқиқот ишлари режасининг «Шишасимон халькоген яримўтказгичларда манфий корреляцион энергияли икки электронли марказларнинг идентификацияси» (2011-2014 йй) №01201058815 ва «Нано-структураларда ва структуравий – тартибсиз ярим ўтказгичларда икки электронли нуктавий

¹ A.J.F.Boyle e.a. Proc.Phys.Soc. 1961. v77. P.129

² C.Hohenemser Phys.Rev.1965.v139A. p.185.

³ R.M.Housley e.a. Phys.Rev.1965.v138A. p.753.

нуқсонларнинг электр ва оптик активлиги табиатини тадқиқ қилиш» (2012-2015 йй) №01201255226 лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади кристалл ва халькогенидли шишасимон ярим-ўтказгичларда қалайнинг зарядли марказлари ўртасидаги электрон алмашинуви табиатини Мессбауэр спектроскопияси усулида аниқлашдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

тадқиқот учун $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ва $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ намуналарни олиш ва уларнинг миқдорий таркибини РФА усулида аниқлаш; халькогенидли шишасимон ярим-ўтказгичларнинг мессбауэр спектрини ўрганиш;

$As_{1-x}S$, $As_{1-x}Se$ ва $Ge_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}Se_x$ намуналарга киритилган қалай ҳосил қилган U^- – нуқсонлар ўртасидаги электрон алмашинув эҳтимоллигини оналик ядроси ^{119m}Sn ва ^{119}Sb бўлган ^{119m}Sn изомеридаги эмиссион мессбауэр спектроскопияси усулида аниқлаш;

$Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ва $PbSe$ намуналаридаги қалай ҳосил қилган U^- – нуқсонлар ўртасидаги электрон алмашинув механизмини ва фаоллашиш энергиясини эмиссион мессбауэр спектроскопияси ёрдамида аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ва $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ намуналардан иборат халькогенидли шишасимон ярим-ўтказгичлардан иборат.

Тадқиқотнинг предмети кристалл ва шишасимон халькогенидли ярим-ўтказгичларда қалай марказлари ўртасидаги электронлар алмашинуви жараёни ҳамда эмиссион мессбауэр спектроскопияси ва рентгенофлуоресцент спектрлари анализидан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. РФА, ЭМС ва АМС спектрларидан фойдаланиб намуналар таркиби, улардаги U^- –нуқсонлар ҳолатини аниқлаш усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор $As_{1-x}Se$, $Ge_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x-y}As_xSe_x$, $(As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y})$ шишасимон қотишмалар ва $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ қаттиқ аралашмалар олинган ва уларнинг таркиби x , y , ва z параметрлар бўйича икки хил рентген флуоресцент усулида 0,1 мм чуқурликдан (секинлашган рентген нурлари билан) 0,1 мкм чуқурликкача (электронлар нурлар дастаси билан) аниқланган;

$(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ қотишмалар ва $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ ($A = Na, Tl$, $x = 0.01 \div 0.02$ ва 0.005) қаттиқ қотишмалар асосидаги айниган ва айнамаган кристалл халькогенидли кўрғошин ва шишасимон қотишмаларда қалай ҳосил қилган донорли U^- – нуқсонларда Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} зарядли ҳолатлар ўртасидаги электрон алмашинув $80 \div 900$ К ҳарорат оралиғида содир бўлиши аниқланган;

ҳарорат ортиши билан мессбауэр спетридаги Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} ҳолатларга мос келувчи чизиқларнинг яқинлашиши натижасида Sn_6^{3+} ҳолатга мос келувчи чизиқнинг ҳосил бўлмаслиги электрон алмашинув икки зарядли ҳолатлар ўртасида бир пайтда икки электроннинг кўчиши билан содир бўлиши кўрсатилган;

қалай ҳосил қилган донорли U^- – марказ типдаги зарядли ҳолатлар Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} ўртасидаги зарядлар алмашинуви модели доирасида $Pb_{1-x}Sn_xS_{1-z}Se_z$ қаттиқ қоришмани мессбауэр спектридаги Sn нинг марказий силжиши қоришма таркибига боғлиқлиги аниқланган;

шишасимон Ge_2S_3 , Ge_3Se_3 ва As_2S_3 , As_2Se_3 қотишмаларда қалайнинг амфотер U^- – нуқсонлардаги бир марта ионлашган Sn_6^{4+} донор марказ ва бир марта ионлашган Sn_3^{2+} акцептор марказлари ўртасида 480 К ҳароратгача электрон алмашинув содир бўлмаганлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

халькогенидли шишасимон яримўтказгичлар таркибининг намуна қалинлигига боғлиқ ҳолда секинлашган рентген нурлари ҳамда моноэнергетик электрон ёрдамида кўзғатилган флуоресценцияни рентгенофлуоресценцион анализ усулида аниқлашдан керакли таркибдаги ва электро-оптик хоссадаги яримўтказгичлар олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларнинг ишончлилиги ЭМС, АМС, ФЭС ва РФА каби замонавий тадқиқот усулларида фойдаланилганлиги, олинган натижаларнинг компьютерда қайта ишланганлиги, ўлчаш натижаларининг қайтарилувчанлиги, тадқиқот натижаларининг талқини халькогенидли шишасимон яримўтказгичлардаги киришма ҳолатларига замонавий ёндашилганлиги билан таъминланган.

Тадқиқот натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқотнинг илмий аҳамияти PbS ва $PbSe$ намуналардаги донор U^- – нуқсонлар ҳисобланиб, Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} зарядли ҳолатлар ўртасидаги электрон алмашинувининг аниқланиши яримўтказгичларда U^- – нуқсонлар назариясини ривожлантиради ва бундай намуналарнинг электро-оптик хоссаларини U^- – нуқсон модели асосида тушунтириш имконини беради.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти олинган натижалар асосида легирланган халькогенидли шишасимон яримўтказгичларнинг ток ташувчилар назариясини ишлаб чиқишда, шунингдек, керакли комплекс хоссали материаллар олиш технологиясини яратишда қўллаш мумкин.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Кристалл ва халькогенидли шишасимон яримўтказгичлардаги қалай ҳосил қилган зарядли ҳолатлар ўртасидаги электрон алмашинувини мессбауэр спектроскопияси усулидаги тадқиқотлари асосида:

зарядли ҳолатлар ўртасидаги электрон алмашилиши ва фаоллашилиши энергияси механизми «Тартибсиз яримўтказгичларнинг электрон системасида фазовий алмашилишларни тадқиқ қилиш (шишасимон материаллар, аморф юпка пардалар, наноструктуралар, кристаллар сирти)» илмий лойиҳада бир вақтда икки электронни кўчиши билан содир бўладиган ҳолатлар ўртасида электрон алмашинуви механизмини аниқлаштиришда фойдаланилган (А.И.Герцен номидаги Россия давлат педагогика университетининг 2018 йил 26 февралдаги маълумотномаси). Илмий

натижадан фойдаланиш қалай киришмасини PbS ва PbSe намуналарда ҳосил қилган Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} донорли U^- – нуксон ҳолатлар ўртасидаги икки электронли электрон алмашинув фаоллашув энергиясини аниқлашга имкон берган;

рентгенофлуоресцент анализ усули Россия Федерациясининг «КОМИТА» Ёпиқ акциядорлик жамиятида кристалл ва шишасимон қоришмалар таркибини аниқлашда фойдаланилган («КОМИТА» Ёпиқ акциядорлик жамиятининг 2018 йил 21 февралдаги маълумотномаси). Илмий натижаларни қўллаш кенг ҳарорат соҳасидаги кристалл ва шишасимон материалларни танлаш имконини яратган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқотнинг асосий натижалари 6 та халқаро ва 1 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинди ва муҳокамадан ўтказилди.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича асосий илмий натижалар жами 13 та илмий ишда chop этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини chop этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та мақола нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация иши кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг матни 121 бетдан иборат.

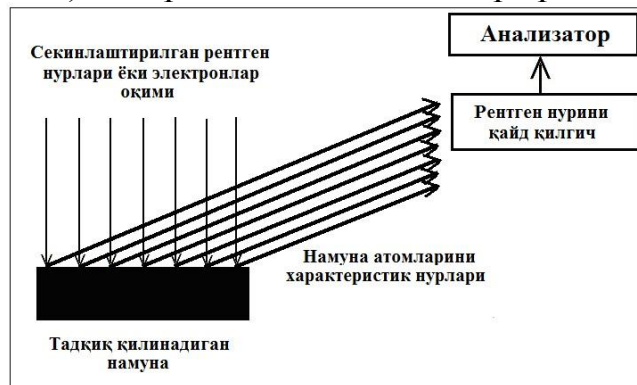
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация иши мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, шунингдек, республикамиздаги фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишлари билан илмий тадқиқотнинг боғлиқлиги, муаммонинг ўрганилганлик даражаси халқаро журналларни таҳлили асосида келтирилган, мақсад ва масала ифодаланган, тадқиқот усули, предмети ва объекти аниқлаштирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги келтирилган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очилган, натижаларнинг қўлланилганлиги тўғрисида қисқа маълумот ва ишларнинг апробацияси, шунингдек, диссертация тузилиши ва ҳажми ҳақида маълумот келтирилган.

Диссертациянинг «Халькогенидли шишасимон яримўтказгичларда электронли жараёнлар муаммосини ўрганиш ҳолати мессбауэр спектроскопияси» деб номланган биринчи бобида кристалл ва шишасимон халькогенидли ярим ўтказгичларда қалайнинг зарядли олатлари ва асосий хоссаларига эътибор қаратилган.

Иккинчи боб «Кристалл ва шишасимон халькогенидли ярим-ўтказгичлар олиш ва улар таркибини рентгенофлуоресцент анализ усулида аниқлаш» деб номланиб, намуналар олиш технологияси, РФА тадқиқот усули баён қилинган, шунингдек, тадқиқ қилинадиган намуналарнинг миқдорий таркиби ва бир жинслилиги, кўрғошин халькогенидидаги қалай концентрацияси келтирилган.

Намуналарнинг таркиби (кристалл ва шишасимон) рентгенофлуоресцент анализ (РФА) спектрини ўрганиш асосида аниқланган. Ушбу усулнинг тизимли тузилиши 1-расмда келтирилган бўлиб, тадқиқ қилинадиган намуна рентген трубкасини секинлаштирилган нурлари билан ёки электронлар оқими билан нурлантириб, намунада қўзғатилган характеристик нурланиш (рентгенофлуоресценция) содир этилади ва детектор ёрдамида ўлчанади.



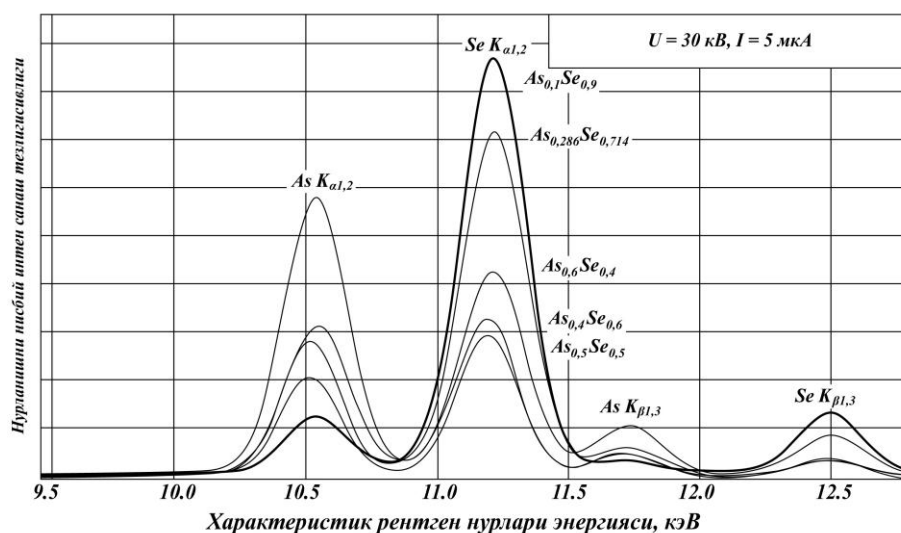
1-расм. Секинлашган рентген нурлари ёки электронлар дастаси билан қўзғатилган флуоресценция ёрдамида рентгенофлуоресцент анализ усулини амалга оширишнинг схемаси

Нурланиш интенсивлигининг спектрал тақсимоти таҳлил қилинади. Секинлаштирилган рентген нурлари ёрдамида қўзғатилган рентгенофлуоресцент спектрлари X–Art M спектрометри ёрдамида ўлчанган, бунда 30 кВ анод кучланиши остида Si(Li) блокда детекторланган, намуна юзаси 1 мм². Спектрометр Mg дан U гача киришмаларни 10⁻⁴ ат% дан аниқлай олади, барча тадқиқ қилинган намуналарда киришмалар мавжудлиги қайд этилмади.

Электрон нурлар дастаси ёрдамида қўзғатилган рентген флуоресцент спектри рентген нурланиши датчики INCA X–act ва Zeiss EVO40 растрли электрон микроскоп ёрдамида ўлчанади. Бирламчи электрон нур дастасининг энергияси 30 кэВ бўлиб, максимал ток 300 пА, ўлчанадиган сирт юзаси 30 нм². Намуна сирти зарядланишини олдининг олиш учун 20 нм қалинликдаги углерод қатлами билан қопланган. Спектрометр Be дан U гача киришмаларнинг мавжудлигини аниқлай олади.

