

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.384.83

Б.И. Колотилин, А.П. Борисовский

РАСЧЁТ ПОЛОЖЕНИЯ ВЕРШИН ОБЩИХ ЗОН СТАБИЛЬНОСТИ ДЛЯ КВАДРУПОЛЬНЫХ МАСС АНАЛИЗАТОРОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ПИТАНИИ

Представлены результаты исследований по методике расчёта параметров импульсных диаграмм стабильности для квадрупольных фильтров масс и трёхмерных ионных ловушек. Приведены аналитические выражения, связывающие параметры высокочастотного напряжения импульсной формы с конфигурацией зон стабильности. Преимущество полученных соотношений заключается в возможности уменьшения на порядок затрат машинного времени, необходимого для определения конфигурации границ зон стабильности и положения кривых, на которых лежат первая и вторая вершины общих зон стабильности при любых значениях параметра эллипсности электродной системы и отношений длительностей рабочих импульсов.

Ключевые слова: высокочастотные электрические поля, диаграмма стабильности, траектории движения заряженных частиц, уравнение Хилла, осесимметричный анализатор, фильтр масс.

Введение. Квадрупольные масс-анализаторы широко применяются в науке и технике: это газоанализ, исследование кинетики химических реакций, анализ молекулярных потоков вещества в вакууме (имеющих, в частности, большое значение для развития тонкопленочной и полупроводниковой интегральной микроэлектроники), процессов сорбции – десорбции различных газов на поверхности твердых тел, анализ состава слоев атмосферы планет, диагностика плазмы, контроль загрязнения окружающей среды и т.д. Движение заряженных частиц в высокочастотных электрических полях в таких приборах во многом определяется конфигурацией зон диаграмм стабильности и положением на них рабочих точек частиц. Поэтому важный этап любого исследования свойств таких полей связан с расчётом конфигурации зон стабильности на диаграмме стабильности.

Цель работы заключается в исследовании и разработке способов улучшения аналитических параметров гиперболоидных масс-анализаторов с частотной развёрткой спектров масс.

Методика расчёта. В линейном случае задача определения траектории движения

заряженной частицы в гиперболоидном масс-анализаторе с квадратичным распределением потенциала сводится к решению трёх независимых дифференциальных уравнений Хилла [1]. Такие уравнения при произвольной форме внешнего воздействия не имеют аналитического решения.

При импульсной форме высокочастотного (ВЧ) напряжения прямоугольной формы, подаваемого на электроды, уравнения преобразования проекции координаты и скорости на избранную ось после воздействия n -периода ВЧ поля могут быть записаны в следующем виде [2]:

$$\begin{aligned} y(n+1) &= y(n)\psi_1(\Delta) + y'(n)\psi_2(\Delta), \\ y'(n+1) &= y(n)\psi_3(\Delta) + y'(n)\psi_4(\Delta), \end{aligned} \quad (1)$$

где $y(n)$ и $y'(n)$ - координата и составляющая скорости частицы «до воздействия» n -импульса, $y(n+1)$ и $y'(n+1)$ - соответствующие величины «после воздействия», Δ – фаза определения $y(n)$ и $y'(n)$. Для определения $\psi_i(\Delta)$ имеются два фундаментальных соотношения:

$$\beta = \frac{1}{2} [\psi_1(\Delta) + \psi_4(\Delta)]$$

$$\psi_1(\Delta)\psi_4(\Delta) - \psi_2(\Delta)\psi_3(\Delta) = 1, \quad (2)$$

где β - величина, однозначно определяющая параметр стабильности Ляпунова. На границах зон стабильности β принимает значения ± 1 . Для импульсного ВЧ сигнала прямоугольной формы можно подобрать такую фазу $\Delta = \Delta_1$, при которой $\psi_1(\Delta_1) = \psi_4(\Delta_1)$, и в силу справедливости второго уравнения системы (2) на границах зон стабильности должно выполняться условие:

$$\psi_2(\Delta_1) \cdot \psi_3(\Delta_1) = 0. \quad (3)$$

Оказывается, что фаза Δ_1 соответствует середине либо положительного, либо отрицательного импульсов, составляющих период ВЧ сигнала. Условиям $\psi_2(\Delta_1) = 0$ и $\psi_3(\Delta_1) = 0$ соответствует пара уравнений, каждое из которых определяет конфигурацию соответствующих зон стабильности по r и z координате при импульсном ВЧ питании электродов масс-анализатора:

$$\sqrt{a} \operatorname{th}(0.5\sqrt{a}) = -\lambda\sqrt{q} \operatorname{th}(0.5\sqrt{q}), \quad (4.1)$$

$$\sqrt{a} \operatorname{th}(0.5\sqrt{a}) = -\frac{\lambda\sqrt{q}}{\operatorname{th}(0.5\sqrt{q})}, \quad (4.2)$$

$$\frac{\operatorname{th}(0.5\sqrt{a})}{\sqrt{a}} = -\frac{\operatorname{th}(0.5\sqrt{q})}{\lambda\sqrt{q}}, \quad (4.3)$$

$$\frac{\operatorname{th}(0.5\sqrt{a})}{\sqrt{a}} = -\frac{1}{\lambda\sqrt{q} \cdot \operatorname{th}(0.5\sqrt{q})}, \quad (4.4)$$

где $a = \sigma\chi V_1 t_1^2$; $q = \sigma\chi V_2 t_2^2$; σ - удельный заряд иона; χ - геометрический фактор электродной системы анализатора; V_1 и V_2 - амплитуды импульсов, подаваемых на электроды; t_1 и t_2 - соответствующие длительности импульсов; $\lambda = t_1/t_2$. На рисунке 1 приведена форма высокочастотного напряжения, подаваемого на электроды масс-анализатора.

Поскольку имеет смысл только случай разнополярных импульсов, то a и q всегда имеют противоположные знаки.

Для гиперболоидного анализатора с эллиптическими электродами связь между значениями a и q для r и z координатных осей имеет вид:

$$\begin{aligned} a_z &= -(1 + p_0) a_r, \\ q_z &= -(1 + p_0) q_r, \end{aligned} \quad (5)$$

где p_0 - параметр эллипсности электродной системы. Для осесимметричного анализатора $p_0 = 1$, а для фильтра масс $p_0 = 0$.

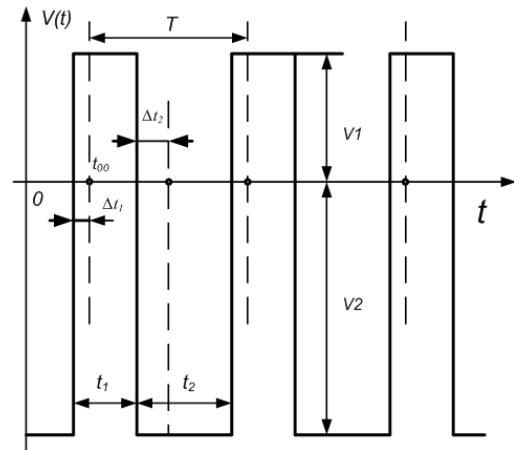


Рисунок 1 - Форма ВЧ напряжения, подаваемого на электроды масс-анализатора типа «трёхмерная ионная ловушка» при импульсном питании

На рисунке 2-I приведён расчёт границ зон стабильности для скважности сигнала $S = 2,0$ с использованием соотношений (4.1-4.4). На рисунке 2-II - для скважности сигнала $S = 1,9$.

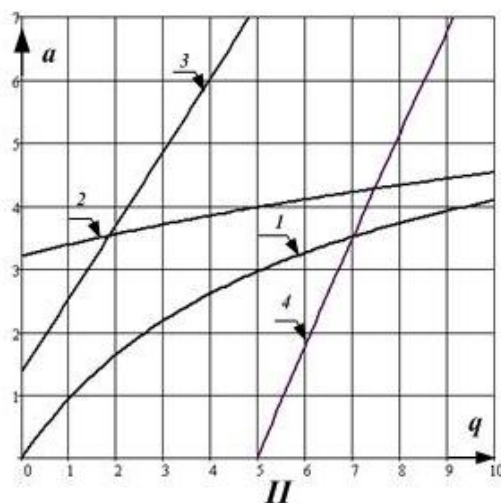
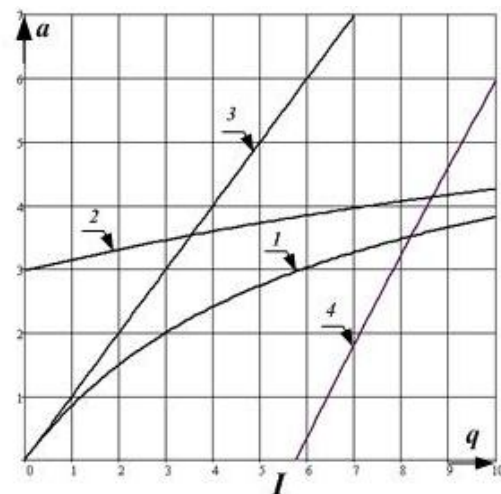


Рисунок 2 - Конфигурации первых зон стабильности для осесимметричного масс-анализатора ($p_0 = 1$) при двух значениях скважности питающего ВЧ напряжения $S = T/\tau_n$ с границами, рассчитанными по соотношениям: 1-4.1; 2-4.2; 3-4.3; 4-4.5

Видно, что изменение скважности питающего ВЧ напряжения приводит к изменению положения вершин общей зоны диаграммы стабильности, а также к изменению их конфигурации. Рабочие точки ионов на диаграмме стабильности лежат на рабочей прямой $a = \lambda_0 q$, где $\lambda_0 = (V_1/V_2)\lambda^2$. Поскольку a и q имеют противоположные знаки, система (4) описывает бесчисленное множество зон стабильности.

