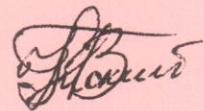


НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.А.ГАЛКИНА



ТОКИЙ Наталья Валентиновна

УДК 548.4; 539.2; 537.6

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
СТРОЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ ПОДСИСТЕМУ КРИСТАЛЛА

01.04.07. – «Физика твердого тела»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Донецк-2004

Диссертацией является рукопись.

Работа выполнена в Донецком физико-техническом институте Национальной академии наук Украины

Научный руководитель

доктор физико-математических наук,
профессор Варюхин Виктор Николаевич,
директор Донецкого физико-технического
института им. А.А. Галкина НАН Украины

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Пашкевич Юрий Георгиевич,
зав.отделом Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН
Украины

кандидат физико-математических наук, Картузов Валерий Васильевич,
зав.отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН
Украины

Ведущая организация:

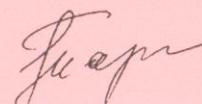
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Защита состоится "7" октября 2004г. в 14³⁰ часов на заседании
специализированного ученого совета Д 11.184.01 Донецкого физико-
технического института им. А. А. Галкина НАН Украины, 83114, г. Донецк,
ул. Р. Люксембург, 72.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Донецкого физико-
технического института им. А. А. Галкина НАН Украины, 83114, г. Донецк,
ул. Р. Люксембург, 72.

Автореферат разослан "4" сентября 2004г.

Ученый секретарь
специализированного ученого совета



Тарасенко Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие современных технологий требует получение и изучение новых материалов для сенсоров, исполнительных механизмов и источников энергии. Особенно привлекательным выглядит объединение этих компонент в одном материале.

Формирование электронных свойств таких многофункциональных материалов определяется их реальной (дефектной) структурой. В свою очередь механизмы образования дефектов и их поведение во многом определяются электронными свойствами этих дефектов. Взаимодействие электронов с дефектами кристаллической решетки – источник развития наших представлений как о механизмах формирования реальной, так и о механизмах формирования электронной структуры твердых тел. Успехи в понимании одних процессов мгновенно сказываются на понимании других процессов, тесно связанных с ними.

Именно исследованию атомной и электронной структуры низкоразмерных несовершенств в таких перспективных многофункциональных материалах как ковалентный алмаз, ионно-ковалентный диоксид циркония и металлические сплавы, посвящена диссертационная работа.

Исключительное сочетание свойств алмаза, таких как наивысшая среди известных веществ твердость и износостойчивость, низкий коэффициент термического расширения, низкая теплопроводность, наивысшая среди известных веществ теплопроводность, большая ширина запрещенной зоны, прозрачность в широком диапазоне спектра, обусловлено свойствами его электронов, а именно, высокой прочностью и угловой жесткостью пространственного каркаса простых сигма-связей между атомами углерода (имеющих тетраэдрическую взаимную координацию) и малым (равным +6e) зарядом ядра атома углерода.

Оgneупорный диоксид циркония является по многим параметрам (большая ширина запрещенной зоны, прозрачность в широком диапазоне спектра) относительно менее дорогим материалом, способным заменить алмаз. Дополнительно он может служить твердым электролитом для топливных элементов, а благодаря наличию мартенситных фазовых превращений (из моноклинной в тетрагональную, из тетрагональной в кубическую, и обратно) может претендовать на роль исполнительного микромеханизма. К тому же он сейчас рассматривается как возможная инертная матрица вместо диоксида урана (238) в ядерном топливе для атомных электростанций, которая позволит снизить радиационную активность отходов в 20 раз.

Важнейшой проблемой, стимулирующей развитие исследований низкоразмерных несовершенств, является также интеграция и миниатюризация как информационных, так и управляющих систем.

Основной проблемой современных конструкционных материалов является тот факт, что их упрочнение сопровождается охрупчиванием. В основе современных представлений о прочности и пластичности металлических сплавов лежит понятие о дефектах – локальных нарушениях структуры среды, поведение которых определяет ее структурно-чувствительные свойства.

Язык теории дефектов стал универсальным средством общения механиков, физиков и материаловедов, позволяющим с единых позиций объяснять и описывать разнообразные физические процессы, протекающие на разных масштабных уровнях и на разных стадиях эволюции деформируемой среды. Экспериментальные и теоретические исследования атомной структуры, свойств и поведения дефектов – дислокаций, дисклинаций, точечных дефектов, включений и границ раздела во многом подготовили происходящий сейчас прорыв в области создания новых материалов и высоких технологий. В свою очередь, появление новых материалов и твердотельных структур требует выработки новых модельных представлений о поведении в них дефектов. Особенно актуальным это стало в наши дни, когда основу разработки новых классов перспективных материалов составляет конструирование и создание неоднородных по составу и свойствам структур.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Исследования проводились в рамках госбюджетных тем, которые финансировались НАН Украины: "Дослідження впливу деформації в умовах високого тиску на формування дефектної структури мезоскопічного рівня і властивостей іонно-ковалентних та металевих багатокомпонентних систем" (1990-1993гг., №01900011817); "Самоорганізація дефектної структури в твердих тілах при деформуванні під тиском" (1994-1997гг., №0194V021978); "Релаксація, структурні і фазові перетворення в надто нерівноважних твердотільних агрегатах" (1997-2000гг., №0107V008904); "Еволюція структур мезорівня та фазові перетворення у металевих та керамічних матеріалах, далеких від термодинамічної рівноваги, в умовах термомеханічних та електромагнітних впливів" (2000-2003гг., № 0100V003857)

Работы в этом направлении проводились при поддержке Министерства Украины в делах науки и технологий по проектам: "Розробка фізичних основ і технологічних засобів підвищення комплексу механічних властивостей мартенситно-старіючих сталей з використанням високоефективних методів пластичного деформування" (1993-1994гг., №07.02.01/012-92) в рамках научно-

технической программы "Нові металеві матеріали" и "Експериментальне та теоретичне дослідження нової вигинної моди пластичної деформації і відповідних структурних дефектів" (1994-1995гг., №58, 2.03.73) из фонда фундаментальных исследований.