Нишон моддалари бўлган мышьяк, германий, селен атомлари учун спектрнинг K_{α1,2} чизиқлари бирламчи нурланиш ютилишнинг чизиқли коэффицентларини ионлашиш кесими, флуоресценция чиқиши учун жадвал катталикларидан фойдаланиб ҳисобланган. Шунингдек, ўрганилаётган қатламнинг чуқурлиги баҳоланган, яъни секинлашган рентген нурлари билан нурлантирилганда (максимал энергия 30 кэВ) d ~ 0,1 мм гача, электрон нур дастаси билан нурлантирилганда d ~ 0,1 мкм гача бўлиши керак.

Рентгенофлуоресцентсион анализ спектрлари куйидагича қайта ишланган (AsSe мисолида). Флуоресценция спектридаги энг юқори интенсив чизиқлар Ge, As, ва Se нинг K-сериядаги чизиқларининг K_{α1} ва K_{α2} ташкил этувчиларига тўғри келади (2-расм).



2-расм. Мишьяк ва селеннинг шишасимон мишьяк селенидида рентген трубкасининг анод кучланиши 30 кВ да олинган рентгенофлуоресцент спектри. Мишьяк ва селеннинг $K_{\alpha 1}$ ва $K_{\alpha 2}$ ҳолати кўрсатилган

Спектрни қайта ишлаш компьютер программасидан фойдаланиб $K_{\alpha 1,2}$ линияга тўғри келган германий учун S_{Ge} , мишьяк учун S_{As} ва селен учун S_{Se} юзалар ҳисобланган. Қуйидаги муносабатлар; иккилик бирикмалар учун

$$x_{PFA} = \frac{S_{Se}}{S_{As} + S_{Se}} (As_{1-x}Se_x \text{ учун}), \quad (1.1)$$

$$x_{PFA} = \frac{S_{Se}}{S_{Ge} + S_{Se}} (Ge_{1-x}Se_x \text{ учун}), \quad (1.2)$$

учлик бирикмалар учун;

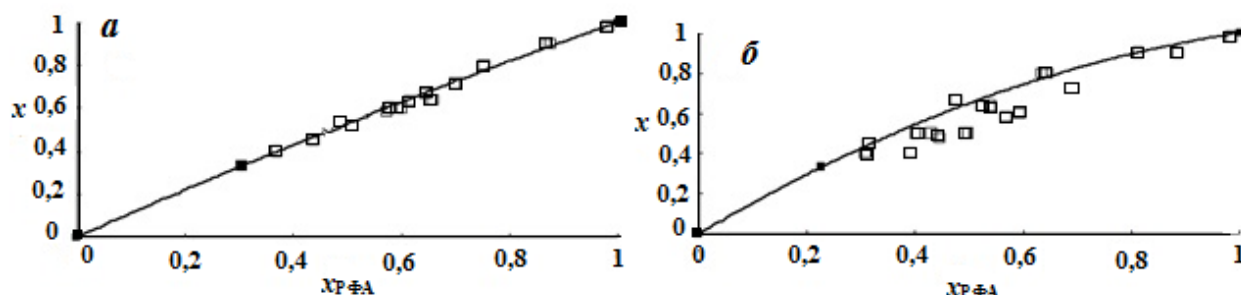
$$x_{PFA} = \frac{S_{Se}}{S_{Ge} + S_{As} + S_{Se}}, \quad (1.3)$$

$$y_{PFA} = \frac{S_{As}}{S_{Ge} + S_{As} + S_{Se}} \quad (1.4)$$

$$z_{PFA} = \frac{S_{Se}}{S_{Ge} + S_{Se}} \quad (1.5)$$

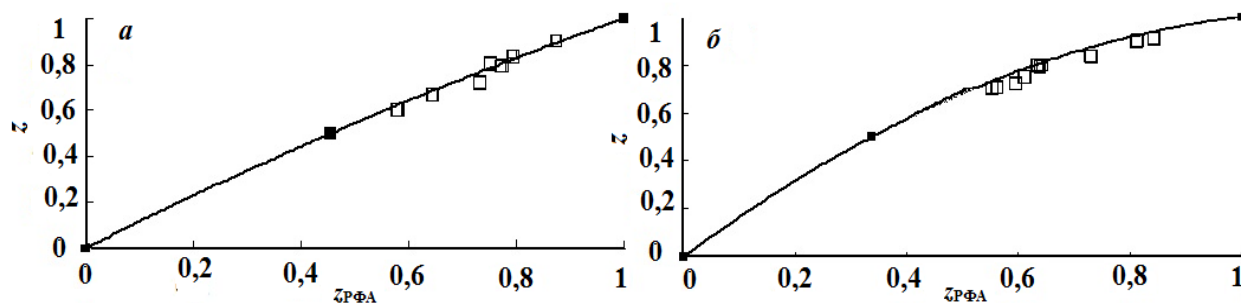
дан фойдаланиб ҳар бир моддага тўғри келган спектрнинг нисбий юзаси аниқланган $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ ёки $As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$ учун «РФА» индекс x , y , ва z катталиклар рентгенофлуоресцент анализ спектри қайта ишланганлигини билдиради, x_{PFA} , y_{PFA} ва z_{PFA} катталикларнинг ўртача квадратик четлашиши $\pm 0,0002$ дан ортмайди. Экспресс анализ устунлиги $x = f(x_{PFA})$ боғланиш чизиқли эканини таъкидлаймиз (3а-расм). Аммо баъзи бир намуналар учун $x = f(x_{PFA})$ функциянинг чизиқли боғлиқлиги кузатилмайди. Шу сабали тажриба натижаларини бир қийматли талқин қилиш учун барча боғланишлар квадратик кўпхадлар шаклида ифода қилинган.

$\text{Ge}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Se}_x$ намуналари учун секинлаштирилган рентген нурлари ёрдамида кўзгатилиб олинган тажриба натижалари ҳам кўпчилик ҳолларда калибрли боғланиш графигига яхши тушади. Аммо, баъзи бир намуналарда олинган натижалар графикдан анча четлашишини кўриш мумкин (3б-расм).



3-расм. $\text{Ge}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Se}_x$ шишасимон қотишмалар учун $x = f(x_{PFA})$ калибрланган боғланиш (узлуксиз чизик) учта нуқта орқали чизилган (қора квадратлар репер сифатида $\text{Ge}_{0.3333}\text{As}_{0.3333}\text{Se}_{0.3333}$ олинган) (а) намуна нишонлари электронлар билан нурлантирилган, (б) секинлашган рентген нурлари ёрдамида ўлчанган. Спектр $U = 30$ кВ кучланишда ўлчанади.

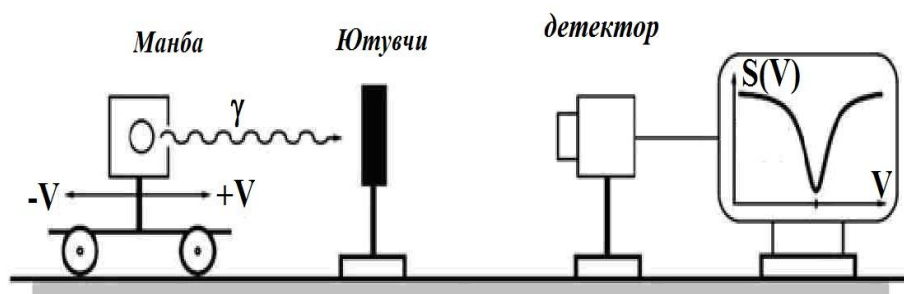
Ушбу муаммони ҳал қилиш учун намуна таркибини $\text{Ge}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Se}_x$ кўринишда эмас, балки $\text{As}_y(\text{Ge}_{1-z}\text{Se}_z)_{1-y}$ кўринишда олишни тавсия қилдик. Таклиф қилинган ҳол учун олинган тажриба натижалари $y = f(y_{PFA})$ ва $z = f(z_{PFA})$ калибрли боғланиш графигига оғишларсиз мос келишини кузатиш мумкин (4 а, б-расм).



4-расм. $\text{As}_y(\text{Ge}_{1-z}\text{Se}_z)_{1-y}$ шишасимон қотишмалар учун $z = f(z_{PFA})$ калибрланган боғланиш (узлуксиз чизик) учта нуқта орқали чизилган (қора квадратлар репер сифатида $\text{Ge}_{0.3333}\text{As}_{0.3333}\text{Se}_{0.3333}$ олинган), (а) намуна нишонлари электронлар билан нурлантирилган, (б) секинлашган рентген нурлари ёрдамида ўлчанган. Спектр $U = 30$ кВ кучланишда ўлчанади.

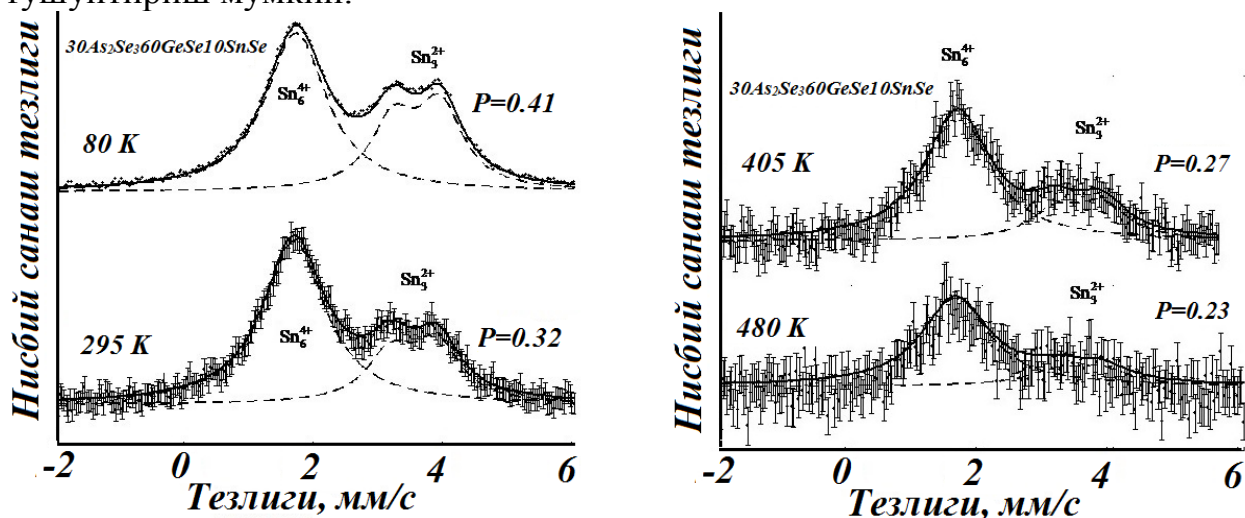
«Халькогенидли шишалардаги қалай марказлари ўртасидаги электрон алмашинув» деб номланган учинчи бобда Мессбауэр тадқиқоти асослари ва унинг асосий параметрлари, эмиссион Мессбауэр спектроскопияси усули ва халькогенидли шишаларда электрон жараёнлар келтирилган. Мессбауэр спектрлари SM 4201 TERLAB маркали спектрометрда олинган,

спектрометр абсорбицион ва эмиссион Мессбауэр спектрларини олишга мўлжалланган.



5-расм. Мессбауэр спектрометрнинг тузилиш схемаси.

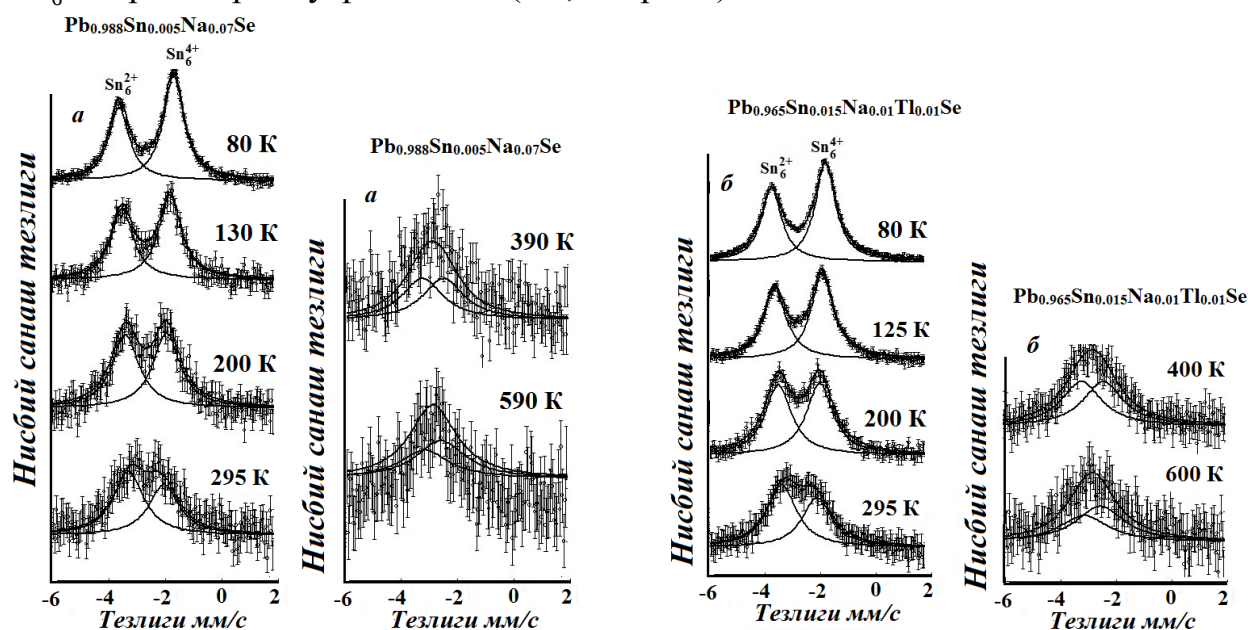
Эмиссион Мессбауэр спектрлари оналик ядроси $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ва ^{119}Sb бўлган $^{119\text{m}}\text{Sn}$ изомерда сульфид ва селенид, мышьяк ва германийлар учун олинди (6-расм). Спектрлар Sn_6^{4+} марказга тўғри келувчи синглет ва Sn_3^{2+} марказга тўғри келувчи дублетлардан иборат бўлиб, тўрт валентли қалай (Sn_6^{4+}) га тўғри келувчи нисбий интенсивлик қотишни тоблаш ҳарорати ва тезлиги ортиши билан ортиб бормоқда. Ушбу ҳолатни икки валентли (Sn_3^{2+}) қалайнинг Мессбауэр коэффиценти ҳароратга кучли боғланганлиги билан тушунтириш мумкин.