Преимущество полученных соотношений системы (4) перед классическими методами расчёта [3], заключается не только в том, что они позволяют без значительных затрат машинного времени определять конфигурацию границ зон стабильности, но и в том что с их помощью удаётся получить простые соотношения (6), определяющие кривые, на которых лежат первая и вторая вершины общих зон стабильности при любых значениях p_0 и λ :

$$\frac{\text{th}(0.5\sqrt{a})}{\text{tg}(0.5\sqrt{(1+p_0)a})} = \text{tg}(0.5\sqrt{q})\text{th}(0.5\sqrt{(1+p_0)q}), \quad (6)$$

$$\text{th}(0.5\sqrt{(1+p_0)a})\text{tg}(0.5\sqrt{a}) = \frac{\text{th}(0.5\sqrt{q})}{\text{tg}(0.5\sqrt{(1+p_0)q})}.$$

Один из недостатков импульсного ВЧ питания электродов квадрупольного масс-анализатора проявляется в снижении разрешающей способности при развёртке спектров масс при изменении частоты. Причина этого эффекта заключается в том, что из-за влияния изменения относительной длительности фронтов $\tau_{\text{фр}}/T$ напряжения питания импульсной формы при осуществлении развёртки спектров масс изменением частоты ВЧ напряжения питания происходит смещение вершины общей диаграммы стабильности, как это показано на рисунке 3.

При изменении относительной длительности от 0,1 до 0,01 положение вершины диаграммы стабильности переместится из т. «А» в т. «В». Точками на рисунке показаны положения вершины «А» при разных значениях скважности S питающего напряжения при постоянной относительной длительности фронтов.

На основании приведённых расчётов был предложен способ развёртки спектров масс, позволяющий компенсировать это смещение [6]. С целью повышения стабильности разрешающей способности при изменении частоты ВЧ напряжения в сторону уменьшения частоты синхронно с её изменением уменьшают скважность по закону:

$$S = S_0 - \alpha M, \quad (7)$$

где $S = T/\tau$; T - период ВЧ напряжения, τ - длительность импульса, α - численный коэффициент

($\alpha = 0,005 - 0,0005$), зависящий от угла наклона рабочей прямой на общей диаграмме стабильности, M - массовое число (а.е.м.).

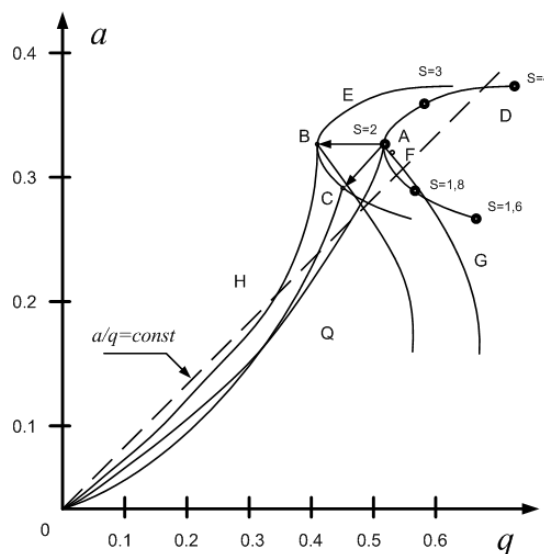


Рисунок 3 - Смещение вершины общей диаграммы стабильности для масс-анализатора типа «трёхмерная ионная ловушка» при развёртке спектров масс изменением частоты ВЧ поля синхронно с изменением скважности сигнала

При этом вершина общей диаграммы стабильности смещается из точки «А» в точку «С». Таким образом, вершина общей диаграммы стабильности смещается параллельно рабочей прямой, что обеспечивает постоянство разрешающей способности $\rho = M/\Delta M$ при осуществлении развёртки спектра масс. Точка «А» соответствует положению вершины общей диаграммы стабильности «G» для скважности ВЧ импульсного напряжения $S = T/\tau_{\text{имп}}$ и отношения $\tau_{\text{фр}}/T = 0,1$. Точка «В» соответствует положению вершины диаграммы стабильности для значения $\tau_{\text{фр}}/T = 0,01$.

Заключение. Получены аналитические выражения, позволяющие находить конфигурацию диаграмм стабильности при импульсной форме ВЧ напряжения питания, что важно при создании гиперболических масс-спектрометров. Рассмотрен способ стабилизации разрешающей способности в процессе развёртки спектра масс изменением частоты ВЧ напряжения за счёт синхронного изменения скважности питающего напряжения. Предложенный способ позволяет стабилизировать разрешающую способность на заданном уровне ($\rho = 300$) с точностью $\Delta\rho < 1\%$. Результаты исследований методики расчётов импульсных диаграмм стабильности были использованы при разработке прибора «МАЛ-1Ф» для космических исследований по проекту «Фобос-Грунт» [4,5].

Библиографический список

1. Колотилин Б.И. Гиперболоидные масс-спектрометры типа «трехмерная ловушка». Дисс. на соискание учёной степени д.т.н. Рязань. 1997. 529 с.

2. Шеретов Э.П., Борисовский А.П., Банин В.И. К вопросу о расчёте положения вершин общих зон стабильности для гиперболоидных масс-анализаторов при импульсном питании // Журнал технической физики (ЖТФ). 1988. т. 58., вып. 9, С. 1813-1815.

3. Борисовский А.П. Влияние фронтов питающего импульсного напряжения на параметры гиперболоидных масс-спектрометров для космических исследований // Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань, 1986, С. 29-33.

4. Гуров В.С., Колотилин Б.И., Мамонтов Е.В.,

Весёлкин Н.В., Дубков М.В., Борисовский А.П. Система импульсного высокочастотного питания для гиперболоидных масс-анализаторов космических аппаратов // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 3. С. 102-105.

5. Гуров В.С., Колотилин Б.И., Дубков М.В., Весёлкин Н.В., Буробин М.В., Малютин А.Е., Мамонтов Е.В., Борисовский А.П. Масс-спектрометр «МАЛ - 1Ф» // Тез. докл. на V Международной конференции «Космонавтика, радиоэлектроника, геоинформатика», 2007. Рязань, С. 103-104.

6. А.с. №1661871. Способ развёртки спектров масс в гиперболоидном масс-спектрометре. А.П. Борисовский, В.И. Банин // Опубл. в б.и. № 25 от 07.07.91.

УДК 621.382.3

Т.А. Холомина, С.А. Кострюков, А.С. Лактюшкин

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ НИЗКОЧАСТОТНОГО ШУМА

Предложена модель, включающая учет влияния эффекта Френкеля на значение энергии ионизации глубоких уровней полупроводниковых барьерных структур. Энергия ионизации глубоких уровней определена методом спектроскопии низкочастотного шума с учетом и без учета влияния эффекта Френкеля. Приведены результаты исследования влияния обратного электрического смещения на спектры низкочастотного шума барьеров Шоттки.

Ключевые слова: глубокие уровни, спектроскопия низкочастотного шума.

Введение. Изучение природы формирования низкочастотного (НЧ) шума в полупроводниковых барьерных структурах имеет особое значение, поскольку шумовые характеристики оказывают значительное влияние на параметры и надежность микроэлектронных устройств. Глубокие центры (ГЦ), создаваемые различными дефектами структуры, играют важную роль в процессах генерации НЧ-шума в полупроводниковых приборах.

Одним из наиболее информативных методов изучения параметров глубоких уровней (ГУ) является спектроскопия низкочастотного шума. Методика расчета параметров ГЦ определяется физическими моделями, описывающими релаксационный процесс формирования низкочастотных флуктуаций.

При исследованиях в качестве функции отклика используются спектр либо температурная зависимость спектральной плотности мощности (СПМ) НЧ-шума. Для определения параметров ГУ используются максимумы температурных

зависимостей СПМ, измеренных при фиксированной частоте f_b или характерные частоты перегиба (изменения наклона) спектров НЧ-шума при фиксированной температуре T . В обоих случаях выполняется условие $2\pi f_b \tau = \omega_b \tau = 1$, где ω_b – круговая частота, соответствующая перегибу или максимуму, τ – время релаксации процесса. Энергию ионизации ГУ обычно определяют по наклону зависимостей Аррениуса $\lg \tau = \varphi(1/T)$.

Отметим, что многие, часто альтернативные, теории генерации НЧ-шума в полупроводниковых барьерных структурах имеют характерные общие черты:

- удовлетворительное соответствие экспериментальных результатов расчетным при описании спектров НЧ-шума суперпозицией множества составляющих лоренцевой функции, характеризующегося набором времен релаксации процессов;

- доминирующее влияние на спектры НЧ-шума флуктуаций зарядового состояния, созданных дефектами структуры глубоких центров,

пространственно локализованных на внешней границе (поверхности) или в области пространственного заряда (ОПЗ) барьерной структуры;

- термоактивационный характер низкочастотных флуктуаций, обусловленных генерацией носителей с глубоких уровней;

- практически нереализованное в большинстве моделей стремление описать токовый НЧ-шум как явление, сопровождающее направленное движение носителей заряда под действием электрического поля ОПЗ.