Кроме госбюджетных тем исследования выполнялись в рамках проекта УНТЦ № 426, а также совместно с университетом Миссури через Grant Related DE-SGO2-91 ER-1207 и частично поддерживалась International Soros Science Education Program (ISSEP) через грант № GSU042061.

Цель и задачи исследования. Целью работы является установление механизмов формирования и расчет параметров структур и физических свойств кристаллических сред разных типов с ионной, ковалентной и металлической связью с помощью математического моделирования атомной и электронной структур методами теории сильной связи, теории дислокаций и теории дифракции электронов.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- разработка и совершенствование методики моделирования влияния дефектов кристаллического строения на электронную структуру и свойства твердых тел;

- установление параметров реальной структуры с помощью сравнения теоретически полученных результатов с данными известных и специально поставленных экспериментов;

- создание физических основ целенаправленного формирования состава и структуры материалов с низкоразмерными несовершенствами, которые имеют новые полезные свойства.

Научная новизна. Подавляющее большинство приведенных в диссертации результатов оригинальные и новые. Основными из них есть:

- впервые установлена атомная и электронная структуры примесных центров фосфора и лития в алмазе;

- обнаружено с помощью сравнения параметров сверхтонкой структуры парамагнитных центров на углероде ^{13}C и результатов математического моделирования, влияние водорода на внешнюю поверхность (111) алмаза;

- впервые в рамках одной квантово-механической модели рассчитана электронная структура и предсказаны миграционные свойства анионной вакансии в диокside циркония, допированного всеми различными d-элементами;

- разработана новая электронно-микроскопическая методика измерения характеристик локального изгиба на основе динамической теории дифракции электронов в двухвольновом приближении;

• впервые установлена атомная структура дипольного локального изгиба, рассчитаны поля деформаций и определены поля напряжений, вызываемые этим изгибом в пластине и в неограниченном кристалле.

Практическая ценность. Эти теоретические результаты нашли экспериментальное подтверждение в исследованиях ЭПР, электро- и фотопроводимости алмазных пленок и порошков и позволили предложить алмазный фотодетектор и алмазно-кремниевый фотопреобразователь, для которых были установлены механизмы фотоотклика.

• Установленные результаты по влиянию нульмерных дефектов на ковалентные системы позволили предложить технологические приемы создания желательного типа проводимости алмаза, а, следовательно, открывают пути изготовления высоконадежного, стойкого к высоким температурам, радиации и агрессивному окружению алмазного диода.

• Рассмотрение нульмерных дефектов в ионных структурах позволило предложить использовать нанопорошки диоксида циркония для электродов и электролитов топливных элементов, а также как инертную матрицу для ядерного горючего.

• Рассмотрение влияния одномерных дефектов - дислокаций на кристаллические системы с металлической связью показало, что созданная реальная структура имеет мягкую матрицу и жесткие включения - локальные дипольные изгибы. Управление такой структурой позволило повысить прочность при сохранении пластических свойств специзеделей.

• Рассмотрение влияния одномерных дефектов на электронную структуру твердого тела с ковалентной связью позволило предложить широкозонный алмазный фотопреобразователь ядерной энергии с ячеистой дислокационной структурой, эффективность которой прямо пропорциональна ширине запрещенной зоны.

• Результаты изучения влияние поверхности (111) на электронную структуру, парамагнитные и фотоэлектрические свойства алмаза позволили предложить устранять нежелательный фотоотклик в диапазоне видимого света гидрогенизацией поверхности алмаза при температуре 870К. Это должно позволить создать ультрафиолетовый и инфракрасный, в присутствии нежелательного видимого света, алмазный фотодетектор для военных и астрономических применений.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в определении способов решения поставленных задач и в анализе полученных результатов. Автором получены аналитические выражения, на их основе

составлен комплекс программ для ПЭВМ, проведены численные расчеты. Построены модели.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты представленной диссертационной работы апробированы на 22 международных научных конференциях: Ukraine-USA summer school on chemistry and physics of surfaces (Київ, Україна, 1994), Second International Symposium on diamond films (Minsk, Belarus, 1994), The International Autumn School- Conference for Young Scientists "Solid State Physics: Fundamentals and Applications" (SSPFA'95) (Ужгород, Україна, 1995), Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference (Maryland, USA, 1995), Diamond films'95 6-th European Conf. on Diamond, Diamond-like and Related Materials (Barcelona, Spain, 1995), Third international symposium on diamond films (St. Petersburg, Russia, 1996), научная конференция Донецкого Физико-технического Института им. А.А.Галкина НАНУ, посвященная 80-летию НАНУ (Донецк, Україна, 1998), Фізико-хімічні та механічні властивості алмазів (Київ, Україна, 1999), Multiscale phenomena in plasticity: from experiments to phenomenology, modeling and materials engineering. (Ouranopolis, Greece, 1999), Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society (Brighton, UK, 1999), 4-th International Symposium on Diamond Films and Related Materials. (Харків, Україна, 1999), 9-th Cimtec-World Forum on New Materials (Florence, Italy, 1999), Plasticity of materials (Acquafrida, Italy, 2000), IV Уральская школа-семинар для молодых ученых (Екатеринбург, Россия, 2000), Робоча нарада-семінар молодих вчених в галузі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, Україна, 2001), 10-th Cimtec-World Forum on New Materials (Florence, Italy, 2002), Ceram'2002 (Київ, Україна, 2002), The Physical Chemistry of Liquids "Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations" (Rhodes, Greece, 2002), XII Чтения по проблемам прочности (Петербург, Россия, 2002), международный семинар «Диоксид циркония» (Славяногорск, Україна, 2003), The Eighth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VIII) (Paris, France, 2003) и обсуждались на семинарах ДонФТИ НАНУ и КНУ имени Тараса Шевченко.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях реферируемых журналах, в 10 трудах международных конференций. Список работ приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, дополнения, выводов, списка цитированной литературы, состоящего из 162 наименований. Общий объем диссертации составляет 149 страниц, включая 50 рисунков и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе проведен анализ актуальных проблем, связанных со стабилизацией кубической фазы углерода (алмаза) и диоксида циркония, с управлением их транспортными свойствами (проводимостью электронной, дырочной и ионной) и с сочетанием свойств прочности и пластичности в сплавах.