6-расм. $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.3}(\text{GeSe})_{0.6}(\text{SnSe})_{0.1}$ шишасимон қотишмаси турли ҳароратлардаги эмиссион Мессбауэр спектрлари $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) изомерида олинган. Sn_3^{2+} ва Sn_6^{4+} марказларга тўғри келувчи квадрупол дублет ва синглет кўрсатилган.

Аммо 80÷480 К оралиғида олинган спектрларда қалайнинг Sn_6^{4+} ва Sn_3^{2+} зарядли ҳолатлари мавжуд бўлиб, спектрал чизиқлар оралиғи ҳароратга боғлиқ эмаслигини кўрсатмоқда. Бу ҳолат халькогенли шишасимон сульфидли ва селенили мышьяк ва германийлар структурасидаги Sn_6^{4+} ва Sn_3^{2+} зарядли ҳолатлар ўртасида электрон алмашинуви содир бўлмаслигини кўрсатади. Бунинг асосий сабабларидан бири икки ва тўрт валентли қалай атомларининг турли координацион ҳолатларда бўлишидир.

«Халькогенидли кўрғошиндаги қалай марказлари ўртасидаги электрон алмашинув» деб номланган тўртинчи бобда сульфид ва селинид кўрғошиндаги U^- – нуқсонлар ўртасида электрон алмашинув, оналик ядроси $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ бўлган $^{119\text{m}}\text{Sn}$, оналик ядроси ^{119}Sb бўлган $^{119\text{m}}\text{Sn}$ изомерида олинган эмиссион мессбауэр спектрлари, $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ қаттиқ қоришмалардаги U^- – нуқсонлар ўртасида электрон алмашинув жараёни келтирилган Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} марказлар ўртасидаги электрон алмашинувни қайд этиш учун танлаб олинган намуналарда бир вақтнинг ўзида ҳар икки заряд мавжуд бўлиши керак. Бундай намуналар таркиби $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ва $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ нисбатда олинган бўлиб, Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} зарядли ҳолатларнинг зичликлари тақрибан бир хилдир. Оналик ядроси $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ бўлган $^{119\text{m}}\text{Sn}$ изомерида олинган Мессбауэр спектрлари 80÷295 К ҳарорат оралиғида иккита бир хил интенсивликдаги синглетларнинг суперпозициясидан иборат бўлиб ва ҳар икки синглет аппарат кенглигида ўлчанган. Марказий синглетларнинг силжиши Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} марказларга тўғри келади (7 а, б – расм).



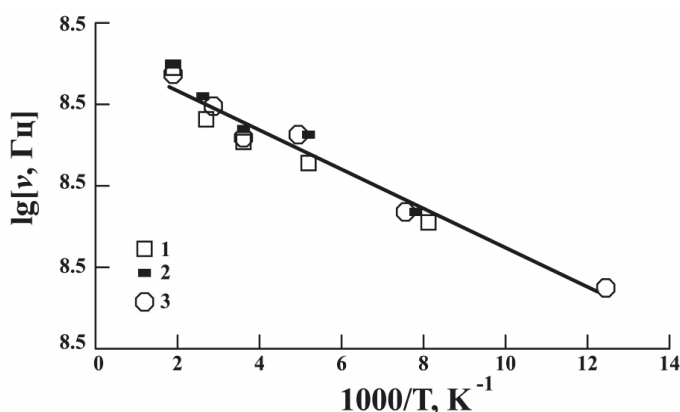
7-расм. $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ва $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ намуналарнинг оналик ядроси $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ бўлган $^{119\text{m}}\text{Sn}$ изомерида 80÷600 К ҳарорат оралиғида олинган мессбауэр спектрларнинг Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} линиялари кўрсатилган.

Эътиборга оладиган асосий факт спектрларда бир марта ионлашган Sn_6^{3+} марказга тўғри келувчи чизиқнинг йўқлигидир. Демак, қалай PbS ва PbSe нинг кристалл панжараларида U^- – нуқсонлар ҳосил қилар экан. Ҳарорат ортиб бориши билан $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ва $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ намуналарда Sn_6^{2+} ҳолатга тўғри келувчи чизиқ интенсивлиги камайиб боради. Бу жараённинг юзага келишини икки валентли (Sn_6^{2+}) қалай учун

мессбауэр коэффицентининг ҳароратга кучли боғланганлиги билан (тўрт валентли Sn_6^{4+} га нисбатан) тушунтириш мумкин. Мессбауэр спектрида $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ва $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ намуналарида ҳарорат ортиб бориши билан Sn_6^{4+} ҳолатга тўғри келувчи чизик интенсивлигининг камайиши ҳам кузатилди. Бу натижа юқорида келтирилган фикрга зиддир, яъни икки валентли қалайнинг Мессбауэр коэффиценти ҳароратга кучли боғланишига қараганда тўрт валентли қалайнинг Мессбауэр коэффиценти ҳароратга кучсизроқ боғланган деб ҳисобланишига зид. Бу аномал эффектни селенид кўрғошиннинг валент соҳаси яқинидаги қалай ҳосил қилган сатҳлар ўзгариши билан боғлиқ дейишимиз мумкин. Чунки сатҳлар ҳолатининг ҳароратга боғлиқ ўзгариши Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} ҳолатларни қайта тақсимланишига олиб келади.

Барча $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ ва $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ намуналар учун ҳароратнинг ортиб бориши мессбауэр спектрларининг Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} тўғри келувчи синглет чизикларининг яқинлашувига, уларнинг кенгайишига ва ягона, яъни марказий силжиши қалайнинг уч валентли (Sn_6^{3+}) ҳолатига олиб келувчи чизикнинг пайдо бўлишига олиб келишини кузатиш мумкин.

Демак спектрларнинг ҳолати икки валент ҳолат ўртасидаги электрон алмашинуви натижасида юзага келган жараёни акс эттирувчи спектрларга хосдир, ушбу ҳолатда Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} ўртасида электрон алмашинув механизми амалга ошади. Ушбу алмашинув механизмини тўлиқроқ ёритиш учун электрон алмашинув частотасининг турли ҳароратларда олинган спектрларини $N(\nu)$ кичик квадратлар усулида, яъни детекторни санаш



8-расм. Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} марказлар ўртасида электрон алмашинув частотасининг ҳароратга боғлиқлиги: 1 – таркибида $^{119}\text{mm}\text{Sn}$ мавжуд

$\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$;

2 – таркибида $^{119}\text{mm}\text{Sn}$ мавжуд

$\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$;

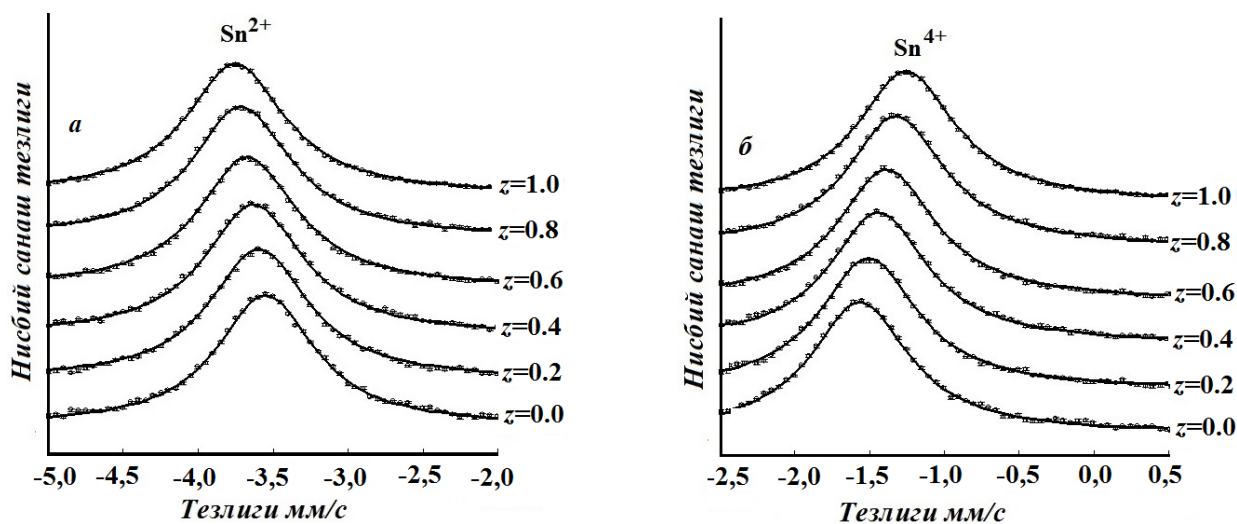
3 – таркибида ^{119}Sb мавжуд PbSe .

тезлиги N ни манбанинг тезлиги V га боғлиқ спектрлари қайта ишланди. Спектрларни қайта ишлаш натижасида олинган Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} ҳолатлар ўртасидаги электрон алмашинув частотасининг $\nu = \tau^{-1}$ ҳароратга боғлиқлик графиги 8-расмда келтирилган. Келтирилган график асосида аниқланган Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} ҳолатлар ўртасидаги электрон алмашинувини фаоллашиш энергияси сульфид ва селенид кўрғошин учун мос равишда 0.11(2)эВ ва 0.066(10)эВ ни ташкил қилиб, қалайнинг концентрациясига боғлиқ эмаслиги аниқланди.

Демак, PbS ва PbSe намуналаридаги қалай киришмалари концентрациясининг камлигини ($\ll 10^{17} \text{ см}^{-3}$) ҳисобга олиб, электрон алмашинув валент соҳасидаги ҳолатлар орқали амалга оширилади, мессбауэр спектридаги Sn_6^{3+} ҳолатнинг йўқлиги бу алмашинув бир вақтда икки электроннинг кўчиши билан содир бўлади деб хулоса қилишга олиб келади. Бундан ташқари U^- нуқсонлар зарядли ҳолатининг ва мессбауэр спектридаги марказий силжишнинг қаттиқ қоришма таркибига боғлиқлиги ўрганилган.

Қалайни $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ каби қаттиқ қоришмаларда донор киришма сифатида қаралади, шунинг учун $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ каби электронли қаттиқ қоришмаларда химик потенциал ўтказувчанлик соҳасининг тубида жойлашгани учун қалайнинг нейтрал ҳолатини кузатиш мумкин.

Компенсирланган ковакли $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ каби намуналарда химик потенциал валент соҳа чўққисида жойлашгани учун қалайнинг ионлашган зарядли марказлари кузатилади.



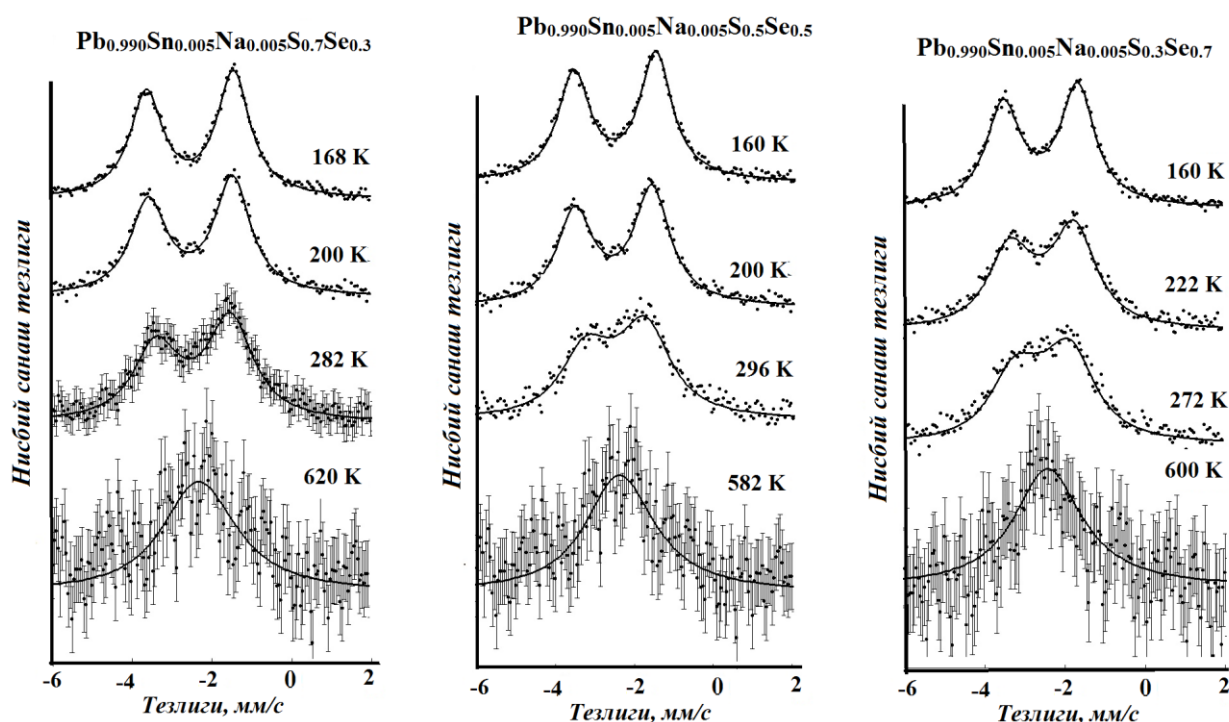
9-расм. $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ (а) ва $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ (б) қаттиқ қоришмалардаги $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ киришма атомларини эмиссион мессбауэр спектри (80 К ҳароратда).