Применение активационно-дрейфовой модели к описанию генерации НЧ-флуктуаций тока в физических барьерных слоях не только диодов Шотки и несимметричных $p-n$ -переходов, но и полевых транзисторов позволяет наиболее полно учесть указанные выше особенности такого релаксационного процесса. Физический механизм генерации НЧ-шума в полупроводниковых барьерных структурах при обратном смещении состоит в реализации двух совместных событий (для полупроводника n -типа): эмиссии электронов в активной части как результата тепловых флуктуаций и дрейфа носителей к электронейтральной области барьерной структуры. Аналогично случаю релаксационной спектроскопии ГУ для получения достоверных данных о параметрах ГЦ необходимо, чтобы обратное смещение $U = U_s$ обеспечивало пролет активированных с ГУ носителей заряда сквозь ОПЗ в электронейтральную область базы.

Целью настоящей работы явилось развитие активационно-дрейфовой модели генерации НЧ-шума в физически барьерных слоях на основе учета эффекта Френкеля.

Теоретические исследования. Результаты, полученные нами в последнее время, позволяют утверждать, что активационно-дрейфовый механизм присущ вкладу в НЧ-шум как поверхностных глубоких центров, где большой изгиб зон относительно уровня Ферми (W_F) обеспечивает эмиссию носителей с более глубоких ловушек, так и объемных (при их достаточно высокой концентрации в ОПЗ). Резонансные максимумы шума могут соответствовать эмиссии носителей в любом сечении ОПЗ, где пересекаются W_F и глубокий уровень W_t . Эмиссия сопровождается переносом активированных носителей в направлении нейтральной базы. Таким образом, создаются флуктуационные импульсы тока случайной длительности с распределением амплитуд по закону Гаусса. Проведенный анализ опубликованных в литературе экспериментальных результатов исследования спектров, а также температурных зависимостей СПМ НЧ-шума показал, что соот-

ветствующие кривые для диодов Шотки, несимметричных $p-n$ -переходов и полевых транзисторов имеют качественно сходный характер. Это указывает на единый механизм формирования токового шума в таких приборах [1].

В последние годы разработана автоматизированная экспериментальная установка низкочастотной шумовой спектроскопии глубоких уровней и проведены экспериментальные исследования [2-4].

Активационно-дрейфовая модель получила теоретическое развитие, сущность которого состоит в том, что процесс генерации носителей заряда с ГЦ сопровождается эффектом Френкеля, т.е. понижением потенциального барьера для носителя заряда (электрона) сильным электрическим полем (рисунок 1).

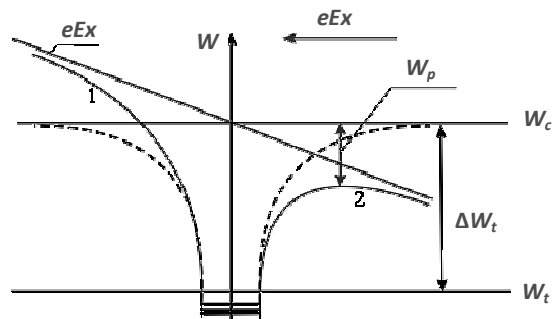


Рисунок 1 – Суммарный потенциальный барьер для электронов атома-донора. Кривые 1 и 2 (пунктир) соответствуют изменению исходной формы потенциального барьера после приложения электрического поля

В работе [4] предложена модель, позволяющая уточнить значение энергии ионизации ГЦ за счет учета понижения потенциального барьера для электрона под действием электрического поля – эффекта Френкеля.

Для описания взаимодействия носителей заряда с глубокими центрами использовались представления о дальнедействующем кулоновском потенциале. Зависимость потенциальной энергии электрона от координаты $W(x)$ при этом определялась выражением

$$W(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 x}, \quad (1)$$

которое применимо к заряженным мелким донороподобным легирующим примесям в диапазоне низких (обычно до 100 К) температур, соответствующих области примесной проводимости. Ионизация глубоких уровней происходит при более высокой, по сравнению с мелкими, температуре, поэтому модель применена к описанию процессов ионизации ГУ при комнатной температуре. Волновая функция ГУ локализована вблизи центра и не является, в

отличие от волновых функций мелкой примеси, периодической функцией координат, а характеризуется резким спадом по экспоненциальному закону.

Для описания процесса генерации носителей заряда с ГУ применена модель экранированного кулоновского потенциала, позволяющая обобщить эффект Френкеля – Пула и на нейтральные глубокие центры, поскольку нельзя с уверенностью считать, что все ГУ, имеющиеся в образце, являются электрически активными. При выводе аналитического соотношения, позволяющего определить энергию ионизации глубоких центров, применено приближение экранированного кулоновского потенциала.

Потенциальная энергия электрона при учете экранирования заряженного центра свободными носителями заряда описывается выражением [5]:

$$W(x) = -\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 x} \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right), \quad (2)$$

где L_D – длина экранирования, определяемая как

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{n_0 e^2}}. \quad (3)$$

В выражении (3) k – постоянная Больцмана, T – температура исследуемого образца. При $x \gg L_D$ потенциальная энергия $W(x)$ быстро убывает по абсолютной величине и система «заряженный центр + экранирующие носители» ведет себя как нейтральная.

Получено соотношение, определяющее зависимость понижения высоты потенциального барьера от величины напряжения обратного смещения. Ход потенциальной кривой, описывающей барьер в присутствии внешнего поля (рисунок 1), аналитически представили как

$$W(x) = -\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 x} \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) = eEx, \quad (4)$$

где E – напряженность внешнего электрического поля.

Для определения величины понижения потенциального барьера нашли экстремум потенциальной кривой как функции x . Для этого получили производную от выражения (4) и приравнивали ее нулю:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial x} &= \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 x^2} \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) + \\ &+ \frac{e^2}{L_D \varepsilon\varepsilon_0 x} \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) - eE = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Упростили выражение (5):

$$\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{L_D + x}{x^2 L_D} \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) - E = 0. \quad (6)$$

Аналитическое выражение для x из данного уравнения получить не удалось ввиду определенной сложности последнего, но значение x нашли с помощью численных расчетов при известных значениях параметров уравнения (6).

Далее по соотношению (4) находили выражение для значения энергии понижения высоты потенциального барьера $\Delta W_p = |W|$ при подстановке вместо x величины x_0 , удовлетворяющей (6):

$$\Delta W_p = -\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 x_0} \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{L_D}\right) - eEx_0. \quad (7)$$

Из соотношения (7) получили зависимость значения энергии понижения высоты потенциального барьера от напряжения обратного смещения. При этом имели систему двух соотношений, поскольку x_0 находили из выражения (8), которое в свою очередь также содержит величину E , зависящую от напряжения обратного смещения:

$$\begin{cases} \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{L_D + x_0}{x_0^2 L_D} \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{L_D}\right) - \\ - \sqrt{\frac{en_0(U_k - U)}{2\varepsilon\varepsilon_0}} = 0, \\ \Delta W_p = \\ = \left| -\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 x_0} \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{L_D}\right) - ex_0 \sqrt{\frac{en_0(U_k - U)}{2\varepsilon\varepsilon_0}} \right|. \end{cases} \quad (8)$$

В [1,2] показано, что понижение высоты потенциального барьера вызывает изменение времени релаксации τ , и при вычислении энергии ионизации ГЦ (ΔW_i) по точке перегиба зависимости СПМ НЧ-шума от частоты необходимо находить значение ΔW_i с корректирующей поправкой в соответствии с выражением

$$\Delta W_i = kT \cdot \ln\left(\frac{1}{4\pi f_r \tau_m}\right) + \sqrt{\frac{e}{\pi\varepsilon\varepsilon_0} \sqrt{\frac{en_0}{2\varepsilon\varepsilon_0}} (U_k - U)}, \quad (9)$$

где поправкой является второе слагаемое, равное ΔW_p . Нами получена система соотношений, расширяющая рамки модели и позволяющая найти энергию ионизации ГЦ при описании их посредством модели экранирующего кулоновского потенциала, впервые примененной к описанию физического механизма генерации НЧ-шума в барьерных структурах:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{L_D + x_0}{x_0^2 L_D} \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{L_D}\right) - \\ & - \sqrt{\frac{en_0(U_k - U)}{2\epsilon\epsilon_0}} = 0, \\ \Delta W_p = & \\ = kT \cdot \ln\left(\frac{1}{4\pi f_r \tau_m}\right) + & \\ + \left| \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 x_0} \cdot \exp\left(-\frac{x_0}{L_D}\right) - ex_0 \sqrt{\frac{en_0(U_k - U)}{2\epsilon\epsilon_0}} \right|, & \end{aligned} \right. \quad (10)$$

где U – напряжение обратного смещения, приложенное к исследуемому образцу.

Установлено, что учет понижения потенциального барьера под влиянием сильного поля, т.е. эффекта Френкеля, влияет на точность определения энергии ионизации ГУ. Системы уравнений решены на ПЭВМ при использовании пакета прикладных программ MathCAD2000.