Сделан вывод о том, что решение всех этих проблем требует исследование атомной и электронной структур и свойств низкоразмерных дефектов кристаллического строения. На основе анализа состояния исследований сделана постановка задач.

Второй раздел посвящен влиянию нульмерных дефектов (примесей, вакансий, комплекса примесь-вакансия) на электронную структуру и свойства твердых тел с ковалентной и ионной связью на примере алмаза и диоксида циркония.

В разделе рассмотрен простой известный квантово-механический метод Харрисона, пригодный для расчета электронной структуры и оценки измеряемых физических характеристик твердых тел всех типов. Он использует теорию сильной связи и базируется на одноэлектронном уравнении Шредингера. Главная особенность лежит в использовании метода LCAO (линейная комбинация атомных орбиталей) для исследования системы атомов. В этом методе индивидуальные одноэлектронные волновые функции системы представляются в виде разложения по базисными функциями атомного типа, локализованными в точках размещения атомов.

В разделе построены кластерные и ячеекные модели идеального алмаза и диоксида циркония, а также модели с разными примесями.

Сначала были рассчитаны модели идеальных кристаллов алмаза (рис.1(17C,14C,18C)) и диоксида циркония. В отличие от ковалентного алмаза, у которого заполненная зона состоит из связанных орбиталей C, заполненная валентная зона диоксида циркония состоит как из связанных орбиталей Zr и O, так и орбиталей, локализованных только на атомах кислорода. Атомный р-уровень кислорода оставляет своё положение также, как и d-уровень циркония. При этом электроны с d-уровней циркония переходят на р-уровни кислорода, обеспечивая ионный характер связи.

Потом был рассмотрен алмаз с примесью фосфора. Расчеты показали, что в алмазе орбитали, связанные с замещающим фосфором, отсутствуют в запрещенной зоне и появляются в зоне проводимости. Неспаренный электрон фосфора оказывается в зоне проводимости. Таким образом, замещающий

фосфор должен быть мелким донором. Эти теоретические результаты находились в противоречии с впервые обнаруженным ЭПР фосфора в алмазе. Для разрешения этого противоречия необходимо было рассмотреть взаимодействие фосфора с другими дефектами: вакансии и поверхностью. Заключительное обсуждение этого вопроса проведено в третьем разделе.

Следующими рассматривались модели алмаза с примесью лития. Литий был введен в разные положения кристаллической решетки (рис.2).

Из расчетов энергетического спектра было установлено, что литий в межузельных положениях алмаза образует донорные уровни (мелкий донор в гексагональном положении (рис.1 (Li-H)) и глубокий в тетраэдрическом положении (рис.1 (Li-T)), а в замещающем положении - акцепторный уровень (рис.1 (Li+16C)). Это позволило объяснить кажущиеся противоречие экспериментальных результатов по литию в алмазе разных авторов, которые наблюдали Li-донор и Li-акцептор.

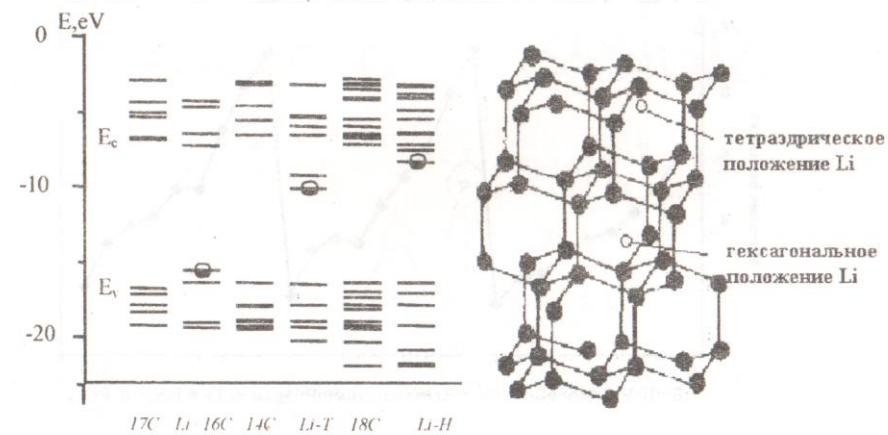


Рис.1. Одноэлектронные молекулярные орбитали энергии для идеального алмазного кластера и алмазного кластера с примесью лития.

Наше моделирование диоксида циркония с примесью хрома показало, что орбитали, связанные с замещающим хромом, появляются в запрещенной зоне диоксида циркония. Электроны хрома, не образующие связи, локализованы на

Рис. 2. Схема тетраэдрического и гексагонального положений лития в алмазе

хроме. Таким образом, из наших расчетов видно, что хром в кубической фазе диоксида циркония должен быть глубоким двойным донором, т.е. с двумя донорными электронами на каждом атоме хрома.

Также были построены модели алмаза и диоксида циркония с вакансиями. Наши расчеты показали, что вакансия в алмазе не должна быть расщепленной, а в диоксиде циркония кислородная вакансия может быть расщепленной. Были оценены энергии миграции этих вакансий и влияние на энергию миграции анионной вакансии в диоксиде циркония всех d-элементов (рис.3).

Для этих оценок значения полной энергии системы задавалось суммой энергий всех заполненных одноэлектронных молекулярных орбиталей. Т.е.

$$E_{\text{tot}} \equiv \sum n_i \epsilon_i,$$

где ϵ_i - энергия и n_i - занятость i -ой орбитали.

Приближенная оценка энергии миграции вакансии была получена контролем общей энергии ячейки.