Ҳар икки турдаги намуналарда мессбауэр спектрида киришма атомлари $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ аппарат кенглигидаги фақат биттадан чизикларни ҳосил қилади. Бу чизикларнинг марказий силжиши намуна таркиби Z га боғлиқ ҳолатлар учун ($S = 3.75 - 3.55 \text{ мм/с}$) ва ($S = 1.25 - 1.55 \text{ мм/с}$) оралиқларга тўғри келади.

$\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ ва $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ намуналар учун мессбауэр спектрини қуйидагича тушунтириш мумкин: киришма қалай атомлари $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ қаттиқ қоришмадаги кубсимон панжарадаги кўрғошин атомлари билан алмашинади ва икки электронли донор ҳолат ҳосил қилади. Демак, мессбауэр спектридаги қалайнинг икки валентли Sn_6^{2+} ҳолати нейтрал ҳолатдаги қалай марказига, тўрт валентли Sn_6^{4+} эса икки карра ионлашган ҳолатдаги қалай марказига тўғри келади (9 а, б-расм).

Мессбауэр спектрида ҳар икки ҳолат, яъни Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} қатнашган намуналар олиш учун $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ қаттиқ қоришмасидаги қалай концентрацияси N_{Sn} ва акцептор концентрацияси N_A ни керакли нисбатда ўзгартириб, керакли интенсивликдаги Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} ҳолатлар учун чизикларни олиш мумкин.

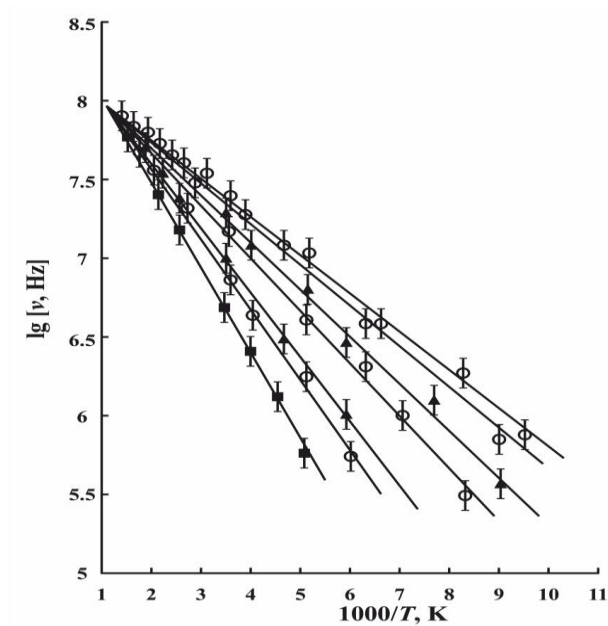
Қисман компенсацияланган намуналарнинг мессбауэр спектрида уч валентли қалайга (Sn_6^{3+}) мос келадиган чизикнинг йўқлиги қалай $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ каби қоришмаларда манфий корреляцион энергияли икки электронли донор марказлар ҳосил қилишини намоён этади.



10-расм. $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ қаттиқ қоришмаларнинг турли ҳароратларда изомеридаги эмиссион мессбауэр спектрлари Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} ҳолатларга тўғри келувчи чизиклар кўрсатилган.

Оналик ядроси $^{119\text{m}}\text{Sn}$ бўлган $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ изомерида олинган мессбауэр спектрида паст ҳароратларда аппарат кенглигидаги икки чизик суперпозициясидан иборат бўлиб, марказий силжишлар Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} марказларга тўғри келади (10-расм).

Турли ҳароратга тўғри келувчи спектрлардан кўриниб турибдики, ҳарорат ортиши билан Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} чизиклар кенгайиб ўзаро яқинлашади ва ушбу спектрлар Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} икки ҳолат ўртасидаги электрон алмашинувнинг яққол манзарасини намоён қилади. Электрон алмашиниш частотасини аниқлаш учун тажрибада олинган спектрлар кичик квадратлар усули билан қайта ишланди. Олинган натижалар, яъни $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ қаттиқ қоришмалардаги Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} марказлар ўртасидаги электрон алмашинув



11-расм. $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ каттик қорышмалардаги Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} марказлар ўртасидаги электрон алмашинув частотасининг ҳароратга боғлиқлиги (z нинг қиймати мос чизик остида).

0,05 (1) эВ ($z=0$) (ушбу энергия PbSe даги қалайнинг U^- -марказлари корреляцион энергиясига деярли тенг) гача пасаяди.

частотасининг ҳароратга боғлиқлиги 11-расмда келтирилган. Графикдан кўриниб турибдики, электрон алмашинувнинг активлашиш энергияси қаттиқ қорышма таркибига боғлиқ экан.

11-расмда кўрсатилган графикдан кўриниб турибдики, қорышма таркибини характерловчи катталик z нинг қиймати 0-0.3 оралиқда ўзгарганда электрон алмашинув жараёнининг активлашиш энергияси деярли ўзгаришсиз қолади ва деярли 0.05 эВ атрофида бўлади. Аммо z нинг 0.3-1.0 оралиқдаги қийматида эса электрон алмашинувнинг активлашиш энергияси 0,11 (1) эВ ($z=1$) дан (ушбу энергия PbS нинг тақик соҳасидаги қалайнинг ёпишиш сатҳлари энергетик чуқурлигига деярли тенг)

ХУЛОСА

Мессбауэр методи асосида кристалл ва шишасимон халькогенидли яримўтказгичларда кўп валентли қалай марказлариаро электронлар алмашинувини ўрганиш натижасида қуйидаги хулосаларга келинди:

1. $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ ва $\text{Ge}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Se}_x$, $\text{As}_y(\text{Ge}_{1-z}\text{Se}_z)_{1-y}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ шишасимон қотишмалар таркиби рентгенофлуоресцент анализ усулида $\pm 0,0002$ аниқликда x , y ва z параметрлар бўйича сиртидан 0,1 мм чуқурликдан (секинлашган рентген нурларида флуоресценциявий кўзғатиш билан) 0,1 мкм чуқурликкача (электронлар дастаси ёрдамида флуоресценциявий кўзғатиш билан) аниқланди.

2. Шишасимон Ge_2S_3 , Ge_3Se_3 ва As_2S_3 , As_2Se_3 қотишмаларда қалайнинг амфотер U^- – нуқсонлари (бир марта ионлашган Sn_6^{4+} донор марказ ва бир марта ионлашган Sn_3^{2+} акцептор марказлари) ўртасида 480 К ҳароратгача электрон алмашинув содир бўлмаганлиги аниқланди ва бу ҳолат қалайнинг икки валентли ва тўрт валентли марказлари турли координацион ҳолатларда жойлашганлиги билан тушунтирилди.

3. Эмиссиявий мессбауэр спектроскопияси усули ёрдамида $^{119\text{m}}\text{Sn}$ изомерида оналик ядролари $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ва ^{119}Sb лардан фойдаланиб қисман компенсирланган айнамаган ковакли $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ ва

$\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ намуналарда $80\div 900$ К ҳароратлар оралиғида, айниган ковакли $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ва $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{Tl}_{0.007}\text{S}$ намуналарда $80\div 600$ К ҳароратлар оралиғида қалайнинг донор U^- –нуқсонларидаги Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} марказлар ўртасидаги икки электронлар иштирокидаги алмашинув жараёни аниқланди.

4. Фақат Sn_6^{4+} ёки Sn_6^{2+} марказлар мавжуд бўлган намуналарда мессбауэр спектрида релятивистик доплер силжишининг ҳароратий силжишига мос келувчи ҳарорат ўзгариши билан ўзгарувчи марказий силжишли синглет аниқланди.

5. Бир вақтнинг ўзида Sn_6^{4+} ва Sn_6^{2+} мавжуд намуналарда ҳарорат ортиши билан мессбауэр спектридаги Sn_6^{4+} ва Sn_6^{2+} марказларга тўғри келган чизикларнинг яқинлашиши ва уларнинг кенгайиб бориши кузатилди, бу ҳодиса Sn_6^{4+} ва Sn_6^{2+} ҳолатлар ўртасида электрон алмашинуви жараёнининг ҳароратга боғлиқлигини исботлайди.

6. $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ ва $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ намуналарда $80\div 900$ К ҳароратлар оралиғида ҳамда $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ва $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ намуналарда $80\div 600$ К ҳароратлар оралиғида $^{119\text{m}}\text{Sn}$ изомерли оналик ядроси $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ва $^{119\text{m}}\text{Sn}$ бўлган мессбауэр спектрида оралик Sn_6^{3+} зарядли ҳолат чизигининг мавжуд эмаслиги Sn_6^{4+} ва Sn_6^{2+} ҳолатлар ўртасидаги алмашинув бир вақтда икки электронлар кўчиши орқали содир бўлишини кўрсатди.

7. $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ ва $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ намуналарда $80\div 900$ К ҳароратлар оралиғида ҳамда $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ва $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ намуналарда $80\div 600$ К ҳароратлар оралиғида Sn_6^{2+} ва Sn_6^{4+} ҳолатларнинг яшаш вақти $6\cdot 10^{-4}$ с дан 10^{-9} с гача камайиши аниқланди.

8. $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ ва $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.005}\text{S}$ намуналардаги Sn_6^{4+} ва Sn_6^{2+} ҳолатлар ўртасидаги электрон алмашинув активлашиш энергияси 0.11(2) эВни (бу $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ учун Ферми сатҳидан валент соҳасининг чўққисигача бўлган энергетик ораликка тенг) ташкил этса, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ ва $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ намуналар улар алмашинувнинг активлашиш энергияси 0.066(10) эВ эканлиги аниқланди. Аниқланган активлашиш энергияларининг қийматлари қалай концентрациясини $\ll 10^{17}$ ат/см³ қийматларида ўзгармаслиги келтирилди ва бу электрон алмашинув жараёнига валент соҳадаги ҳолатлар жалб этилганлигини кўрсатди.

9. $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ ва $^{119}\text{Sb}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ изотопларда эмиссион мессбауэр спектроскопияси усулида $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ каби каттиқ қоришмаларда қалай атоми кўрғошин атоми билан ўрин алмашиши ва манфий корреляцион энергияли (U^- – марказлар) икки электронли донор бўлиши, шунингдек, қалай киришмаси атомлари билан боғлиқ энергетик сатҳлар $z \geq 0,5$ да тақиқланган соҳанинг пастки ярида, $z \leq 0,4$ да эса валент соҳанинг рухсат этилган ҳолатлар фонида жойлашиши кўрсатилди.

10. Қисман компенсацияланган $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ қаттиқ қоришмаларда қалайнинг нейтрал ва икки марта ионлашган U^- – марказлари ўртасида электрон алмашинув жараёни тадқиқ қилинди, ушбу жараёнда активлашиш энергияси $z = 1$ таркиб учун $0.111(5)$ eV дан $z = 0$ таркиб учун $0,05(5)$ eV гача камайиши ва z нинг барча қийматлари учун бу алмашинув валент соҳадаги локаллашмаган ҳолатлар иштирокида бир пайтда икки электроннинг кўчиши билан содир бўлиши аниқланди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.28.02.2018.FM.60.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ АНДИЖАНСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАН

БОБОХУЖАЕВ КУДРАТ УМАРОВИЧ

**МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО
ОБМЕНА МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И
СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

01.04.10 – Физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PHD)
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК**

АНДИЖАН – 2018

Тема диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № B2017.1.PhD/FM38.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.adu.uz) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:

Зайнабидинов Сирожидин

доктор физико-математических наук, академик

Официальные оппоненты:

Тураев Эргаш Юлдашевич

доктор физико-математических наук, профессор

Дадамирзаев Мухаммаджон Гуломкодилович

доктор физико-математических наук

Ведущая организация:

Ферганский политехнический институт

Защита диссертации состоится «___» _____ 2018 года в ____ часов на заседании Научного совета PhD.28.02.2018.FM.60.01 при Андижанском государственном университете. Адрес: 170100, г. Андижан, ул. Университет, дом 129. Зал конференций Андижанского государственного университета Тел./факс: 0(374) 223-88-30; e-mail: agsu_info@edu.uz

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Андижанского государственного университета (зарегистрирована за № ____). Адрес: 170100, г. Андижан, ул. Университет, дом 129. зал конференций Андижанского государственного университета. Тел./факс: 0(374) 223-88-30; e-mail: agsu_info@edu.uz.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 г.
(протокол рассылки № _____ от «___» _____ 2018 г.).

Р.Алиев

Заместитель председателя научного совета по
присуждению ученой степени, т.-ф.д., профессор

А.О. Курбанов

Ученый секретарь научного совета по присуждению
ученой степени, к.ф.-м.н.

И.А. Каримов

Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению ученой степени, д.ф.-м.н.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В бурно развивающемся направлении физики полупроводников сегодня одной из перспективных областей является создание приборов на основе полупроводниковых материалов и разработка современных неразрушающих экспрессных методик определения количественного состава этих материалов. В этом аспекте Мессбауэровское исследование электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках является одной из важнейших задач.

На сегодняшний день в мире большое внимание обращается на физические процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, в том числе важнейшими задачами являются реализации целевых научных исследований по: разработке технологии получения кристаллов $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_{z-x}(\text{GeSe})_x$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ легированных оловом; реализация неразрушающих методов определения количественного состава кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводников с использованием рентгенофлуоресцентного анализа и усовершенствование; изучение микроскопических параметров примесных двухэлектронных центров олова в халькогенидах свинца.