Предположим, что имеется барьер Шотки, выполненный на кремнии ($\epsilon = 11,7$) с концентрацией основных равновесных носителей заряда $n_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Напряжение обратного смещения, приложенное к барьерной структуре, $U = 2 \text{ В}$. При этом длина экранирования, вычисленная по (3), составила $L_D = 3,65 \times 10^{-7} \text{ см}$. Величина понижения потенциального барьера за счет эффекта Френкеля, вычисленная по системе (10), оказалась равной $\Delta W_p = 1,12 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ или $0,07 \text{ эВ}$. Изменение характеристического времени релаксационного процесса оценили в виде отношения

$$\frac{\tau}{\tau_p} = \exp\left(\frac{\Delta W_p}{kT}\right),$$

где τ – время релаксационного процесса без учета, а τ_p – с учетом эффекта Френкеля. Расчет показал, что время релаксации увеличилось в 14,9 раза. При локализации точки перегиба кривой СПМ на частоте $f = 10 \text{ Гц}$ изменение τ в 14,9 раза приведет к смещению частоты перегиба до значения 149 Гц, что приведет к величине энергии ионизации, равной $\Delta W_i = 0,6 \text{ эВ}$. Вычислив последнюю величину по системе (10) при частоте излома 149 Гц, получили значение $\Delta W_i = 1,07 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ или $0,67 \text{ эВ}$.

Экспериментальные результаты. На рисунке 2 приведены экспериментальные зависимости СПМ НЧ шума, полученные при разных напряжениях обратного смещения для образца диода Шотки на кремнии с концентрацией основных носителей заряда в базе $n_0 = 5,4 \times 10^{15}$

см^{-3} . При программной обработке экспериментальных данных частота, соответствующая изменению наклона спектра, подбиралась по критерию максимума угла между отрезками, которыми аппроксимировалась зависимость $S(f)$, так как данный способ позволяет учитывать все спектральные составляющие [6].

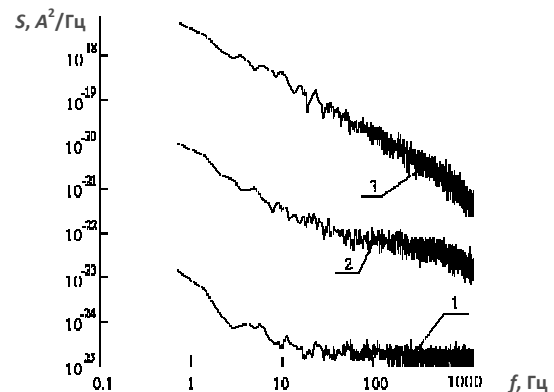


Рисунок 2 - Зависимость СПМ НЧ-шума для образца диода Шотки на кремнии. Напряжение обратного смещения: 1 – 0 В; 2 – 10,84 В; 3 – 28 В. Температура образца $T = 297 \text{ К}$

Анализ спектральных кривых, приведенных на рисунке 2, показал, что рост величины приложенного обратного электрического смещения приводил к увеличению плотности мощности НЧ-шума. При этом сдвиг частот изменения наклона спектров не наблюдался. Полученные результаты соответствуют развиваемой модели: при большей напряженности электрического поля все большее число носителей заряда оказываются способными участвовать в процессах переноса, следовательно, генерации шумовых импульсов. Неизменность частот перегиба спектров объясняется, по нашему мнению, тем, что происходит восстановление равновесия между активационным и дрейфовым компонентами переноса при длительном процессе измерения шумовых спектров на низких частотах.

По значениям частот перегиба определены величины энергии ионизации ГУ. Значение энергии ионизации ГУ, вычисленное без учета эффекта Френкеля, составило $\Delta W_i = 0,49 \text{ эВ}$. Поправка, полученная по (9), оказалась равной $\Delta W_{p1} = 0,04 \text{ эВ}$, а при использовании системы (10) – $\Delta W_{p2} = 0,06 \text{ эВ}$. Таким образом, энергия ионизации ГУ для кремния исследованного образца диода Шотки составила $\Delta W_{i1} = 0,53 \text{ эВ}$, а $\Delta W_{i2} = 0,55 \text{ эВ}$. Как видно, величины ΔW_i , рассчитанные с поправкой по (9) или (10), отличаются на сотые доли эВ. Для других исследованных образцов поправки, соответствующие учету эффекта Френкеля для расчета

энергии ионизации ГУ в приближениях дальнедействующего и короткодействующего кулоновского потенциала, различались на 2-5 %.

Экспериментальные результаты, полученные независимым методом релаксационной спектроскопии глубоких центров, показали, что более точной является модель, основанная на представлениях экранирующего кулоновского потенциала, впервые примененная нами для описания физического механизма генерации НЧ-шума в полупроводниковых барьерных структурах.

Заключение. В работе получена модель активационно-дрейфовая модель генерации НЧ-шума в физических барьерных слоях на основе учета влияния эффекта Френкеля на значение энергии ионизации глубоких уровней полупроводниковых барьерных структур. Экспериментальные исследования, проведенные независимыми методами, показали, что при расчете энергии ионизации глубоких уровней необходимо учитывать поправки, обусловленные эффектом Френкеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, с использованием оборудования регионального

центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп).

Библиографический список

1. Холомина Т.А. Физический механизм нестационарной спектроскопии глубоких уровней и генерации низкочастотного шума в барьерных слоях // Изв. вузов. Электроника. – 1998. – № 2. – С. 22-26.
2. Кострюков С.А. Установка шумовой спектроскопии глубоких уровней // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды VII международной конференции. – Ульяновск: УлГУ, 2005. – С. 68-69.
3. Кострюков С.А., Холомина Т.А. Особенности анализа сигналов низкочастотного шума методом дискретного преобразования Фурье // Измерительная техника. – 2005. – № 12. – С.47-50.
4. Кострюков С.А., Холомина Т.А. Анализ влияния электрического поля на параметры НЧ шума барьерных структур // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах: Материалы междунар. науч.-методич. семинара. – М.: МНТО РЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2007. – С. 92-97.
5. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. – М: Наука, – 1977. – 672 с.
6. Кострюков С.А. Выделение частоты перегиба кривой спектральной плотности мощности НЧ-шума // Физика полупроводников. Микроэлектроника. Радиоэлектронные устройства. Межвузовский сборник научных трудов. Рязань: РГРТА, 2005. – С. 31-34.

УДК 621.3

**С.С. Волков, Н.Н. Бисярин, Л.А. Ивлева, Т.И. Китаева,
С.В. Николин, В.А. Саблин, Н.Л. Пузевич**

ФИЗИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В МЕТАЛЛАХ

Исследованиями взаимодействия ионов с поверхностью, образования контактной разности потенциалов, гальванического электричества и переменного тока показано, что направленное движение электронов в металле (электрический ток) происходит при отсутствии электрического поля полюсов источника электрической энергии в металле, а также против поля заряженных электродов. Предполагается, что сторонняя сила передается по контуру путем взаимодействия валентных электронов, связанных с атомами.

Ключевые слова: электрический ток, поле, источник энергии, электро-движущая сила, электрон, контур тока.

Введение. Работа посвящена исследованию физического механизма протекания электрического тока в металлах и расширению классических представлений в описании направленного движения электронов в металлах. Целью данной работы являлось исследование природы силы, движущей электроны в проводнике, соз-

дающей направленное движение электронов (электрический ток).

Результаты анализа и исследований. Электрический ток в проводниках в учебной литературе и в монографиях определяется в общем виде как «направленное движение заряженных частиц под действием электрического

поля» [1-5]. Более подробного и однозначного аргументированного физического механизма протекания тока в литературе не имеется. Не уточняется вид поля (электростатическое или вихревое), не рассматривается противодействующая сила опоры при силовом воздействии на электроны проводимости. Остаются неясными вопросы о способе передачи сторонней силы и действия на электроны в проводнике, о природе сопротивления движению электронов, о поведении электронов проводимости в проводнике. Из сведений, содержащихся в монографиях и учебниках по физике взаимодействий в твердом теле, по физическим основам электротехники, можно заключить, что ток в металле есть движение свободных электронов под действием силы электрического поля в проводнике, образованного электрическими зарядами противоположного знака, расположенными на полюсах источника электрической энергии. В свою очередь, электрические заряды внутри источника электрической энергии разделяются на полюсы сторонними силами - химическими, магнитными и др. По существующим представлениям эти механизмы считаются однозначными, не подвергаются сомнениям, но и не имеют необходимого теоретического и экспериментального подтверждения.

Как следует из практики, в замкнутых цепях избыточных электрических зарядов на полюсах источников нет. В гальванических цепях постоянного и переменного токов все точки замкнутой электрической цепи электростатически нейтральны. А соответственно в проводниках внешней цепи электростатическое поле отсутствует. Возникает вопрос о силе, движущей электрические заряды во внешней цепи, в металле. При введении понятий "напряжение" и "ток" Ампер считал, что в разомкнутой цепи есть напряжение, а в замкнутой – ток. Он написал [6], что при замыкании электрической цепи "электрическое напряжение отсутствует, легкие тела заметным образом не притягиваются и обычный электрометр не может уже служить указателем того, что происходит в теле". В подтверждение тезиса о зарядовой нейтральности замкнутых цепей приведем ряд примеров. Наиболее наглядным примером токопрохождения без зарядового поля является процесс образования внешней контактной разности потенциалов.