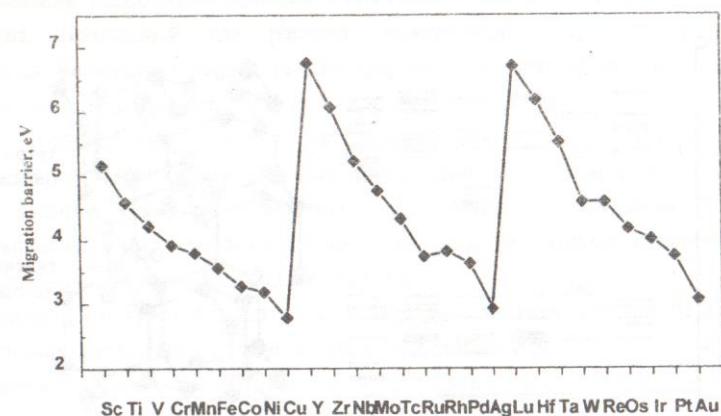


Рис. 3. Зависимость миграционного барьера анионной вакансии от атомного номера примесного d-элемента

В третьем разделе была рассмотрена электронная структура и фотоэлектрические и парамагнитные свойства двухмерных дефектов – поверхностей в твердых телах с ковалентной связью.

Как и во втором разделе использовали теорию сильной связи, которая базируется на одноэлектронном уравнении Шредингера. Одноэлектронная волновая функция была записана в виде суммы 2s- и 2p- орбиталей каждого атома углерода C¹² и в отдельности орбиталей углерода C¹³:

$$\Phi = \sum_{j=1}^{N-1} \left(c_s^j |2s^j\rangle + \sum_{k=1}^3 c_{p_k}^j |2p_k^j\rangle \right) + ^{13}c_s |2s\rangle + \sum_{k=1}^3 ^{13}c_{p_k} |2p_k\rangle,$$

где N-1 – число атомов углерода C¹² в системе; k – пробегает значение трех координатных осей.

Моделировали поверхность (111) алмаза, содержащую отдельный центральный углерод C¹³, который имеет оборванную связь, перпендикулярную к поверхности, и окруженный в первом поверхностном слое атомов шестью вторыми ближайшими соседями (атомами углерода C¹²), любой из которых содержал оборванную связь (вариант атомарно-чистой поверхности) (рис.4a), или C-H связь (вариант поверхности, покрытой водородом) (рис.4b).

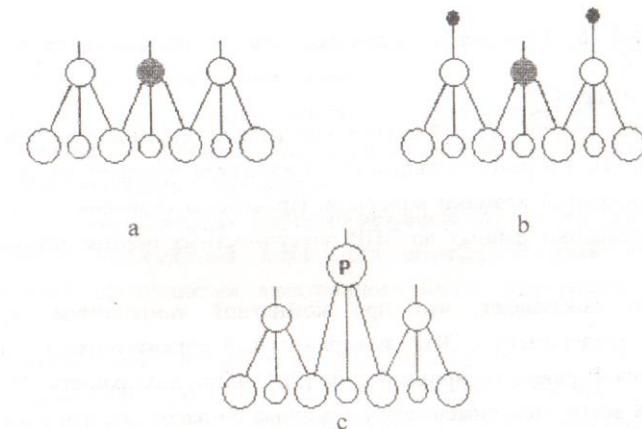


Рис. 4. Схема поверхности (111) алмаза атомарно-чистой (а), покрытой водородом (б) и поверхности с атомом фосфора (с).

Рассмотрено влияние поверхности (111) на электронную структуру, парамагнитные и фотоэлектрические свойства алмаза. Нами установлено, что уровни, связанные с поверхностью (111), появляются в запрещенной зоне, образовывая поверхностные зоны. Поверхность, покрытая водородом, не имеет уровней в запрещенной зоне.

Проанализированы параметры сверхтонкого взаимодействия на ядре углерода C¹³, расположенном на поверхности (111) алмаза.

Часть спинового гамильтонiana, что описывает сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с магнитным ядром C¹³:

$$W = A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y)$$

где A_{\parallel} и A_{\perp} компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия, которые можно представить в виде

$$A_{\parallel} = \rho_s A^* + 2\rho_p B^*,$$

$$A_{\perp} = \rho_s A^* - \rho_p B^*,$$

где A^* и B^* - константы сверхтонкого взаимодействия для свободного атома C^{13} , что обычно нельзя найти из эксперимента, но можно с достаточной точностью вычислить из волновых функций самосогласованного поля. В этом разделе использованы $A^* = 1130$ Гс и $B^* = 33$ Гс;

$\rho_s = \left({}^{13}C_s \right)^2$ - вероятность пребывания неспаренного электрона 2s- орбитали на ядре C^{13} ;

$\rho_p = \sum_{k=1}^3 \left({}^{13}C_{pk} \right)^2$ - вероятность пребывания неспаренного электрона 2p-орбитали на ядре C^{13} .

В рамках теории сильной связи проведены вычисления кластерных моделей релаксации (1x1) и реконструкции (2x1) алмазной поверхности (111) атомарно чистой и покрытой атомами водорода. Проведены сравнения теоретических и экспериментальных данных по ЭПР поверхностных парамагнитных центров в алмазе.

Анализ показывает, что при комнатной температуре, при которой проводили эксперимент с ЭПР, поверхностный парамагнитный центр едва ли располагался на реконструированной по (2x1) части поверхности (111).

Лучше всего экспериментальные данные согласовывались с вычислениями для кластера с парамагнитным центром на центральной оборванной связи при релаксации поверхностного слоя с водородом вглубь кристалла на 13 пкм (табл.1), где d – смещение поверхностного слоя по сравнению с невозмущенным положением в процентах расстояния между ближайшими соседями атомов углерода в алмазе (0.154нм).

В этом же разделе проведено моделирование фосфора на релаксированной (1x1) поверхности (111) алмаза. Сравнение результатов компьютерного моделирования фосфора, полученных в этом и втором разделах, с экспериментальными измерениями параметров ЭПР спектров парамагнитного фосфора в алмазе, которые имеют существенно анизотропный характер, разрешают сделать выводы о том, что неспаренный электрон в зоне проводимости покидает изотропное состояние с довольно большой локализацией на атоме фосфора и переходит на более близкую оборванную

связь, которая может принадлежать вакансии, ядру дислокации, внешней или внутренней границе распределения.