В нашей стране получены заметные результаты в приоритетных направлениях науки, в том числе, по «Развитию использования источников возобновляемой энергии», в исследованиях кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках. В стратегии действий дальнейшего развития Республики Узбекистан уделено особое внимание развитию научных исследований и инновационной деятельности, задачам создания эффективных механизмов внедрения в практику научных и инновационных достижений, в том числе исследование халькогенидных стеклообразных полупроводников и на их основе создаются новые материалы для различных областей электроники.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-1442 «О приоритетных направлениях развития индустрии Республики Узбекистан на 2011-2015 гг.» от 15 декабря 2015 года, №УП-4947 «О мерах по дальнейшей реализации Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» от 7 февраля 2017 года и №ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организаций, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Данная исследовательская работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и

технологий: «III. Развитие использования источников возобновляемой энергии».

Степень изученности проблемы. Халькогенидные стеклообразные полупроводники, в частности, халькогениды свинца, легированные оловом, в последние годы по-прежнему являются предметом многочисленных исследований.

Впервые Л.В.Прокофьев и его сотрудники для твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xS$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$, легированных натрием, получили зависимость концентрации носителей тока от содержания олова и при этом обнаружили изменение кинетических свойств дырок. Такие подобные свойства были исследованы С.А.Немовым и Ю.И.Равичем, примесь таллия А.И. Арташкиным и другими, примесь ваннадия В.М.Мастеровым и Ф.С. Насреддиновым, примесь олова в халькогенидах свинца и теллура.

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических исследований, вопрос, связанный с аномальным поведением примесей в полупроводниках, остаётся нерешённым. В первую очередь, это связано с тем, что прямых методов исследования примесных атомов в полупроводниках (т.е. методов, позволяющих определять зарядовое состояние примесных атомов, их положение в матрице, симметрию их локального окружения) не много, а их возможности в применении к стеклообразным полупроводникам ограничены.

В своих исследованиях для определения зарядовых состояний, то есть валентности атомов А.Д.Ф.Бойл¹, С.Нохенемсер² и Р.М.Хоссли³ применили Мессбауэровскую спектроскопию.

До сегодняшнего дня, учеными Санкт-Петербурга (Россия) под руководством Г.А.Бордовского и профессором П.П.Серегиним изучены ряд свойств зарядовых состояний примесных атомов в халькогенидных полупроводниках методом Мессбауэровской спектроскопии.

Однако, несмотря на многочисленные работы до конца не объяснено необыкновенное поведение олова в различных температурах в одном образце, электронный обмен между состояниями и между нейтральными и двукратно ионизованными U^- – центрами олова, отсутствие промежуточного зарядового состояния в больших температурных интервалах в олово-содержащих халькогенидных стеклообразных полупроводниках.

Связь темы диссертационного исследования с тематическими планами научно-исследовательских работ высшего образовательного

учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках проектов Национального университета Узбекистана и Российского государственного педагогического университета по темам: №01201058815 «Идентификация двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией в стеклообразных халькогенидных полупроводниках» (2011-2014 гг.), №01201255226 «Исследование природы элект-

¹ А.Д.Ф.Бойл е.а. Proc.Phys.Soc. 1961. v77. P.129.

² С.Нохенемсер Phys.Rev.1965.v139A. p.185.

³ Р.М.Хоссли е.а. Phys.Rev.1965.v138A. p.753.

трической и оптической активности двухэлектронных точечных дефектов в наноструктурах и структурно-неупорядоченных полупроводниках (стеклообразные материалы, аморфные пленки)» (2012-2015 гг.).

Целью исследования является Мессбауэровское исследование процессов электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках.

Задачи исследования:

получение образцов $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$, $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$, проведение исследований и определение их количественного состава методом РФА;

изучение мессбауэровских спектров халькогенидных стеклообразных полупроводников;

определение энергии активации и процессов обмена электронами между U^- – дефектами, образованными примесью олова в образцах $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и $PbSe$ с помощью метода эмиссионной мессбауэровской спектроскопии;

установление механизмов протекания процесса обмена электронами между U^- – дефектами, образованными примесью олова $As_{1-x}S$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x}S_x$, $Ge_{1-x}Se_x$ методом эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изомере ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119m}Sn и ^{119}Sb .

Объектом исследования являются халькогенидные стеклообразные полупроводники $Pb_{1-x}Sn_xS$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$.

Предметом исследования являются процессы обмена электронами между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использованы методы рентгенофлуоресцентного анализа, абсорбционной и эмиссионной мессбауэровской спектроскопии.

Научная новизна исследования:

впервые определен состав стеклообразных сплавов $As_{1-x}Se_x$, $Ge_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ ($As_y(Ge_{1-z}Se_z)_{1-y}$) и твердых растворов рентгенофлуоресцентным методом возбуждения флуоресценции, либо тормозным рентгеновским излучением, по параметрам x , y и z в поверхностном слое глубиной от 0.1 мм (при использовании тормозного рентгеновского возбуждения) до 0.1 мкм (при возбуждении электронами);

впервые методом ЭМС на изомере ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119m}Sn и ^{119}Sb определен процесс обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорных U^- – дефектов, образованных примесью олова в вырожденных и невырожденных кристаллических халькогенидных свинцах и стеклообразных сплавах на основе $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ и образцах твердых растворов ($A = Na, Tl$, $x = 0.01 \div 0.02$ и 0.005) в области температур $80 \div 900$ K;

показано, что с повышением температуры в Мессбауэровских спектрах, отвечающие состояния Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} линии сближаются, а отсутствие линии отвечающей состоянию Sn_6^{3+} указывает, что процесс обмена электронами между состояниями происходит за счет переноса одновременно двух электронов;

установлено, что в рамках модели обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорного U^- – центра, образованного оловом, объяснены зависимости центрального сдвига Мессбауэровских спектров Sn соединений $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ от состава;

для стеклообразных сплавов Ge_2S_3 , Ge_3Se_3 и As_2S_3 , As_2Se_3 , образованных примесью олова, амфотерные U^- – дефекты, вплоть до температуры 480 К, не обнаружен обмен электронов между состояниями Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} , что объясняется нахождением центров двухвалентного и четырехвалентного олова в различных координационных состояниях.

Практические результаты исследования состоят из следующих:

установленные методы определения состава полупроводников рентгенофлуоресцентным анализом с возбуждением флуоресценции или тормозным рентгеновским излучением, или же моноэнергетическими электронами могут быть использованы в технологии получения полупроводниковых материалов с заданным составом и комплексом электрооптических свойств;

Достоверность результатов исследования обеспечена использованием таких современных экспериментальных методик, как ЭМС, АМС, ФЭС и РФА, а также применением обработки экспериментальных данных с использованием стандартных программ. Особое внимание обращалось на воспроизводимость результатов измерений и сопоставление оригинальных результатов исследования автора с данными, имеющимися в научной литературе. Интерпретация полученных экспериментальных данных проводилась в рамках современных представлений о природе примесных состояний в ХСП.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что результаты, полученные при исследовании процесса обмена электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорных U^- – дефектов Pbs и PbSe, имеют важное значение для развития теории U^- – дефектов в полупроводниках, а также являются конкретным доказательством наличия таких центров в халькогенидных полупроводниках и демонстрируют возможность привлечения модели U^- – дефектов для объяснения электрооптических свойств указанных материалов.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что они имеют значение для разработки теории переноса носителей в легированных стеклообразных полупроводниках, а также для создания технологии получения ХСП с заданным комплексом свойств.

Внедрение результатов исследования. На основе мессбауэровского исследования процессов электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках показаны:

новый механизм электронного обмена между зарядовыми состояниями и их энергией активации, и результаты применены при выполнении проекта «Исследования фазовых превращений в электронных подсистемах неупорядоченных полупроводников (стеклообразные материалы, аморфные плёнки, наноструктуры, поверхность кристаллов)» для установления происхождения обмена электронами между состояниями за счёт переноса одновременно двух электронов (Справка РГПУ им. А.И.Герцена г. Санкт-Петербург от 26 февраля 2018 года). Использование научных результатов позволило определить энергию активации процессов двухэлектронного обмена двумя электронами между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорного U^- – дефектов образованного примесью олова PbS и PbSe;

метод рентгенофлуоресцентного анализа использован ЗАО Российской Федерации «КОМИТА» для определения состава кристаллических и стеклообразных сплавов (Справка ЗАО «КОМИТА» от 21 февраля 2018 года). Использование научных результатов позволило выбрать кристаллические и стеклообразные материалы с расширенным температурным диапазоном.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 6 международных и 1 республиканской научно-практической конференциях.

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликованы 13 научных работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Текст диссертации изложен на 121 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, определена связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологии в республике, приведены обзор международных научных исследований по теме диссертации, степень изученности проблемы, сформулированы цели и задачи, выявлены объекты, предметы и методы исследования, изложена научная новизна исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, приведены краткие сведения о внедрении результатов и апробации работы, а также об объеме и структуре диссертации.

В первой главе под названием «Состояние проблемы по изучению электронных процессов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках» рассмотрены основные свойства и зарядовые состояния олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках.

Во второй главе диссертации, которая называется «Получение кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводников и определение их состава методом рентгенофлуоресцентного анализа» описана технология получения образцов сплавов стеклообразных селенидов мышьяка и халькогенидного свинца, методика эксперимента РФА, приведен количественный состав исследуемых образцов и их однородность, концентрация олова в халькогенидах свинца.

Контроль состава образцов (кристаллических и стеклообразных) осуществлялся методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Принципиальная схема метода представлена на рис. 1. Исследуемый образец облучается тормозным излучением рентгеновской трубки или потоком электронов, в образце возбуждается характеристическое излучение атомов (рентгеновская флуоресценция), которое измеряется детектором и анализируется как функция интенсивности излучения от энергии излучения.

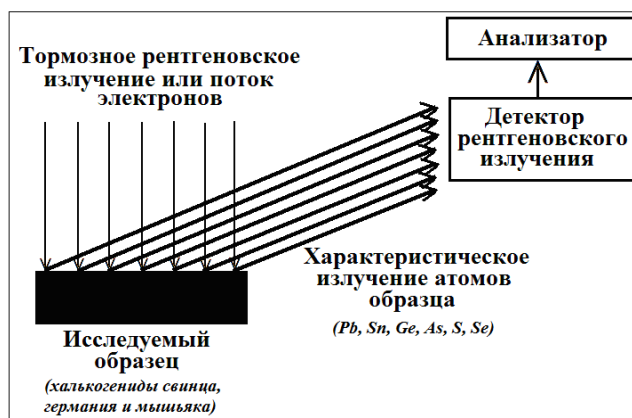


Рис. 1. Принципиальная схема реализации метода рентгенофлуоресцентного анализа при возбуждении флуоресценции тормозным рентгеновским излучением или потоком электронов.

Спектры рентгеновской флуоресценции при их возбуждении тормозным рентгеновским излучением измерялись на спектрометре X–Art M с Si(Li)-блоком детектирования при значении анодного напряжения 30 кВ, размер анализируемой площади составлял 1 мм². Спектрометр позволяет определять примеси от Mg до U с порогом обнаружения легких примесей 10⁻⁴ ат. %, для всех исследованных стекол не отмечено присутствие примесей.

Спектры рентгеновской флуоресценции при их возбуждении пучком электронов измерялись на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO40 с датчиком рентгеновского излучения INCA X-act. Энергия первичного пучка электронов составляла 30 кэВ, ток не превышал 300 пА, размер анализируемой площади составлял 30 нм². Для исключения зарядки поверхности образ-

цы предварительно покрывались пленкой углерода толщиной 20 нм. Спектрометр позволяет обнаруживать и определять примеси от Be до U.

С использованием табличных данных выхода флуоресценции, сечений ионизации, рассчитывались линейные коэффициенты поглощения первичного излучения (тормозного рентгеновского или потока электронов) и $K_{\alpha 1,2}$ -линий для атомов мышьяка, германия веществом мишени и была оценена глубина анализируемого слоя: при облучении их тормозным рентгеновским излучением (максимальная энергия 30 кэВ) $d \sim 0,1$ мм, а при облучении электронным пучком с энергией 30 кэВ $d \sim 0,1$ мкм.

Спектры РФА обрабатывались следующим образом: в примере (AsSe). Наиболее интенсивные линии в спектрах флуоресценции отвечали наложению $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ компонент линий К-серий германия, мышьяка и селена (рис. 2).

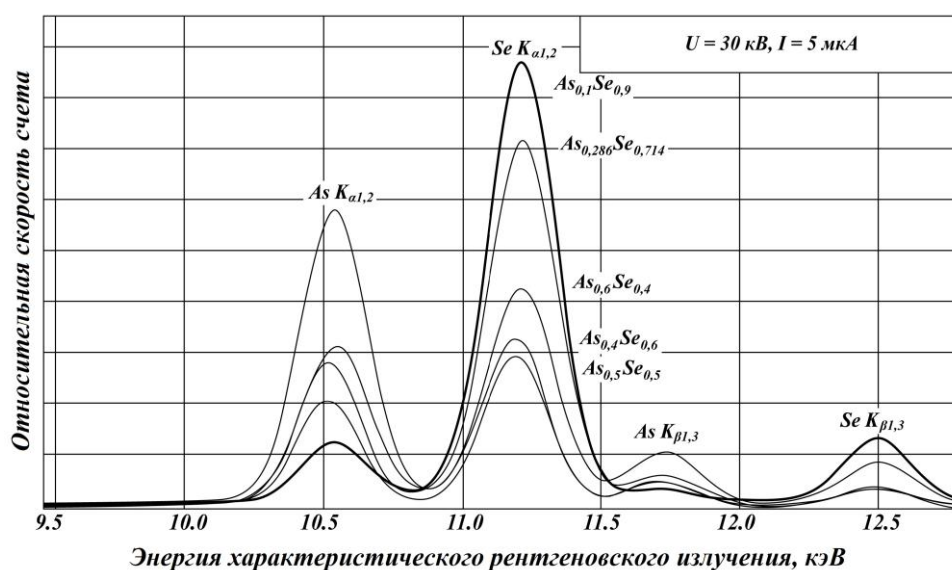


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентные спектры мышьяка и селена стеклообразных селенидов мышьяка при анодном напряжении рентгеновской трубки 30 кВ. Показано положение $K_{\alpha 1,2}$ и $K_{\beta 1,3}$ мышьяка и селена.