Из экспериментов по изучению контактной разности потенциалов (к.р.п.) [7 - 11] известно, что два разных электростатически нейтральных металла M_1 и M_2 с разными работами выхода электрона с поверхности $e\phi_1$ и $e\phi_2$ (рисунок 1, а) после соединения друг с другом (рисунок 1, б)

заряжаются зарядами с противоположными знаками. Электроны проводимости из металла M_1 с малой работой выхода $e\phi_1$ (с малой энергией связи $E_{св1}$) переходят в металл M_2 с большой работой выхода $e\phi_2$ (с большой энергией связи $E_{св2}$). Зарядку проводников из-за перетекания электричества при контактировании обнаружил Вольта еще до создания источника постоянного тока. Считается, что количество переходящих электронов очень мало и об электрическом токе вопрос не возникал. Не рассматривался и вопрос о локализации и перераспределении зарядов. Если пластины M_1 и M_2 соединить не напрямую, а проводником (рисунок 1, в), то электроны при переходе из одного металла в другой создадут в проводнике ток – спадающий ток заряжения. Нами показано [12], что если те же металлические пластины M_1 и M_2 расположить обращенными друг к другу на малом расстоянии в виде конденсатора (рисунок 1, г), то их электрическая емкость C увеличится и количество перетекающего заряда будет больше: $q = C U_{к.р.п.}$, где $U_{к.р.п.} = (e\phi_1 - e\phi_2)/e$ - напряжение к.р.п., равное разности работ выхода металлов M_1 и M_2 . Если расположить между пластинами сегнетоэлектрик с $\epsilon > 10000$, то емкость конденсатора увеличится, количество перетекающего заряда при образовании внешней к.р.п. также увеличится. Если расположить во внешней цепи сопротивление R (рисунок 1, д), то можно зарегистрировать протекающий через сопротивление ток [12].

$$I_C = ((E_{св2} - E_{св1})/R) \exp(-t / (RC)). \quad (1)$$

Особенность результата эксперимента заключается в том, что электрический ток в начальный момент ($t = 0$) возникает между нейтральными пластинами M_1 и M_2 в нейтральном проводнике. При $t > 0$ ток протекает не под действием электрического поля, а при противодействии отрицательно заряженной пластины: электроны движутся в направлении отрицательно заряжающегося металла M_2 против поля к.р.п. В такой конденсаторной системе характер тока I_C от времени (1) спадающий (рисунок 2) с постоянной времени $\tau = R C$, где R – сопротивление цепи, C – электрическая емкость пластин [11,12]. Очевидно, что сила перемещения электронов возникает на границе между пластинами из-за разной энергии связи электронов в металлах.

Другой особенностью конденсатора с пластинами из разных материалов является то, что он обладает электрической энергией при нейтральных пластинах и способен создавать электрический ток [11].

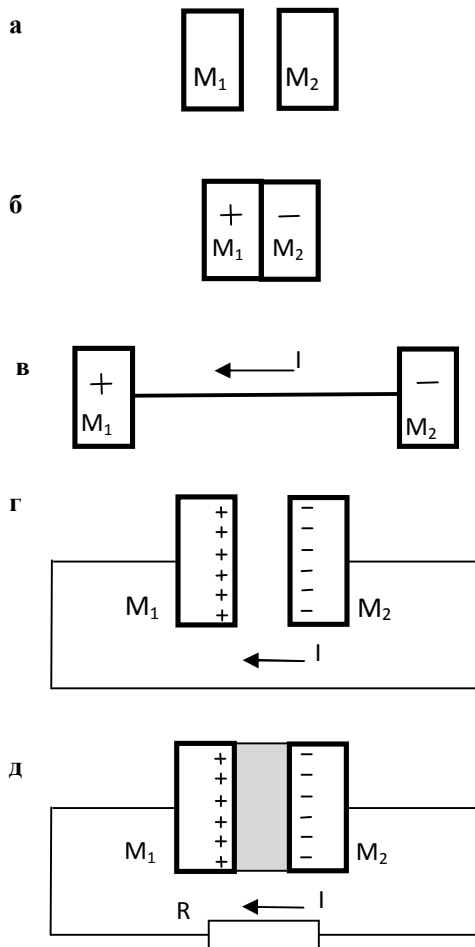


Рисунок 1 – Схема образования тока контактной разности потенциалов и гальванического элемента

Какая сила движет электроны в нейтральной цепи и даже против поля к.р.п.? Концентрационный механизм передачи силы для модели свободного электронного газа реализуется с большой временной инерционностью и не согласуется с характеристиками тока в цепи. В рассматриваемом примере согласно концентрационному механизму ток должен течь в обратную сторону.

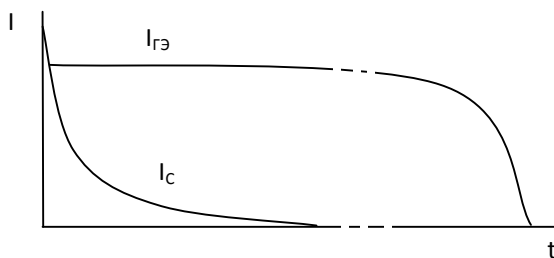


Рисунок 2 – Зависимости от времени тока разряда I_C конденсатора и тока разряда $I_{ГЭ}$ гальванического элемента

Если вместо сегнетоэлектрика между электродами из разных материалов M_1 и M_2 с разными работами выхода $e\phi_1$ и $e\phi_2$ поместить раствор электролита, то получится гальванический элемент (рисунок 3) с постоянным значением тока $I_{ГЭ}$ от времени (в некоторых длительных пределах времени). Ниже приведенный физический механизм работы гальванического элемента основан на экспериментально установленном факте отсутствия токообразующих электрохимических реакций (на примере свинцово-кислотного аккумулятора) [13, 14] и на результатах исследования явления к.р.п. [6-10].

Предположим электроды 1 и 2 (рисунок 3), размещенные в электролите 3, электрически нейтральны. Отметим, что образование "электродных потенциалов" объясняется растворением положительных ионов электрода в электролит и образованием двойного зарядового слоя [15]. Зарядовые слои находятся друг от друга на атомном расстоянии, связаны друг с другом кулоновскими силами, находятся в состоянии минимума свободной энергии и не способны совершать работу. Растворенный положительный слой сильнее связан с электродом (кулоновские силы), чем с электролитом (силы Ван-дер-Ваальса). Связанные друг с другом равные по величине заряды слоев оставляют электрод в целом электростатически нейтральным, незаряженным.

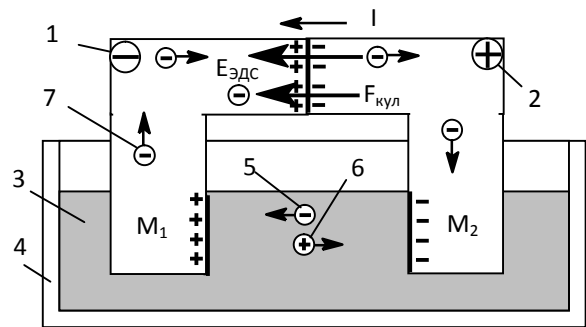


Рисунок 3 - Схема гальванического элемента: 1 - отрицательный электрод; 2 - положительный электрод; 3 - раствор электролита; 4 - корпус; 5, 6 – отрицательные и положительные ионы; 7 - электроны в электродах

Согласно явлению электронного сродства и практике к.р.п. "электродный потенциал" есть энергия связи электрона в проводнике $E_{св}$, которая характеризуется работой выхода $E_{св} = e\phi$. Разность электродных потенциалов в гальваническом элементе есть разность энергий связи $E_{св1} - E_{св2}$ электронов в электродах или разность работ выхода, равная контактной разности потенциалов

$$E_{св1} - E_{св2} = e(\phi_1 - \phi_2) = eU_{КРП}. \quad (2)$$

Контактная разность потенциалов проявляется в четырех формах или состояниях, а характеризуется одинаковым термином, что создает неясности и приводит к неверным толкованиям.

1. При отсутствии электрического контакта до образования внешней к.р.п. система из двух нейтральных электродов обладает свободной энергией, равной энергии электрической емкости

$$W = C (\varphi_1 - \varphi_2)^2 / 2. \quad (3)$$

Такая емкость исходно "заряжена" энергией при зарядово-нейтральных электродах.

2. В начальный момент контакта ($t = 0$) электроды электростатически не заряжены. Контактная разность потенциалов является внутренней, проявляется на границе раздела и выражается в виде разности энергий связи электронов в электродах. Она характеризует направленную силу сродства атомов, действующую на границе контакта на электроны электрода с малой энергией связи и перемещающую их в электрод с большой энергией связи. Ток по всему контуру равен току на границе раздела.

3. Промежуточное состояние при $t > 0$. Электроны, переходящие в электрод с большой работой выхода, заряжают его отрицательно, а электрод с малой работой выхода – положительно, но напряжение зарядки меньше к.р.п. и ток продолжает течь, но уже против поля зарядки.

4. В установившемся состоянии (при $t = \infty$) электроды зарядятся и между ними образуется внешнее электростатическое поле, внешняя, кулоновская разность потенциалов, равная разности энергий связи (2), то есть к.р.п. На границе раздела сила поля зарядки равна силе сродства, вызываемой разными энергиями связи и действует в противоположном направлении. При этом электронная система двух тел находится в состоянии минимума свободной энергии и неспособна без внешней силы совершать работу.