Таблица 1. Сверхтонкое взаимодействие на ядре углерода C^{13} на поверхности (111)

	d (%)	A_{\parallel} (Gs)	A_{\perp} (Gs)	ρ_s	ρ_p	ρ_p/ρ_s
C22	0.0	153	114	0.112	0.388	3.5
C22	8.4	114	74	0.077	0.410	5.1
C22H6	0.0	181	122	0.125	0.596	4.7
C22H6	8.0	126	62	0.074	0.646	8.7
Эксперимент		124	64	0.075	0.632	8.4

Молекулярно-орбитальный подход, примененный к фосфору на релаксированной (1x1) поверхности (111) алмаза, и сравнения с ЭПР данными разрешают сделать вывод о том, что парамагнитный фосфор в алмазе есть вторым ближайшим соседом вакантного узла решетки.

В отличие от двух предшествующих в четвертом разделе были рассмотрены волновые функции на основе уравнения Шредингера в приближении почти свободных электронов.

Была развитая динамическая квантово-механическая теория электронно-микроскопического изображения локального изгиба, который учитывает изменение условий прохождения электронного пучка при изменении угла наклона фольги.

В рамках динамической теории в двухвольновом приближении рассмотрено влияние изгиба кристаллической решетки на дифракцию электронов.

Волновая функция электронов дифрагированной волны в кристалле имеет вид:

$$\Phi_g = \left(\frac{\alpha_{1g} \alpha_{2g}}{\alpha_{1g} - \alpha_{2g}} \right) * \left(e^{i(\vec{k}_{1g} r)} - e^{i(\vec{k}_{2g} r)} \right),$$

где векторы $\vec{k}_{1g}, \vec{k}_{2g}$ - корни секулярного уравнения двухлучевого приближения, α_{1g}, α_{2g} – амплитудные коэффициенты.

Интенсивность этой волны на границе кристалла равняется

$$\Phi_g \Phi_g^*|_{z=D} \sim \sin^2 \frac{1}{2} \Delta k_z D,$$

где Δk_z -z-компоненты разности волновых векторов возбужденных блоховских волн.

Как было показано в разделе

$$\Delta k_z \approx |\vec{k}_1| \left| \operatorname{tg}(2\theta_b) \cos(\vec{k}_1 \wedge \vec{n}) \right| \vec{k}(0)^{\wedge} \vec{p}(x_0, y) + \varphi + \int_{x_0}^y k_{xy} dx - \theta_b \right| + \Delta k_{bz},$$

где вектор \vec{p} - пересечение границы зоны Бриллюэна с плоскостью падения электронной волны \vec{k}_1 ; θ_b - угол Брэгговского направления; \vec{n} - нормаль к поверхности кристалла; k_{xy} - компоненты тензора изгиба-кручения; $\Delta k_z = \Delta k_{bz}$ - при совпадении волновых векторов с Брэгговским направлением; φ - угол наклона фольги.

Условия максимума интенсивности дифрагированной волны дает уравнение экстинкционного контура на электронно - микроскопическом изображении.

Этот контур для однородного изгиба должен смещаться при изменении угла наклонения фольги φ . На специально проведенном эксперименте на микроскопе JEM-200 с гониометром было выявлено, что контур не смещается, а стягивается и исчезает.

На рис.5 показаны электронно-микроскопические экстинкционные контуры, которые изменяются при изменении углов между направлением электронного пучка и поверхности фольги от 0-6° соответственно.

Это дало возможность разработать методику измерения компонент тензора изгиба-кручение для неоднородного изгиба кристаллической решетки. С помощью новой методики проведен расчет компонент тензора для выявленных экспериментально экстинкционных контуров (рис.6).

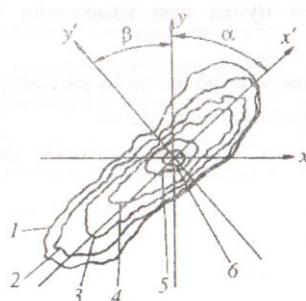


Рис.5. Экстинкционный контур в деформированном сплаве H17B10K10MT при углах наклона фольги вокруг оси [130] на $\varphi = 0-6^\circ$: схематическое изображение контура (1-0°, 2-1.2°, 3-1.8°, 4- 3°, 5-4.4°, 6-6°).

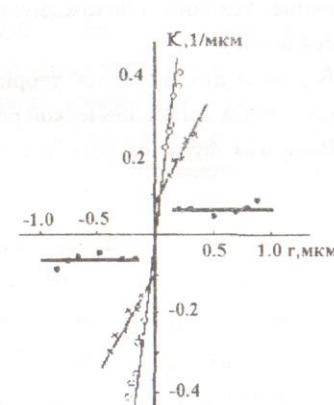


Рис.6. Зависимость компонент тензора изгиба-кручения от расстояния до центра диполя.

Было установлено, что дефектом, который образовывает эти контуры, есть локальный изгиб решетки с дипольной кривизной (рис.7).

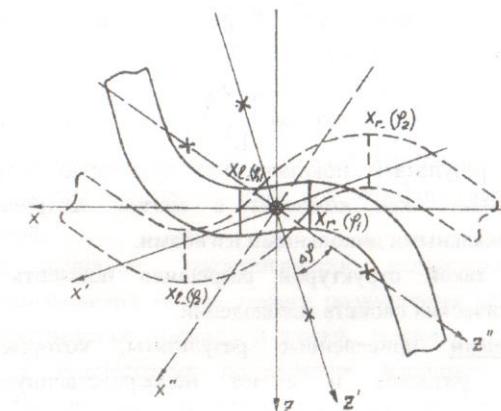


Рис.7. Наклон фольги с симметричным диполем в плоскости XZ вокруг оси OY.

В пятом разделе проведено моделирование возможной атомной структуры дипольного локального изгиба. На основе представлений теории дислокаций, в отличие от известного полного угла изгиба пластины с дислокацией, определенного Кроупою, найдено аналитическое выражение для угла локального изгиба пластины с краевой дислокацией

$$\phi(x, x_d, y, y_d, b) = \frac{3b}{4h} \left(1 - \frac{y_d^2}{h^2} \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{x_d}{l} - \theta(x - x_d) \right),$$

где l - размер пластины вдоль оси x ; x_d и y_d - координаты пересечения линией дислокации плоскости xy ; $2h$ - толщина пластины.

Градиент этого локального угла образовывает компоненты тензора изгиба-кручения.