Спектр каждого образца измерялся 5 раз в фиксированной точке его поверхности. Используя программу обработки спектров, определяли площади, отвечающие $K_{\alpha 1,2}$ -линиям германия S_{Ge} , мышьяка S_{As} и селена S_{Se} . Составлялись соотношения для бинарных и тройных систем;

$$x_{\text{РФА}} = \frac{S_{Se}}{S_{As} + S_{Se}} \quad (\text{для сплавов } As_{1-x}Se_x), \quad (1.1)$$

$$x_{\text{РФА}} = \frac{S_{Se}}{S_{Ge} + S_{Se}} \quad (\text{для сплавов } Ge_{1-x}Se_x), \quad (1.2)$$

$$x_{\text{РФА}} = \frac{S_{Se}}{S_{Ge} + S_{As} + S_{Se}}, \quad (1.3)$$

$$y_{\text{РФА}} = \frac{S_{As}}{S_{Ge} + S_{As} + S_{Se}}, \quad (1.4)$$

$$z_{\text{РФА}} = \frac{S_{\text{Se}}}{S_{\text{Ge}} + S_{\text{Se}}} \quad (1.5)$$

(для сплавов $\text{Ge}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Se}_x$ или в другом варианте записи $\text{As}_y(\text{Ge}_{1-z}\text{Se}_z)_{1-y}$) и определялись относительные площади спектров германия, мышьяка и селена. Индекс «РФА» в этих соотношениях означает, что значения x , y и z определены в результате обработки рентгенофлуоресцентных спектров. Среднеквадратичные отклонения величин $x_{\text{РФА}}$, $y_{\text{РФА}}$ и $z_{\text{РФА}}$ не превышали 0.0002.

Отметим, что линейность зависимостей $x = f(x_{\text{РФА}})$ является очевидным преимуществом для метода экспресс-анализа (рис 3).

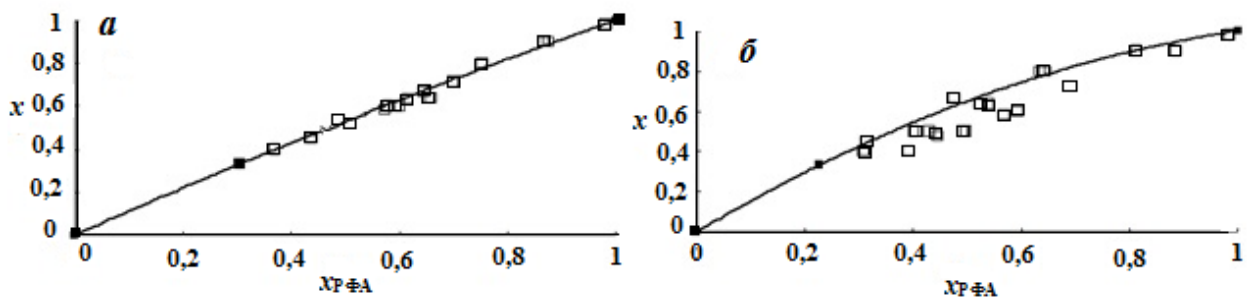


Рис. 3. Калибровочные зависимости $x = f(x_{\text{РФА}})$, полученные при облучении мишеней электронами (а) и тормозным рентгеновским излучением (б) для стекол $\text{Ge}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Se}_x$ (сплошные линии), построенные по трем точкам (они обозначены черными квадратами, репером служил состав $\text{Ge}_{0.3333}\text{As}_{0.3333}\text{Se}_{0.3333}$). Спектры измерялись при $U = 30$ кВ.

Однако, как будет видно ниже, линейность зависимостей $x = f(x_{\text{РФА}})$ не соблюдается для некоторых случаев, и поэтому для соблюдения однозначности в интерпретации экспериментальных данных все зависимости $x = f(x_{\text{РФА}})$ будут в дальнейшем рассматриваться в виде квадратичных полиномов.

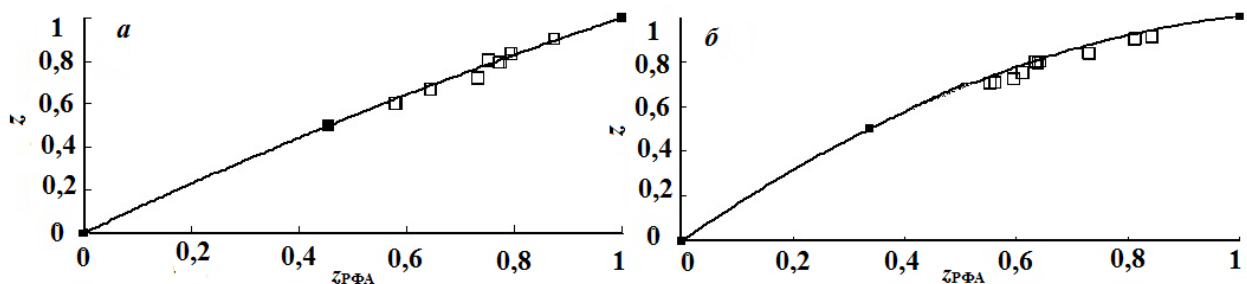


Рис. 4. Калибровочные зависимости $z = f(z_{\text{РФА}})$, полученные при облучении мишеней электронами (а) и тормозным рентгеновским излучением (б) для стекол $\text{As}_y(\text{Ge}_{1-z}\text{Se}_z)_{1-y}$ (сплошные линии), построенные по трем точкам (они обозначены черными квадратами, репером служил состав $\text{Ge}_{0.3333}\text{As}_{0.3333}\text{Se}_{0.3333}$). Спектры измерялись при $U = 30$ кВ.

Экспериментальные данные, полученные при возбуждении сплавов $\text{Ge}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Se}_x$ в виде $\text{As}_y(\text{Ge}_{1-z}\text{Se}_z)_{1-y}$ тормозным рентгеновским излучением также

хорошо укладываются на калибровочную зависимость для атомов мышьяка $y = f(y_{PFA})$ (рис. 4 а, б), однако наблюдается неконтролируемое отклонение экспериментальных точек Z_{PFA} и Z_{PFA} для некоторых стекол.

В третьей главе под названием «Обмен электронами между центрами олова в халькогенидных стеклах» проведены основы Мессбауэровского эксперимента и выявлены их основные параметры, методика эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии и электронные процессы в халькогенидных стеклах. Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре марки SM 4201 TERLAB. Спектрометр предназначен для автоматизированной регистрации АМ-спектров и ЭМ-спектров (рис. 5).

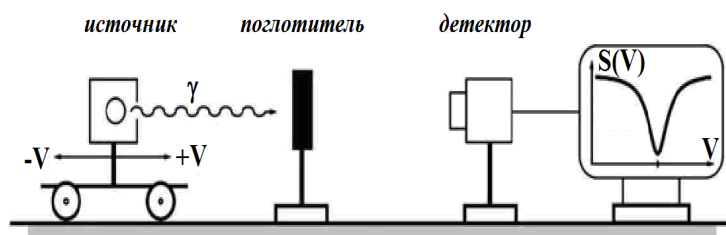


Рис.5. Принципиальная схема спектрометра

Были измерены эмиссионные Мессбауэровские спектры изомера ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb и $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка и германия – спектры состоят из синглета, отвечающего центрам Sn_6^{4+} , и квадрупольного дублета, отвечающего центрам Sn_3^{2+} , причем доля четырехвалентного олова возрастает по мере повышения скорости заделки расплава. Это объясняется сильной температурной зависимостью коэффициента Мессбауэра для соединений двухвалентного олова.

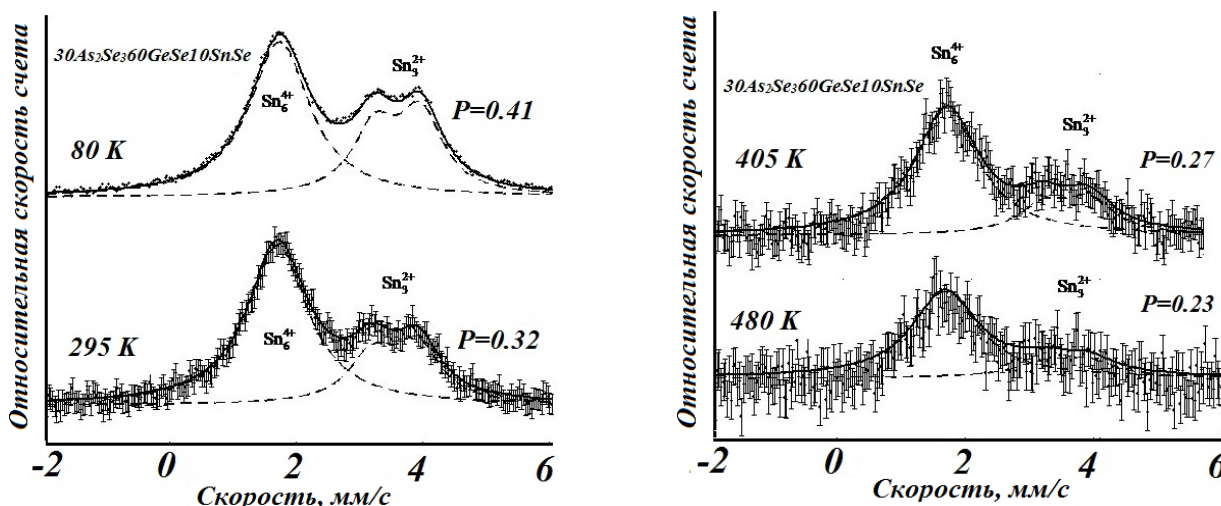


Рис. 6. Эмиссионные Мессбауэровские спектры $^{119\text{mm}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ стеклообразного сплава $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.3}(\text{GeSe})_{0.6}(\text{SnSe})_{0.1}$ при различных температурах. Показано положение квадрупольного дублета и одиночной линии, отвечающих центрам Sn_3^{2+} и Sn_6^{4+} .

Однако, в температурном интервале 80÷480 К в спектрах стекол присутствуют оба состояния олова, а расстояние между спектральными линиями этих состояний не зависит от температуры, т.е. отсутствует электронный обмен между Sn_6^{4+} и Sn_3^{2+} в структуре стеклообразных сульфидов и селенидов мышьяка и германия (рис 6).

В четвертой главе, которая названа «Обмен электронами между центрами олова в халькогенидах свинца» приведен обмен электронами между U^- -дефектами олова в сульфиде свинца, проанализированы эмиссионные Мессбауэровские спектры на изомере $^{119\text{m}}\text{Sn}$ с материнским ядром $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ и на изомере $^{119\text{m}}\text{Sn}$ с материнским ядром ^{119}Sb , процессы обмена электронами между U^- -дефектами олова в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$.

Для обнаружения электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} были приготовлены твердые растворы, в которых одновременно присутствуют оба центра Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Таковыми служили образцы $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.07}\text{Se}$ поскольку для них заселенность состояний Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} оказалась примерно одинаковой. Мессбауэровские спектры изомера $^{119\text{m}}\text{Sn}$ с материнскими ядрами $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ указанных образцов в области температур 80÷295 К представляют собой суперпозицию двух синглетов примерно одинаковой интенсивности и оба синглета аппаратной ширины. Центральные сдвиги синглетов соответствуют центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} (рис. 7).

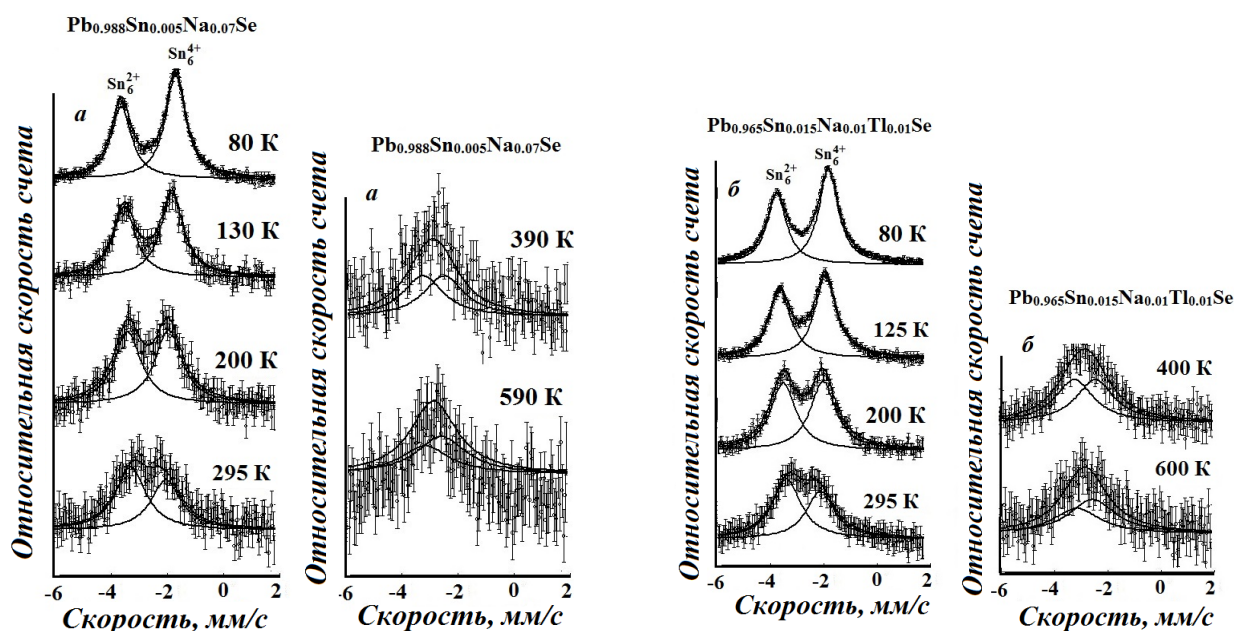


Рис. 7. Мессбауэровские спектры изомера $^{119\text{m}}\text{Sn}$ с материнскими ядрами $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ образцов $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.07}\text{Se}$ в области температур 80 ÷ 600 К. Показаны линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Наиболее важный факт—это отсутствие в спектрах линии, отвечающее однократно ионизованному центру Sn_6^{3+} , что указывает на то, что олово в кристаллической решетке PbS образует U^- -дефекты. Повышение температуры для образцов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ сопровождается уменьшением интенсивности линии, отвечающей двухвалентному олову Sn_6^{2+} . Мы объясняем это сильной температурной зависимостью коэффициента Мессбауэра для двухвалентных соединений олова (по сравнению с четырехвалентными соединениями олова).

Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности линии Sn_6^{4+} в спектрах образцов $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$, что противоречит традиционно более сильной зависимости коэффициента Мессбауэра от температуры для двухвалентных соединений олова (по сравнению с четырехвалентными соединениями олова).

Мы считаем, что этот аномальный эффект связан с изменением положения уровней олова в валентной зоне селенида свинца, что изменяет заселенность Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} при изменении температуры.

Повышение температуры для всех образцов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ приводит к заметному сближению синглетов Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} (это сближение приводит к смещению спектров в область доплеровских скоростей, отвечающих другому валентному состоянию олова), их уширению и, наконец, к появлению одиночной линии ЦС, которая формально отвечает трехвалентным соединениям олова. Таким образом, поведение спектров типично для спектров, появляющихся в результате обмена

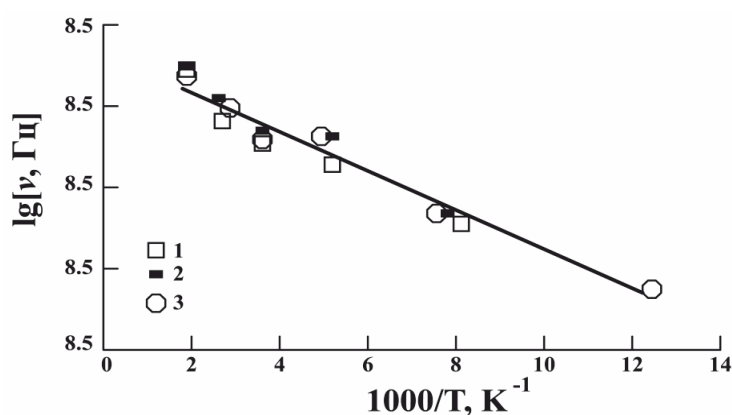


Рис. 8. Температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} для:

- 1 — $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$, содержащего $^{119}\text{mm}\text{Sn}$;
 2 — $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$, содержащего $^{119}\text{mm}\text{Sn}$; 3 — PbSe , содержащего

в результате обмена электронами между двумя валентными состояниями мессбауэровского зонда (в данном случае — между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+}). Учитывая малую концентрацию примеси олова для PbS и PbSe , содержащих ^{119}Sb ($\ll 10^{17} \text{ см}^{-3}$), можно сделать вывод, что электронный обмен реализуется с использованием состояний валентной зоны, а отсутствие в Мессбауэровских спектрах состояния Sn^{3+} указывает на то, что обмен осуществляется одновременным переносом двух электронов.

Для определения частоты электронного обмена экспериментальные спектры $N(V)$ обрабатывались методом наименьших квадратов. Результаты обработки спектров представлены на рис. 8., в виде зависимости частоты электронного обмена $\nu = \tau^{-1}$ между Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} от температуры. Энергия активации обмена для составов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ практически одинакова, т.е. она не зависит от концентрации олова и равна 0.11(2) эВ.

Как и в случае с сульфидом свинца, энергия активации обмена для образцов $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.07}\text{Se}$ одинакова, и она не зависит от концентрации олова, составляет 0.066(10) эВ.

Исследовано зарядовое состояние U^- – центров и зависимости от центрального сдвига Мессбауэровского спектра от состава твердого раствора олова, является донорной примесью в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$, и поэтому только нейтральное состояние центров олова следовало наблюдать в электронных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$, когда химический потенциал находится вблизи дна зоны проводимости. А ионизованное состояние центров олова наблюдалось в компенсированных дырочных образцах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$, когда химический потенциал находился вблизи вершины валентной зоны.

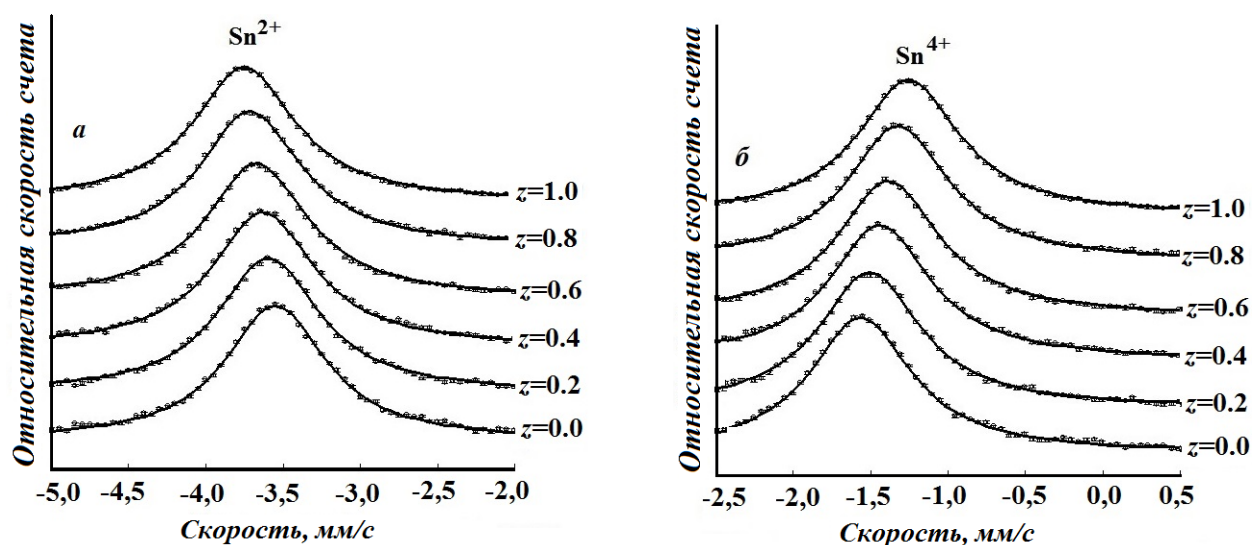


Рис. 9. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ в $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ (а) и $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ (б) при 80 К.

Эмиссионные Мессбауэровские спектры примесных атомов в обоих образцах $^{119\text{m}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ представляют собой одиночные линии аппаратной ширины ($G = 0.80(1)\text{мм/с}$) и ($G = 0.80(2)\text{мм/с}$) (рис. 9 а, б), центральный сдвиг которых ($S = 3.75 - 3.55\text{мм/с}$) и ($S = 1.25 - 1.55\text{мм/с}$) зависит от z и соответствует двухвалентному шести координированному олову Sn_6^{2+} и четырехвалентному шести координированному олову Sn_6^{4+} . Мессбауэровские спектры образцов $\text{Pb}_{0.995}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ и $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ могут быть объяс-

нены, если предположить, что примесные атомы олова замещают атомы свинца в кубической решетке твердых растворов $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ и образуют двухэлектронные донорные состояния.

Таким образом, в мессбауэровских спектрах линия двухвалентного олова Sn_6^{2+} отвечает нейтральным состояниям центра олова, а линия четырехвалентного олова Sn_6^{4+} -двукратно ионизованным состояниям центра олова. Изменяя соотношение концентраций олова N_{Sn} и акцепторов N_{A} в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$, можно получить в мессбауэровском спектре любое контролируемое соотношение интенсивностей линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов линии трехвалентного олова Sn_6^{3+} указывает на то, что олово образует в $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией.

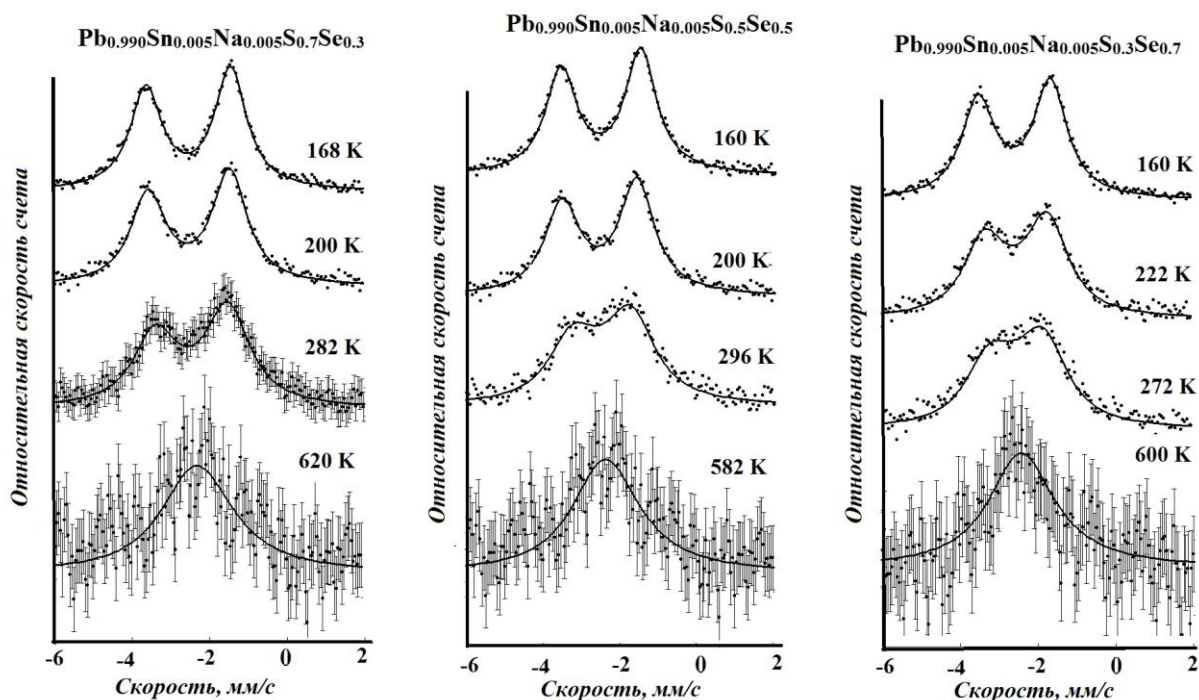


Рис. 10. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ твердых растворов $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ при различных температурах. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ указанных твердых растворов при 80 К представляют собой суперпозицию двух линий аппаратной ширины, центральные сдвиги которых отвечают центрам Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} (рис. 10). С повышением температуры линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в спектрах уширяются и сближаются. Спектры на рис. 10 иллюстрируют типичную картину электронного обмена между двумя состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Для определения частоты электронного обмена обработка экспериментальных спектров (т.е. зависимость скорости счета детектора N от скорости

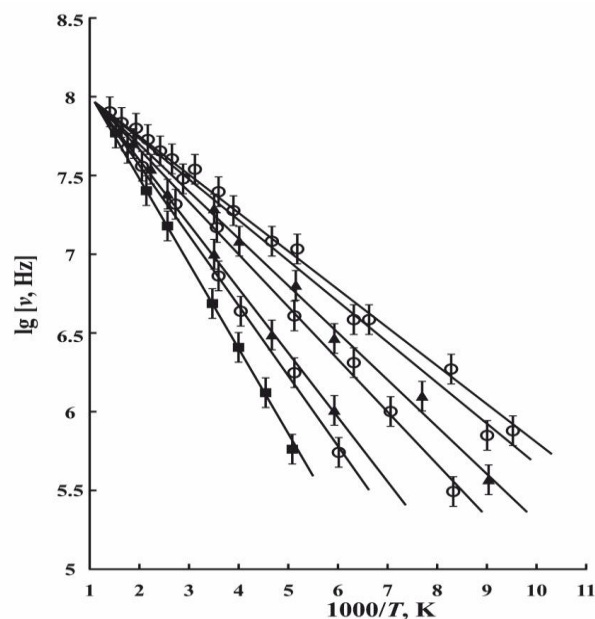


Рис. 11. Температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ (значения z указаны возле соответствующих прямых).

процесса монотонно уменьшается от 0.11(1) эВ для составов с $z = 1$ (в них она сравнима с глубиной залегания энергетических уровней олова в запрещенной зоне PbS) до 0.05(1) эВ для составов с $z = 0$ (здесь она сравнима с корреляционной энергией донорных U^- – центров олова в PbSe).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе Мессбауэровского исследования процессов электронного обмена между центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках сделаны следующие выводы:

1. Определены составы в стеклообразных сплавах $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Se}_x$ ($\text{As}_y(\text{Ge}_{1-z}\text{Se}_z)_{1-y}$) рентгенофлуоресцентным методом с погрешностью ± 0.0002 по параметрам x , y и z в поверхностном слое глубиной от 0.1 мм (при возбуждении флуоресценции тормозным рентгеновским излучением) до 0.1 мкм (при возбуждении флуоресценции электронами).

2. В стеклообразных сплавах Ge_2S_3 , Ge_3Se_3 и As_2S_3 , As_2Se_3 , содержащих амфотерные U^- – дефекты олова (однократно ионизованный донорный центр Sn_6^{4+} и однократно ионизованный акцепторный центр Sn_3^{2+}) вплоть до температуры 480 К не наблюдается электронного обмена между состояниями олова, что объясняется нахождением центров двухвалентного и четырехвалентного олова в различных координационных состояниях.