В гальваническом элементе между электродами нет электронного контакта, так как в электролите нет электронной проводимости. Электроны из электродов не переходят в электролит, а ионы из электролита не переходят в электроды. Если не рассматривать процессы адсорбции и нейтрализации, то электрический ток на границе раздела "электрод-электролит" между ионным в электролите и электронным в металле замыкается токами смещения.

Таким образом, исходно в системе "два

электрода - электролит" электроды электрически нейтральны и обладают свободной энергией. При внешнем соединении электродов 1 и 2 (рисунок 3) из-за разной энергии связи электронов в них (в металлах M_1 и M_2) на границе раздела образуются направленные силы сродства, перетягивающие электроны из металла M_1 с работой выхода φ_1 в металл M_2 с φ_2 .

Электроны 7 из электрода 1 с малой работой выхода (по электротехническому критерию токоотдачи это отрицательный электрод) переходят в электрод 2 с большой работой выхода (положительный электрод). Движение электронов 7 создает электрический ток. Отрицательный электрод 1 из-за ухода электронов заряжается положительно, а положительный электрод 2 из-за их прихода – отрицательно. На границе контакта электродов образуется тормозящее поле и ток уменьшится. Уменьшение тока происходит по емкостному принципу (1). Перетягивание электронов может идти до тех пор, пока сила поля перешедших зарядов не уравнивает силы сродства, или энергия тормозящего поля зарядов станет равной разнице энергий связи электронов в металлах, то есть разнице работ выхода (2).

Однако после небольшой зарядки начинаются процессы нейтрализации электродов электролитом. Наряду с торможением электронов на границе раздела электродов уже чуть заряженные электроды создают электрическое поле в электролите, которое приводит в движение ионы электролита 5 и 6. Положительные ионы 6 притягиваются к положительному электроду 2 и адсорбируются на его поверхности. Избыточные электроны, находящиеся на поверхности положительного электрода, нейтрализуют адсорбированные ионы. В кислотных аккумуляторах электроположительными являются ионы водорода с потенциалом ионизации $eV_i = 13,59$ эВ. Такие ионы нейтрализуются даже на незаряженной поверхности, так как работа выхода металлов ($\varphi = 4 - 5$ эВ) всегда значительно меньше первого потенциала ионизации водорода.

Отрицательные ионы 5 электролита под действием поля движутся к отрицательному электроду 1, заряженному положительно, и тоже адсорбируются. Так как потенциал ионизации отрицательного иона (или сродство S к электроду) составляет обычно порядка менее $S < 0,1 - 1$ эВ, а работы выхода металлов более $3 - 4$ эВ, то отрицательные ионы нейтрализуются на поверхности положительно заряженного «отрицательного» электрода. Отдавая электрон, анионы снижают заряженность поверхности отрица-

тельного электрода. Нейтрализация зарядов на электродах создает равновесие между процессами зарядки и разрядки электродов и поддерживает ток гальванического элемента во внешней цепи $I_{ГЭ}$ на постоянном уровне (рисунок 2). Измеряемое и действующее напряжение на клеммах имеет не зарядовую, а энергетическую природу и представляет собой алгебраическую сумму энергетического и зарядового напряжений. Энергетическое напряжение равно

$$U_{ист} = (e\varphi_1 - e\varphi_2)/e - \Delta U_{зар}. \quad (4)$$

Зарядовая емкость гальванического элемента определяется количеством заряда раствора электролита. В нейтральном виде атомы связаны с поверхностью электродов слабыми ван-дер-ваальсовскими силами ($E_{св} = 0,1 - 0,01$ эВ) и десорбируются с поверхности. На освобожденные места приходят следующие ионы, создавая ток в электролите.

Электростатическая заряженность электродов по знакам всегда противоположна их электротехническим названиям, обусловленным направлением тока. Увеличение зарядки электродов $\Delta U_{зар}$ из-за перехода электронов по внешней цепи в положительный электрод уменьшает электронный ток по внешней цепи и увеличивает ионный ток в электролите. Они находятся в обратной зависимости от величины напряжения зарядки электродов. Поэтому зарядка устанавливается на определенном уровне, при котором электронный ток внешней цепи равен ионному току электролита. Из-за высокой электропроводности электролитов зарядка электродов, как правило, составляет $\Delta U_{зар} = 0.1$ В. С уменьшением концентрации ионов электропроводность электролита уменьшается, а соответственно для поддержания тока на заданном уровне зарядка электродов увеличивается. При этом напряжение на клеммах источника уменьшается.

Электроны в металлах M_1 и M_2 и во внешней цепи движутся от положительно заряженного электрода к отрицательно заряженному, то есть против поля зарядки, а ионы в электролите движутся под действием этого поля. После того, как ионы электролита будут нейтрализованы, электроды зарядятся полностью до $U_{крп}$, а ток упадет до нуля.

Таким образом, в гальваническом элементе электроны во внешней цепи протекают против поля избыточных зарядов. Какая сила движет электроны во внешней цепи? Как следует из приведенных экспериментов, в контурах с постоянным током полюсных дальнедействующих зарядовых электрических полей не имеется. Электростатические поля между полюсами

источника или проводниками и элементами схемы имеют емкостной характер и не влияют на формирование электрического тока в замкнутых цепях. Для полноты картины рассмотрим цепь переменного тока.

В цепях переменного тока электроны движутся поступательно-возвратно. При известных величинах амплитуды и частоты тока можно определить расстояние, проходимое электронами в одном направлении. Величина тока определяется формулой

$$I = e n v_{др} S = e n (l/t) S, \quad (5)$$

где e – заряд электрона; n – концентрация электронов в проводнике; $v_{др}$ – дрейфовая скорость электронов; S – сечение проводника; l – пройденный путь электроном за половину периода; t – время движения электрона в одну сторону.

Для предельно допустимых токов в медном проводнике при сечении проводника $S = 1$ мм², при токе $I = 10$ А и частоте 50 Гц длина пути электрона в одну сторону составит

$$\begin{aligned} l &= I t / (e n S) = \\ &= 10 \cdot 0.01 / (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 10^{23} \cdot 1 \cdot 10^{-2}) = \\ &= 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ см} \approx 6,6 \text{ мкм}. \end{aligned}$$

Как видно, длина перемещения электронов в цепях переменного тока с частотой в 50 Гц составляет значительно меньше размеров клемм полюсов, поэтому никаких скоплений электронов на полюсах наблюдаться не могут.

Исходной силой, движущей электроны, является электродвижущая (сторонняя) сила. Электрический ток в цепях переменного тока создается изменением магнитного поля. Фарадей выразил этот процесс уравнением

$$d\Phi / dt = I R, \quad (6)$$

где Φ – магнитный поток, t – время, I – ток в цепи, R – сопротивление цепи.

В настоящее время процесс создания электрической энергии описывается формулой

$$d\Phi / dt = E, \quad (7)$$

где E – электродвижущая сила источника, определяемая как напряжение (зарядовое) на разомкнутых клеммах источника.

Из этой формулы следует, что изменение магнитного поля создает э.д.с., которая создает электрическое поле, а поле приводит в движение заряды. Такой механизм имеет два принципиальных противоречия. Так как э.д.с. представляется как сила поля разделенных электрических зарядов, то возникновению э.д.с. должно предшествовать движение зарядов по их разделению, то есть сначала ток, потом разделенные заряды. Это следует из формулы Фарадея (6) и из

положения о том, что сторонние силы разделяют внутри источника заряды на полюса. Изменение магнитного поля от времени Максвелл связал с вихревым (замкнутым) электрическим полем

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = d\Phi / dt. \quad (8)$$

Движение электрических зарядов (ток проводимости) он связал напрямую с вихревым магнитным полем (не вихревое оно и не бывает)

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \varepsilon_0 \partial \mathbf{E} / \partial t. \quad (9)$$

При этом электрическое поле в (8) и (9) по Максвеллу является электрокинетическим, вихревым, но не электростатическим, характеризуемым (7), а также уравнением

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho. \quad (10)$$

Из рассмотренного следует, что электрические заряды приводятся в движение изменением магнитного поля (6). Понятие э.д.с. в формуле (7) противоречит (8) и введено, видимо, для удобства использования в инженерных расчетах.

Другим противоречием является невозможность накопления на клеммах такого количества зарядов, сила и мощность электрического поля которых была бы достаточной для перемещения всех электронов внешней цепи. Всегда имеющиеся емкостные заряды полюсов неспособны создавать ток. Приведем обоснование такого утверждения.

В индукционном источнике изменение магнитного поля создает ток (9), а не э.д.с. в виде разделенных зарядов по полюсам. Известно, что в замкнутом контуре, длина которого $L_{\text{конт}} \ll \lambda = c / f$, где λ – длина волны колебаний, f – частота переменного тока, c – скорость света, величина электрического тока во всех сечениях одна и та же. Отсюда следует, что скопления зарядов на отдельных участках цепи не должно быть. Наглядно, на практике это можно продемонстрировать на примере контура из однородного материала, например, медного кольца, на одном из участков которого создается изменяющееся магнитное поле. Последнее создает ток, величина которого неизменна по всему контуру. Соответственно, нет причин и оснований образования скоплений электронов и соответственно электрического поля. Возникает вопрос – какая сила движет электроны на участке, где нет магнитного поля?