Это разрешило сравнить экспериментально полученные компоненты тензора изгиба-кручения локального дипольного изгиба, полученные с помощью новой методики (рассмотренной в предшествующем разделе) с результатами моделирования дислокационных структур, которые представлялись в виде рядов краевых дислокаций противоположного знака в пластине и безграничном кристалле.

Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными разрешило определить параметры дислокационных рядов, которые в свою очередь дали возможность в рамках теории дислокаций рассчитать поля

деформаций и оценить поля напряжений в центре локального изгиба

$$\sigma = \mu \frac{Nb}{d}$$

и за его пределами

$$\sigma = \mu \frac{N^2 bd}{L^2}$$

Полученные результаты показали, что созданную реальную структуру можно рассматривать как композит с мягкой матрицей и жесткими включениями - локальными дипольными изгибами.

Управление такой структурой разрешило повысить прочность при сохранении пластических свойств специзелий.

В приложении приведенные результаты, которые вытекают из предшествующих разделов и имеют непосредственную практическую значимость.

Так предложен алмазный фотодетектор, для которого применения методов внутренней фотоэмиссии разрешили установить, что фотоотклик, который наблюдается, обусловлен двумя барьерами для носителей высотой 0.62 eВ и 1.38 eВ. Они соглашаются с наблюдавшимися уровнями ловушек с энергией активации в нелегированной алмазной пленке. Там же отмечалось, что уровни ловушек инертные в гидрогенизованных алмазных пленках.

Таким образом, был установлен физический механизм фотопроводимости вдоль поверхности алмазной поликристаллической пленки в видимом диапазоне спектра. Островковая проводимость обусловлена генерацией дырок в валентных зонах релаксированной (1x1) и реконструированной (2x1) частях поверхности (111) алмаза.

Это позволяет предложить специальную обработку алмазных поликристаллических пленок для ультрафиолетового фотодетектора с маленьким откликом к видимому свету. Чтобы снизить фотоотклик в видимом диапазоне, необходимо провести стык алмазной пленки при температуре 870 К и ее гидрогенизацию.

Также было рассмотрено влияние полей напряжений дислокационных стенок на зонную структуру алмаза. Предсказано, что дальнодействующие поля напряжений дислокационных стенок деформируют конфигурацию энергетических зон, увеличивая ширину запрещенной зоны. Это разрешило предложить широкозонный алмазный фотопреобразователь ядерной энергии с ячеичной дислокационной структурой, эффективность которого прямо пропорциональна ширине запрещенной зоны.

Был создан макетный образец широкозонного кремний-алмазного фотовольтаического элемента для энергоснабжения космических аппаратов, которые направляют на окраину солнечной системы, где обычные солнечные батареи не могут использоваться из-за отсутствия солнца. Установлен механизм формирования фотоотклика кремний-алмазной сэндвич-структурой в видимом диапазоне спектра. Причиной возникновения фотоЭДС есть распределение фотогенерированных носителей на границе распределения алмазная пленка - кремний через поверхностный изгиб зон. Анализ спектральной характеристики показывает, что эмиссия электронов идет при меньших энергиях, а эмиссия дырок - при больших.

Установлены основные закономерности релаксации фототока в зависимости от соотношения между такими параметрами сэндвич-структурой, как удельное сопротивление кремния и алмаза, толщина алмазной пленки с одной стороны, и параметрами потребителя, например, сопротивлением нагрузки, с другой стороны. В зависимости от параметров потребителя определены оптимальные параметры алмазной пленки, обеспечивающие наибольшую эффективность работу фотопреобразователя.

Следовательно, создание при синтезе алмазных пленок и последующей обработке слоев с различным качественным и количественным составом дислокаций позволит эффективно использовать большую часть солнечного спектра.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования показывают необходимость использования управляемых дислокационных структур в алмазных пленках для широкозонных электронных устройств и для оптимизации утилизации солнечной и ядерной энергий.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1) Впервые с помощью компьютерного моделирования в рамках одной квантово-механической модели рассчитана электронная структура и предсказано влияние всех примесных d-элементов в диокside циркония на транспортные свойства анионной вакансии.
- 2) Впервые установлена реальная атомная структура примесных центров лития и фосфора в ковалентном алмазе с помощью сравнения результатов компьютерного моделирования электронной структуры с экспериментальными данными по полупроводниковым и парамагнитным свойствам.
- 3) Впервые установлены параметры реальной структуры релаксированной (1x1) и реконструированной (2x1) атомарно-чистой и покрытой водородом поверхности (111) алмаза, контролирующие парамагнитные свойства алмазных

нанопорошков и фотоэлектрические свойства алмазных пленок.

- 4) Развита динамическая квантово-механическая теория электронно-микроскопического изображения локального неоднородного изгиба кристаллической решетки, учитывающая изменение условий прохождения электронного пучка при изменении угла наклона, позволяющая измерять компоненты тензора изгиба-кручения.
- 5) Определены параметры локального дипольного изгиба, контролирующие физико-механические свойства металлов и сплавов. Используя полученные параметры, установлена дислокационная структура такого изгиба, рассчитаны поля деформаций и оценены поля напряжений, вызываемые этим изгибом в пластине и неограниченном кристалле.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Константинова Т.Е., Токий Н.В., Примислер В.Б., Добриков А.А. Анализ экстинкционного контура от локального изгиба кристаллической решетки кривизной// Электронная микроскопия и прочность материалов.-1994.-С.60- 70.
2. Tokiy N.V., Savina D.L., Tokiy V.V. Influence of hydrogen on reconstruction of diamond (111) (2x1) surface by the ESR// Functional materials. - 1995. -V.2, №1.-P. 156-159.
3. Tokiy N.V., Grebenyuk M.V., Tokiy V.V. Simulation of Phosphorus on Diamond surface (111) and its hyperfine structure// Functional materials. -1995, -т.2, №2. -C.294-295.
4. Tokiy V.V., Timchenko V.I., Soroka V.A., Tokiy N.V., Spitsyn B.V., Builov L.L. Diamond Film Metal-Semiconductor- Metal Photodetector //Applications of Diamond Films and Related Materials:Third International Conference /editor: A.Feldman, Y.Tzeng, W.A.Yarbrough, M. Yoshikawa, and M.Murakawa -N.Y.: NIST,-1995, -P.145-148.
5. Tokiy V.V., Timchenko V.I., Soroka V.A., Tokiy N.V., Spitsyn B.V., Builov L.L. Spectral characteristic of Diamond- Silicon Sandwich structures of Photodiode, Photoconductor and MISFET//Applications of Diamond Films and Related Materials:Third International Conference /editor: A.Feldman, Y.Tzeng, W.A.Yarbrough, M. Yoshikawa, and M.Murakawa-N.Y.: NIST, 1995.- P.149-152.
6. Варюхин В.Н., Константинова Т.Е., Токий Н.В. Дислокационная модель локального изгиба//Физика и техника высоких давлений.-1998.-Т.8,№ 1.-С.14-26