3. Методом ЭМС на изомере $^{119\text{m}}\text{Sn}$ с использованием материнских ядер $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ и ^{119}Sb проведено исследование процесса обмена с участием двух

движения источника V) проводилась по методике, описанной выше и результаты обработки спектров сведены на рис. 11., где показана температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$.

Из приведенного графика (рис.11) видно, что энергия активации процесса электронного обмена слабо зависит от количественного состава образцов при низких значениях z (0 – 0.3), но при более высоких значениях z (0.3–1.0) энергии активации процесса электронного обмена зависит сильнее. Таким образом, из-за зависимости энергии активации процесса электронного обмена от z видно, что энергия активации указанного

электронов центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} донорных U^- – дефектов олова в частично компенсированных невырожденных дырочных образцах $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ в области температур $80\div 900$ К, в вырожденных дырочных образцах $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ в области температур $80\div 600$ К.

4. Для образцов, содержащих только центры Sn_6^{4+} , либо центры Sn_6^{2+} , в Мессбауэровских спектрах представлены синглеты, центральный сдвиг которых изменяется с изменением температуры согласно температурному сдвигу релятивистского доплеровского сдвига.

5. Для образцов, содержащих одновременно центры Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} , с повышением температуры наблюдается сближение Мессбауэровских спектров линий, связанных с Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} и их уширение, что является доказательством протекания зависящего от температуры обмена электронами между Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} .

6. Отсутствие линий промежуточного зарядового состояния Sn_6^{3+} в Мессбауэровских спектрах изомера $^{119\text{m}}\text{Sn}$ с материнскими ядрами $^{119\text{m}}\text{Sn}$ и ^{119}Sb на образцах $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ в области температур $80\div 900$ К и на образцах $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ в области температур $80\div 600$ К доказывает, что обмен между Sn_6^{4+} и Sn_6^{2+} реализуется с одновременным переносом двух электронов.

7. Установлено, что время жизни состояний Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в образцах $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ при изменении температуры от 80 до 900 К и в образцах $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ в области температур $80\div 600$ К уменьшается от $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ с до $\sim 10^{-9}$ с.

8. Найдено, что энергия активации обмена между состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} для образцов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{S}$ составляет 0.11(2) эВ (это равно расстоянию от уровня Ферми до вершины валентной зоны в $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$), тогда как для образцов $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ энергия активации обмена составляет 0.066(10) эВ и указанные значения энергии активации не меняются, и для случая концентрации олова $\ll 10^{17}$ ат/см³ (данные ЭМС на изомере $^{119\text{m}}\text{Sn}$ с материнским ядром ^{119}Sb). Это указывает на вовлечение в процесс обмена электронами состояний валентной зоны.

9. Методом эмиссионной Мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) и ^{119}Sb ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) показано, что примесные атомы олова в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ замещают атомы свинца и являются двухэлектронными донорами с отрицательной корреляционной энергией (U^- – центрами), причем энергетические уровни, связанные с примесными атомами олова,

находятся в нижней половине запрещенной зоны при $z \geq 0.5$ и на фоне разрешенных состояний валентной зоны при $z \leq 0.4$.

10. Исследован процесс электронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными U^- -центрами олова в частично компенсированных твердых растворах $Pb_{0.99}Sn_{0.005}Na_{0.005}S_zSe_{1-z}$, энергия активации указанного процесса уменьшается от 0.111(5) eV для состава с $z = 1$ до 0.05(5) eV для составов с $z = 0$, и для всех значений z обмен реализуется за счет переноса одновременно двух электронов с использованием делокализованных состояний валентной зоны.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREE
PhD.28.02.2018.FM.60.01 AT ANDIJAN STATE UNIVERSITY**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

BOBOKHUJAEV KUDRAT UMAROVICH

**MESSBAUER STUDY ELECTRON EXCHANGE BETWEEN IMPURITE
CENTRIES SN IN CRISTALLED AND GLASSED CHALCOGENIDE
SEMICONDUCTORS**

01.04.10 – Physics of semiconductors

**ABSTRACT OF DISSERTATION OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) ON
PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES**

ANDIJAN – 2018

The theme of dissertation of doctor of philosophy (PhD) on physical and mathematical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under № B2017.1.PhD/FM38.

Dissertation has been prepared at National university of Uzbekistan

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the website of scientific council (www.adu.uz) and the «Ziyonet» Information and educational portal (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor:	Zaynabidinov Sirojiddin Doctor of Physical and Mathematical Sciences, academic
Official opponents:	Turaev Ergash Yuldashevich Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor Dadamirzaev Mukhammadjon Gulomkodirovich Doctor of Physical and Mathematical Sciences
Leading organization:	Fergana polytechnic institute

Defense will take place «____» _____2018 at _____ at the meeting of Scientific Council number PhD.28.02.2018.FM.60.01 at Andijan state university. Address: 170100, Uzbekistan, Andijan, 129 Universitet street. Phone/fax: 0(374) 223-88-30, e-mail: agsu_info@edu.uz.

Dissertation is possible to review in Information-resource centre at Andijan state university (is registered under №____) Address: 170100, Uzbekistan, Andijan, 129 Universitet street. Phone/fax: 0(374) 223-88-30, e-mail: agsu_info@edu.uz.

Abstract of dissertation sent out on «____» _____2018
(Registry record №_____ on «____» _____2018)

R.Aliev

Vice-chairman of scientific council on award of scientific degree, DSc in technical sciences, professor

A.O. Kurbanov

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree, PhD in physics and mathematics

I.N.Karimov

Executive chairman of scientific Seminar under Scientific Council on award of scientific degree, DSc in physics and mathematics

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of research work is a Mössbauer study of electron exchange processes between tin centers in crystalline and glassy chalcogenide semiconductors.

The objects of research work are $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ and $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_z(\text{GeSe})_x$ chalcogenide glassy semiconductors.

Scientific novelty of dissertation work is as follows:

composition of $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ и $\text{Ge}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Se}_x$, $\text{As}_y(\text{Ge}_{1-z}\text{Se}_z)_{1-y}$ glassy alloys and solid solutions has been determined by means of x-ray fluorescent technique, with fluorescent stimulation by brake X-ray radiation or by mono-energy electrons (with error ± 0.0002) on x , y and z parameters in the surface layer of depth from 0.1 mm (using brake X-ray radiation) upto 0.1 mcm (using electron stimulation);

for the first time EMS with $^{119\text{m}}\text{Sn}$ isomer using maternal $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ and ^{119}Sb nucleus has been used to determine the process of electron exchange between Sn_6^{2+} and Sn_6^{4+} states of donor U^- defects, created by tin mixture in degenerate and non-degenerate crystalline lead chalcogenides and glassy alloys $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-z}(\text{SnSe})_z(\text{GeSe})_x$ and samples of solid solutions ($A = \text{Na}, \text{Tl}$, $x = 0.01 \div 0.02$ and 0.005) within temperature range $80 \div 900 \text{ K}$;

it has been shown that the lines responding to Sn_6^{2+} and Sn_6^{4+} states were converging in the Mössbauer spectra with the temperature increase, that corresponds to the electron exchange between the states at the expense of two electrons transfer simultaneously;

the dependence of central shift of ^{119}Sn Mössbauer spectra for $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ compounds on composition has been explained within electron exchange model between Sn_6^{2+} and Sn_6^{4+} states of donor U^- center created by tin;

electron exchange between Sn_6^{4+} and Sn_3^{2+} states has not been detected in the Ge_2S_3 , Ge_3Se_3 и As_2S_3 , As_2Se_3 glassy alloys containing amphoteric U^- defects created by tin impurity upto 480 K, that can be explained by existance of bivalent and four-valent tin in different coordinational states.

Implementation of the research results:

It has been shown by means of Mössbauer study of electron exchange between tin centers in the crystalline and glassy chalcogenide semiconductors:

a new mechanism of electron exchange between charge states and their activation energies. The results have been used in Project of A.I.Herzen Russian State University (St.Petersburg) «Studies of phase transitions in electron subsystems of non-ordered semiconductors (glassy materials, amorphous films, nanostructures, crystalline surfaces)» with the aim to determine the origin of electron exchange between states at the expense of two electrons transfer simultaneously (Reference of A.I.Herzen Russian State University (St.Petersburg) dated February 26, 2018). Usage of scientific results made it possible to determine the activation energies of two-electron exchange processes between Sn_6^{2+} and Sn_6^{4+} states of donor U^- defects created by tin impurities in PbS and PbSe ;

the composition of crystalline and glassy alloys have been determined by means of X-ray fluorescent analysis (Reference of COMITA JSC dated February 21,2018). Usage of scientific results made it possible to choose crystalline and glassy materials with extended temperature range.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of introduction, four chapters, conclusion, and used literature. The text of the dissertation is outlined on 121 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Бобохужаев К.У. Примесные атомы олова в стеклообразных As_xS_{1-x} и As_xSe_{1-x} . Неорганические материалы.-Россия, 2014.–Т. 50, № 11.–С. 1254–1260 (№1, Web of Sciens, IF:0.717)
2. Теруков Е.И., Серегин П.П., Марченко А.В., Жилина Д.В., Бобохужаев К.У. Рентгенофлуоресцентный анализ стекол $Ge_{1-x}Se_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ с использованием электронного возбуждения. Физика и техника полупроводников.-Россия, 2015. – Т.49, №10. – С.1397-1401. (№1, Web of Sciens, IF:0.822)
3. Марченко А.В., Жилина Д.В., Бобохужаев К.У., Николаева А.В., Теруков Е.И., Серегин П.П. Электронный обмен между примесными центрами олова в халькогенидах свинца. Физика твердого тела-Россия, 2015. – Т. 57, №10. – С.1928-1933. (№1, Web of Sciens, IF:0.844)
4. Марченко А.В., Николаева А.В., Серегин П.П., Шалденкова А.В., Бобохужаев К.У. Двухэлектронный обмен между U^- центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках. Физика и химия стекла.- Россия, 2016. – Т.42, №2. – С. 232 - 243. (№1, Web of Sciens, IF:0.790)
5. Bobokhujaev K. U., Zaynabiddinov S. Electron exchange between impurity centers of tin in PbS and PbSe. Вестник НУУз. – Ташкент, 2017. – №2/2. – С.30-35.(01.00.00, №8)

II бўлим (II часть; II part)

6. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Николаева А.В., Бобохужаев К.У. Двухэлектронный обмен между нейтральными и ионизованными U-минус центрами олова в селениде свинца. Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2015. –№173. – С.16-23.
7. Бобохужаев К.У., Николаева А.В., Марченко А.В., Теруков Е.И. Двухэлектронный обмен между примесными U-минус центрами. В сборнике: Физика диэлектриков (Диэлектрики-2014).Материалы XIII Международной конференции. Изд., Российского государственного университета им. А.И. Герцена. Т. 2. 2014. С. 40-43.
8. К.У.Бобохужаев, А.В. Марченко, А.В., Николаева, Н.П. Серегин, А. Шалденкова Модель U-минус центров олова в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сборник трудов IX Международной конференции. Санкт-Петербург. 1-7-июля 2014 г». СПб. Изд. Политехнического университета. 2014. С. 232 – 233.

9. Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, Т.Ю. Рабчанова, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, К.У.Бобохужаев Проблемы определения состава халькогенидных стекол $As_mSe_nTe_{1-m-n}$ методом рентгенофлуоресцентного анализа. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сборник трудов IX Международной конференции. Санкт-Петербург. 1 – 7- июля 2014 г.». СПб. Изд. Политехнического университета. 2014. С. 230 – 231.

10. Марченко А.В., Николаева А.В., Серегин Н.П., Серегин П.П., Бобохужасв К.У. Температурная зависимость частоты двухэлектронного обмена между примесными U-минус центрами олова в PbS. В сборнике: Термоэлектрики и их применение Доклады Межгосударственной конференции «Термоэлектрики и их применение». Санкт-Петербург, 01-30 ноября 2014 г. Изд. Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН. 2015. С. 279-284.

11. Теруков Е.И., Марченко А.В. Раснюк А.Н., Раснюк Е.Н., Серегин П.П., Шалденкова А.В., Бобохужаев К.У.. Электронный обмен между U-минус центрами олова в кристаллических и стеклообразных халькогенидных полупроводниках. Сборник трудов X Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники-2016». Издательство СПбГУ. 2016. С. 107-108.

12. Марченко А.В., Теруков Е.И., Бобохужаев К.У., Раснюк А.Н., Серегин П.П., Шалденкова А.В. Электрическая активность примесных атомов железа в стеклообразном селениде мышьяка. Сборник трудов X Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники-2016». Издательство СПбГУ. 2016. С. 162-163.

13. П.П. Серегин , С. Зайнабидинов , К.У. Бобохужаев Двухэлектронный обмен между примесными U-минус центрами олова в сульфиде свинца. В сборнике: материалы научно-практической республиканской конференции с международным участием «Актуальные проблемы физики конденсированных сред и преподавания физики». Наманган, 6-9 июня 2016 г. Изд. НамГУ 2016. С. 7-11.

Авторефератнинг ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги нусхалари
Андижон давлат университетининг «Илмий хабарнома» журналич
тахририятида тахрирдан ўтказилди (17.04.2018 йил).

Босишга рухсат этилди: 2.05.2018 йил.
Бичими 60x84 ¹/₁₆, «Times New Roman»
гарнитурлада рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи 2,9. Адади: 100. Буюртма: № 152.

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси,
100197, Тошкент, Интизор кўчаси, 68.

«АКАДЕМИЯ НОШИРЛИК МАРКАЗИ»
Давлат унитар корхонасида чоп этилди.