Если допустить, что заряды на полюсах накапливаются и создают электрическое поле внутри металла, то необходимо рассмотреть численно силовые характеристики электрического поля этих зарядов. Основным вопросом

является природа силы, движущей электроны в металле при протекании тока. Количество зарядов на разомкнутых клеммах источника тока определяется единственным способом – по формуле конденсатора

$$q = C_{\text{клем}} U_{\text{ист}}, \quad (11)$$

где C – электрическая емкость клеммных соединений, $U_{\text{ист}}$ – напряжение на разомкнутых клеммах источника.

Как правило, емкость клеммных соединений составляет десятки-сотни пФ. Избыточные (емкостные заряды) располагаются только на поверхности электродов конденсатора. Силовые линии их замыкаются друг на друга (+ на –), либо на «землю». Из электростатики известно, что избыточных зарядов внутри металла не имеется (принцип электрофора и лейденской банки). В связи с этим при соединении внешней цепи к клеммам источника внутри металла клемм и проводников внешней цепи избыточных электронов нет. Пусть имевшиеся на разомкнутых клеммах источника избыточные «конденсаторные» заряды (11) образуют в проводнике внешней цепи электрическое поле. Суммарная сила действия этих зарядов $F_{\text{пол}}$ должна быть больше силы, необходимой для перемещения зарядов (свободных электронов) в проводнике внешней цепи $F_{\text{пров}}$. Сила зарядов полюсов должна создаваться сторонней силой $F_{\text{стор}}$ источника энергии

$$F_{\text{стор}} \geq F_{\text{пол}} \geq F_{\text{пров}}. \quad (12)$$

Сила, действующая на один электрон проводника, определится из равенства

$$F_{\text{пров}} = f_{\text{пров}} N_{\text{пров}} = f_{\text{пров}} n I_{\text{пров}} S_{\text{пров}}, \quad (13)$$

где $f_{\text{пров}}$ – сила, действующая на один электрон проводника; $N_{\text{пров}}$ – число электронов в проводнике; n – концентрация свободных электронов в проводнике; $I_{\text{пров}}$ – длина проводника; $S_{\text{пров}}$ – сечение проводника.

Сила, действующая на один электрон полюса, определится из равенства

$$F_{\text{пол}} = f_{\text{Iпол}} N_{\text{пол}} = f_{\text{Iпол}} q_{\text{пол}} / e = f_{\text{Iпол}} (C_{\text{пол}} U_{\text{ист}}) / e, \quad (14)$$

где $f_{\text{Iпол}}$ – сила, действующая на один избыточный электрон полюса; $N_{\text{пол}}$ – число избыточных электронов в полюсе; $q_{\text{пол}}$ – полный заряд на полюсе; $U_{\text{ист}}$ – напряжение на полюсах; $C_{\text{пол}}$ – электрическая емкость полюсов.

Сила, действующая на электрон в электрическом поле, равна $f_1 = e E$, где E – напряженность электрического поля. С учетом этого из (12), (13) и (14) получим

$$e E_{\text{пров}} n I_{\text{пров}} S_{\text{пров}} = e E_{\text{пол}} (C_{\text{пол}} U_{\text{ист}}) / e. \quad (15)$$

При предположении, что поле во внешней цепи создается зарядами на полюсах и распределяется равномерно по длине проводника, получим

$$\begin{aligned} E_{\text{пол}} &= E_{\text{пров}} (e n l_{\text{пров}} S_{\text{пров}}) / (C_{\text{пол}} U_{\text{ист}}) = \\ &= E_{\text{пров}} (q_{\text{пров}}/q_{\text{пол}}) = (U_{\text{ист}}/l) (q_{\text{пров}} / q_{\text{пол}}). \end{aligned} \quad (16)$$

Отсюда напряженность, создаваемая сторонней силой, должна быть больше напряженности во внешней цепи и при $l_{\text{пров}} = 1 \text{ м}$, $S_{\text{пров}} = 1 \text{ мм}^2$, $C_{\text{пол}} = 100 \text{ пФ}$, $U_{\text{ист}} = 12 \text{ В}$ из равенства (16) получим

$$\begin{aligned} E_{\text{пол}} / E_{\text{пров}} &= e n l_{\text{пров}} S_{\text{пров}} / (C_{\text{пол}} U_{\text{ист}}) = \\ &= 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 10^{23} \cdot 100 \cdot 10^{-2} / 100 \cdot 10^{-12} \cdot 12 = \\ &\approx 1,3 \cdot 10^{13} \text{ раз}. \end{aligned} \quad (17)$$

Абсолютные значения напряженностей при принятых параметрах составят

$$\begin{aligned} E_{\text{пол}} &= U_{\text{ист}} / l_{\text{пров}} = 12 / 100 = 0,12 \text{ В / см}. \\ E_{\text{стор}} &= E_{\text{пров}} (q_{\text{пров}}/q_{\text{пол}}) = (U_{\text{ист}}/l_{\text{пров}}) (q_{\text{пров}}/q_{\text{пол}}) = \\ &= (U_{\text{ист}} / l_{\text{пров}}) (e n l_{\text{пров}} S_{\text{пров}}) / (C_{\text{пол}} U_{\text{ист}}) = \\ &= (e n S_{\text{пров}}) / C_{\text{пол}} = \\ &= 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-2} / 100 \cdot 10^{-12} \approx 1,6 \cdot 10^{12} \text{ В/см}. \end{aligned}$$

Ясно, что таких напряженностей сторонние силы в источниках не создают. Единственным способом уменьшить полученную теоретическую напряженность сторонних сил – это увеличить количество зарядов на полюсах. Вследствие емкостного характера избыточных зарядов увеличить их число можно только увеличением напряжения или емкости. Совершенно очевидно, что емкостные заряды на полюсах связаны силовыми линиями друг с другом и не создают полей внутри металла. Емкость полюсов ничем не отличается от дополнительного конденсатора, подключенного к полюсам. Кроме того, наличие избыточных зарядов внутри металла приведет к нарушению силовых связей между атомами и к разрушению металла.

Экспериментальные и теоретические исследования по к.р.п. однозначно показали, что электрический ток в металлах, направленное движение электронов происходит при отсутствии электрического поля в металле и даже против поля заряженных электродов. К такому же выводу приводит новая модель работы гальванического элемента [13,14].

Анализ токопрохождения в цепях переменного тока на основе практических сведений также указывает на отсутствие зарядов на полюсах и соответственно отсутствие электрических полей, движущих заряды. Вопрос о природе силы, движущей свободные электроны в металле, остается и для случая переменного тока.

Физическая модель. На основе представлений классической физики рассмотрим вероятный физический механизм протекания тока без использования гипотезы о силах электрических полей зарядов полюсов.

Из практики ясно, что электродвижущая сила действует на небольшом участке замкнутого контура электрической цепи. В цепях с контактной разностью потенциалов и с гальваническими источниками тока движущей силой являются силы сродства на границе электродов источника (с учетом промежуточных межфазных границ). В цепях переменного тока движущая сила магнитного поля действует на электроны в обмотках генератора. Вся цепь по контуру электростатически нейтральна. При этом перемещение электронов на участке действия сторонней силы приводит в движение электроны проводимости по всему контуру.

При отсутствии избыточных зарядов полюсов и их электростатического поля в индукционных источниках остается еще вихревое, электрокинетическое поле (по Максвеллу), возбуждаемое изменением магнитного поля (9). Отметим, что поле с напряженностью E , фигурирующее в первом (8) и во втором (7) уравнениях Максвелла является вихревым и силовое действие на электроны может оказывать только посредством генерации переменного магнитного поля. В рассматриваемых примерах электрокинетическое поле в формировании тока не участвует.

Единственным вариантом формирования тока остается движение электронов проводимости под действием кулоновского взаимодействия их друг с другом при особо жестком потенциале взаимодействия на расстоянии постоянной решетки между электронами. В таком варианте электронная подсистема металла должна представлять собой аналог несжимаемой и нерастягиваемой жидкости. Гидродинамическую модель несжимаемой жидкости использовал Ампер для описания тока при введении понятий электрического тока и напряжения. Такими же моделями пользовались Ом, Фарадей и Максвелл.

Жесткие потенциалы взаимодействия могут быть обусловлены двумя физическими состояниями электронов. Во-первых, распределением парного потенциала "электрон-электрон" свободных электронов. Для такого случая он должен быть дальнедействующим и одновременно жестким, то есть резко спадающим, но на расстоянии атомного радиуса, на котором проявляется механическая прочность материалов. Все известные жесткие потенциалы имеют малые

радиусы, обычно менее $0.1 - 0.5 \text{ \AA}$. Из электростатики и теории взаимодействий атомных частиц известно, что потенциал взаимодействия электронов друг с другом кулоновский, не экранированный, дальнедействующий, мягкий на расстояниях постоянной решетки ($2-3 \text{ \AA}$) и может быть жестким и особо жестким, но только на малых расстояниях (менее 0.1 \AA). Как видно, потенциал электрон-электрон таким условиям не удовлетворяет.

Другой причиной может быть жесткость связи электрона на своей орбите вокруг атома. В таком варианте короткодействующая жесткость потенциала электрона распространяется с участием атома на размер орбиты. Жесткость механических систем проявляется именно на размерах постоянной решетки. Это позволяет предполагать наличие жесткого потенциала взаимодействия "...атом-электрон-атом..." внутри кристалла именно на расстоянии постоянной решетки. Он проявляется через валентные электроны, находящиеся на орбитах.