7. Токий Н.В., Константинова Т.Е., Варюхин В.Н. Дислокационная модель центральной области локального изгиба// Металлофизика и новейшие технологии.- 1998.- Т. 20, № 11.-С.71-79.

8. Tokiy V.,Savina D.,Tokiy N.,Konstantinova T.,Varyuhin V. The electronic structure and charge distribution in doped and undoped diamond and zirconia// ФТВД. -1998.- Т.8, №4 - С.56-60.

9. Tokiy V.V., Tokiy N.V., Konstantinova T.E., Varyuhin V.N. Cluster calculations of the electronic structure in cubic and tetragonal phases of zirconia with oxygen vacancy// British Ceramic Proceeding -1999.- V.2, №60.- P.491-492.

10. Tokiy Valentine, Savina Diana, Tokiy Nataly, Konstantinova Tatjana, Varyuhin Victor. Cluster calculations of the electronic structure and charge distribution in doped and undoped diamond and zirconia //Diamond Films./ Editor P.Vincenzini.-Faenza: TECHNA.-1999.-P.193-200.

11. Tokiy N., Varyuhin V.N., Tokiy V.V. Cell modeling of vacancy and split-vacancy in diamond// Proceedings of 4-th international symposium on diamond films and related materials.-ISDF4.- 1999.- P.99-102.

12. Tokiy N.V., Konstantinova T.Ye., Varyukhin V.N. The dislocation model of the central part of local bending// Met. Phys. Adv. Tech.- 2000.-V.18. -Р.1303-1315.

13. Токий Н.В. Моделирование электронной структуры и функциональных свойств алмаза и диоксида циркония//Алмазные пленки и пленки родственных материалов. (ISTFE-12)- 2001.-с.43-52.

14. Токий В.В., Тимченко В.И., Сорока В.А., Токий Н.В., Спицын Б.В., Буйлов Л.Л. Алмазный фотодетектор на основе структуры металл - диэлектрик – металл //ФТВД. - 2002.-№3-С.131-135.

15. Tokiy N.V., Konstantinova T.E., Tokiy V.V., Savina D.L. Influence of oxigen vacancies and 26 d-impurity on electronic and transport properties of zirconia// Electroch. Soc. Proc.- V.2003-07, N 1934 (T1).- 2003. - P. 181-186.

16. Tokiy Natalia, Timchenko Vladimir I. Influence of parameters of finite dislocations wall on elastic stresses and forbidden energy gap in diamond//Second international symposium on diamond films.-Minsk (Belarus).- 1994.- P.158-159.

17. Tokiy N.V., Timchenko V.I. Application of diamond films in devices with the surface photoeffects // Proceedings of the International Autumn School - Conference for Young Scientists "Solid State Physics: Fundamentals and Applications" (SSPFA'95).- Ужгород (Украина).- 1995.-Р.R35-R36.

18. Токій Н.В. Моделювання електронної структури та функціональних властивостей твердих тіл// Міжнародна конференція студентів і молодих

науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА Тези доповідей. - Львів (Україна) -2001.-С.215-216.

Токій Н.В. Моделювання впливу дефектів кристалічної будови на електронну підсистему кристалу. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла. – Донецький фізико-технічний інститут імені О.О.Галкіна, Національна академія наук України, Донецьк, 2004.

Дисертація присвячена питанням виявлення механізмів формування структур і фізичних властивостей кристалічних середовищ різних типів з іонним, ковалентним і металевим зв'язками. Розроблено методику моделювання впливу дефектів низької розмірності (домішок, вакансій, локальних вигинів, дислокаций, зовнішніх поверхонь) на атомну і електронну структури таких кристалів, що визначають їх конструкційні та функціональні властивості. Моделювання включає розрахунок впливу цих дефектів на електронний енергетичний спектр, електронне зображення, електронні, парамагнітні, транспортні і механічні властивості кристалів, у рамках теорії сильного зв'язку, теорії дислокаций, теорії дифракції електронів.

За допомогою комп'ютерного моделювання в рамках однієї квантово-механічної моделі розрахована електронна структура та передбачено вплив усіх домішкових d-елементів у діоксиді цирконію на транспортні властивості аніонної вакансії.

На підставі розробленої методики встановлена реальна атомна структура домішкових центрів літію і фосфору в ковалентному алмазі за допомогою порівняння результатів комп'ютерного моделювання електронної структури з експериментальними даними по напівпровідниковим і парамагнітним властивостям.

Встановлено параметри реальної структури релаксованої (1x1) і реконструйованої (2x1) атомарно-чистої і покритої воднем поверхні (111) алмаза, що контролюють парамагнітні властивості алмазних мікро- і нанопорошків, а також фотоелектричні властивості алмазних плівок.

Розвинуто динамічну квантово-механічну теорію електронно-мікроскопічного зображення локального неоднорідного вигину кристалічної гратки, що враховує зміну умов проходження електронного пучка при зміні кута нахилу фольги, що дозволяє вимірювати компоненти тензора вигину-крутіння. Визначено параметри локального дипольного вигину, що контролюють фізико-механічні властивості металів і сплавів. Використовуючи отримані параметри,

установлена можлива дислокаційна структура такого вигину, розраховані поля деформацій і оцінені поля напружень, що викликані цим вигином у пластині та необмеженому кристалі.

Створено фізичні основи цілеспрямованого формування сполуки та структури кристалів з низьковимірними недосконалостями, що мають нові корисні властивості.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, низьковимірні недосконалості, електронна структура, ковалентний, іонний та металевий зв'язки, парамагнітні, електрофізичні, оптичні, механічні властивості.

Токій Н.В. Моделирование влияния дефектов кристаллического строения на электронную подсистему кристалла. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Донецкий физико-технический институт имени А.А.Галкина, Национальная академия наук Украины, Донецк, 2004.

Диссертация посвящена вопросам выявления механизмов формирования структур и физических свойств кристаллических сред разных типов с ионной, ковалентной и металлической связями. Разработана методика моделирования влияния дефектов низкой размерности (примесей, вакансий, локальных изгибов, дислокаций, внешних поверхностей) на атомную и электронную структуры таких кристаллов, определяющие их конструкционные и функциональные свойства. Моделирование включает расчет влияния этих дефектов на электронный энергетический спектр, электронное изображение, электронные, парамагнитные, транспортные и механические свойства кристаллов в рамках теории сильной связи, теории дислокаций, теории дифракции электронов.

С помощью компьютерного моделирования в рамках одной квантово-механической модели рассчитана электронная структура и предсказано влияние всех примесных d-элементов в ионном диокside циркония на транспортные свойства анионной вакансии.

На основании разработанной методики установлена реальная атомная структура примесных центров лития и фосфора в ковалентном алмазе с помощью сравнения результатов компьютерного моделирования электронной структуры с экспериментальными данными по полупроводниковым и парамагнитным свойствам.

Установлены параметры реальной структуры релаксированной (1x1) и реконструированной (2x1) атомарно-чистой и покрытой водородом поверхности (111) алмаза, контролирующие парамагнитные свойства алмазных микро- и

нанопорошков, а также фотоэлектрические свойства алмазных пленок.

Развита динамическая квантово-механическая теория электронно-микроскопического изображения локального неоднородного изгиба кристаллической решетки, учитывающая изменение условий прохождения электронного пучка при изменении угла наклона фольги, позволяющая измерять компоненты тензора изгиба-кручения. Определены параметры локального дипольного изгиба, контролирующие физико-механические свойства металлов и сплавов. Используя полученные параметры, установлена возможная дислокационная структура такого изгиба, рассчитаны поля деформаций и оценены поля напряжений, вызываемые этим изгибом в пластине и неограниченном кристалле.

Созданы физические основы целенаправленного формирования состава и структуры кристаллов с низкоразмерными несовершенствами, которые имеют новые полезные свойства, позволяющие предложить:

технологические приемы создания заданного типа проводимости алмаза, открывающие пути изготовления высоконадежного, стойкого к высоким температурам, радиации и агрессивному окружению алмазного диода;

широкозонный алмазный фотопреобразователь ядерной энергии с ячеистой дислокационной структурой, эффективность которого прямо пропорциональна ширине запрещенной зоны;

устранять нежелательный фотоотклик видимого света гидрогенизацией поверхности алмаза при температуре 870К, что позволит создать ультрафиолетовый и инфракрасный, в присутствии нежелательного видимого света, алмазный фотодетектор;

рассмотрение нульмерных дефектов в ионных структурах позволило предложить использовать нанопорошки диоксида циркония для электродов и электролитов топливных элементов, а также как инертную матрицу для ядерного горючего;

создание реальной структуры металлов и сплавов с мягкой матрицей и жесткими включениями - локальными дипольными изгибами, позволившей повысить прочность при сохранении пластических свойств специзелий.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, низкоразмерные несовершенства, электронная структура, ковалентная, ионная и металлическая связи, парамагнитные, электрофизические, оптические, механические свойства.

Tokiy N.V. Modeling of influence of defects of crystal structure on electronic subsystem of a crystal. – Manuscript.

Thesis on search of the scientific degree of candidate of physical and mathematical science, speciality 01.04.07 - solid state physics. – A.A.Galkin

Donetsk Physico-Theoretical Institute, National Academy of Science of Ukraine, Donetsk, 2004.

The dissertation is devoted to questions of revealing of mechanisms of formation of structures and physical properties of crystals of different types with ionic, covalent and metal connection. The technique of modeling of influence of defects of low dimension (impurity, vacancies, local bends, dislocations, external surfaces) on atomic and electronic structures of such crystals determining their constructional and functional properties is developed. The modeling includes account of influence of these defects on an electronic energy spectrum, electronic image, electronic, paramagnetic, transport and mechanical properties of crystals, within the framework of the tight-binding theory, theory of dislocations, theory of diffraction of electrons.

With the help of computer modeling within the framework of one quantum-mechanical model the designed electronic structure also is stipulated influence all impurity d- of elements in zirconia on transport properties of anion vacancy.

On the basis of the developed technique the real atomic structure impurity of centers lithium and phosphorus in covalent diamond with the help of comparison of results of computer modeling of electronic structure with experimental data on semiconductor and paramagnetic to properties is established.

The parameters of real structure of atomic-pure and covered with hydrogen relaxation (1x1) and reconstructed (2x1) of the diamond surface (111) supervising paramagnetic properties diamond micro- and nanopowders and also photoelectric properties diamond films are established.

The dynamic quantum-mechanical theory of the electronic-microscopic image of a local non-uniform bend of a crystal lattice taking into account change of conditions of passage of an electronic beam is advanced at change the foil inclination angle of a allowing to measure components of bending-torsion tensor. The parameters local dipole of a bend supervising physical-mechanical properties of metals and alloys are determined. Using the received parameters, the structure of such bend is established possible dislocation, the fields of deformations are designed and the stress fields caused by this bend in a plate and unlimited crystal are appreciated.

The physical bases of purposeful formation of structure and structure of crystals with low dimension by imperfections are created which have new useful properties.

Keywords: computer modeling, low dimensional of imperfections, electronic structure, covalent, ionic and metal connection, paramagnetic, electro- physical, optical, mechanical properties.

Подписано к печати 13.06.2004

Формат 60x84/16

Тираж 100 экз. Заказ №3

Ризограф ДонФТИ НАН Украины
83114, Украина, г. Донецк,
ул.Р.Люксембург,72.