Электронная подсистема (проводимости) может быть несжимаемой и в то же время подвижной, если валентные электроны атомов (электроны проводимости) будут находиться на своих орбитах вокруг атомов и при приложении направленной силы могут переходить от атома к атому (рисунок 4, а). При этом электроны жестко связаны с атомными остовами. Энергия связи валентных электронов составляет в среднем $4 - 5 \text{ эВ}$, а энергия температурного возбуждения $E = 3/2 \text{ кТ} = 0,034 \text{ эВ}$. В таких условиях естественное состояние электрона – связанность с атомом на собственной электронной, валентной орбите. Дискретность энергии связи электрона на орбите, видимо, сопровождается жесткой связью электрона с атомом, то есть жестким потенциалом взаимодействия и на растяжение, и на сжатие. Это, собственно, и есть основной признак квантованности энергии и геометрии орбиты. При пространственном пересечении орбит валентных электронов соседних атомов электроны могут беспрепятственно переходить из атома в атом (рисунок 4, а). Для перехода электрона в другой атом нужно еще одно условие – возможность ухода имеющегося там электрона в третий атом; то есть должны сложиться условия согласованных движений электронов. Эллиптичность орбит и вращательное движение атомов могут создавать условия периодического пересечения и рассогласования орбит (рисунок 4, б). При не пересекающихся орбитах для перевода электрона в другой атом потребуется преодоление некоторого потенциального барьера. При большом рассогласова-

нии (барьере) электрон не может переходить в соседний атом даже при большой приложенной направленной силе.

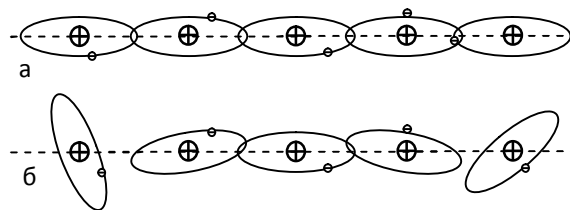


Рисунок 4 – Цепочка атомов:
а – с пересекающимися эллиптическими орбитами; б – с эллиптическими орбитами при вращательном движении электронов

Основой предлагаемой модели является выражение свободы валентных электронов в возможности перемещения всей электронной подсистемы по контуру силами, действующими на электроны на отдельном участке контура. Жесткость в передаче силы по всему контуру обеспечивается жесткой связью валентного электрона с атомом, атомов друг с другом и несравнимо большей скоростью вращения электрона по орбите в сравнении со средней дрейфовой скоростью направленного движения электрона. Это обеспечивает многократные сближения электронов соседних атомов и малое расстояние взаимодействия.

Частоту переходов электронов от атома к атому можно оценить по величине дрейфовой скорости электронов. Скорость дрейфа при токе $I = 10 \text{ А}$, концентрации электронов $n = 1 \cdot 10^{23} \text{ 1/см}^3$, $S = 1 \text{ мм}^2$ равна

$$v_{\text{др}} = I / (e n S) = 10 / (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{23} \cdot 10^{-2}) = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}. \quad (18)$$

При равномерном движении электрон преодолевает расстояние, равное диаметру атома ($a_0 = 3 \text{ \AA}$) за время

$$t = a_0 / v_{\text{др}} = 3 \cdot 10^{-8} / 6,6 \cdot 10^{-2} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}.$$

За это время электрон совершает 10^6 оборотов вокруг атома. То есть при протекании тока (предельно допустимого $\approx 10 \text{ А/мм}^2$) электроны, вращаясь вокруг атомов, переходят от атома к атому в среднем через 10^6 оборотов вокруг ядра. Такой режим движения можно отнести к слабым возмущениям состояния твердого тела. Кристаллическая решетка претерпевает слабые возмущения в виде редких переходов от атома к атому. При этом при отражениях электронов кинетическая энергия, а точнее импульс силы передается атому, который увеличивает кинетическую энергию, что ведет к нагреву решетки.

Жесткая зарядовая связь подтверждается механическими свойствами кристаллов. Из фи-

зика твердого тела известно, что механическая прочность кристаллического тела обусловлена силами притяжения электронов с ионами решетки (модуль упругости на растяжение) и силами отталкивания электронов друг с другом и ионов друг с другом (модуль упругости на сжатие). Величины модулей растяжения – сжатия, приведенные на одну пару зарядов, определяют изменения потенциалов взаимодействия "растяжения–сжатия" в окрестностях минимума универсальной кривой потенциала взаимодействия.

В работах по нейтрализации ионов на поверхности металлов, окислов и пленочных систем методами спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий, вторично-ионной масс-спектроскопии, спектроскопии атомов отдачи было показано, что валентные электроны в металлах и полупроводниках преимущественно находятся на своих орбитах вокруг атомов. В окислах и ионных кристаллах валентные электроны локализованы на электроотрицательных атомах. В любом случае электроны связаны с атомами, и свободных от атомов электронов нет. Кулоновская сила воздействия передается по орбитальным электронам, жестко связанным с атомами со скоростью распространения электромагнитных процессов и распределяется равномерно по всем направлениям. Ограничителями силы электронной подсистемы являются поверхность электрода, межатомные границы, межфазные границы. В области действия сторонней силы на электроны действие в одну сторону повышенное, а в другую сторону ослабленное. Поэтому электронная система по всему контуру оказывается жестким передатчиком сторонней силы по всему контуру.

Выводы. Экспериментальные и теоретические исследования по природе гальванического электричества, по контактной разности потенциалов и по генерации переменного тока показали следующее:

- согласно существующей зарядовой модели токообразования напряженность, создаваемая сторонней силой, должна быть больше напряженности во внешней цепи более чем в 10^{10} раз;

- на разомкнутых полюсах источников электрической энергии постоянного и переменного тока избыточные заряды имеют емкостную природу и не участвуют в формировании электрического тока;

- направленное движение электронов во внешней цепи источника электрической энергии (электрический ток) происходит при электрически нейтральных полюсах источника, при отсутствии электрического поля в металле и даже против поля заряженных электродов;

- предполагается, что движение электронов по всему контуру электрической цепи происходит под действием сторонней (электродвижущей) силы на электроны в области источника и передаче этой силы по жесткой орбитальной подсистеме электронов проводимости по всему контуру.

Библиографический список

1. Калантаров П.Л., Нейман Р.Л. Теоретические основы электротехники. М.: Гостехиздат, 1952. 464 с.
2. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. М.: Высш. школа, 1973. 749 с.
3. Круг К.А. Основы электротехники. Т. I. Физические основы электротехники. М. - Л.: ГОНТИ НКТП Ред. Энергет. Литер., 1938. - 291 с.
4. Тамм И.Е. Основы теории электричества. - М.: Наука, 1966.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Пер. с англ.: под ред. А.А.Гусева. Учебное руководство. - М.: Наука, 1978. - 791 с.
6. Голин Г.М., Филонович С.Р. Классики физической науки. - М.: Высшая школа, 1989. - 576 с. (Ампер А.М. Труд, представленный Королевской Академии наук 8 октября 1820 г.)
7. Царев Б.М. Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов. - М. - Л.: ГИТТЛ, 1949. - 171 с.
8. Матосов М.В. Физика работы выхода электрона. - М.: МАИ, 1989. - 176 с.
9. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. - М.: Наука. 1966. - 564 с.
10. Волков С.С., Николин С.В. Физические и аппаратные особенности измерения контактной разности потенциалов методом задерживающего потенциала / В сб.: Электроника. Межвуз. сборник трудов. - Рязань: РГРТУ, 2006. - 131 с. - С. 56-63.
11. Аристархова А.А., Волков С.С., Николин С.В., Кочуров А.А. Экспериментальное исследование процесса образования контактной разности потенциалов // Вестник РГРТА. - 2000. - Вып. 7. - С. 99-101.
12. Волков С.С., Николин С.В., Патрин А.Н., Шевченко Н.П. Электрическая емкость контактирующих материалов // Вестник РГРТУ. - 2009. - № 3. - Вып. 29. - С. 78-85.
13. Волков С.С., Аристархова А.А., Гумелев В.Ю., Дмитриевский Ю.Е., Китаева Т.И., Николин С.В., Тимашев М.Ю., Толстогузов А.Б., Трухин В.В. Исследование состава и энергетических процессов на поверхности электродов свинцово-кислотного аккумулятора // Известия РАН. Сер. физическая. - 2010. - Т. 74. - № 2. - С. 385-392.
14. Волков С.С., Аристархова А.А., Дмитриевский Ю.Е., Китаева Т.И., Николин С.В., Тимашев М.Ю., Толстогузов А.Б., Трухин В.В., Шевченко Н.П. Ионно-нейтрализационная модель работы гальванического элемента. // Известия РАН. Сер. физическая. - 2010 - Т. 74. - № 2. - С. 393-399.
15. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / Пер. с англ. под ред. акад. А.Н. Фрумкина. - М.: Мир, 1967. - 351 с.

УДК 621.315.592

С.М. Карабанов, Д.В. Суворов, Е.В. Сливкин

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ТЕХНОЛОГИИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ С УЧЕТОМ НЕПРЕРЫВНОГО ВЫВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ОБЪЕМА ЭКСТРАГЕНТА

Целью данной работы является определение режимов технологии глубокой очистки металлургического кремния методом экстракции из твердой фазы с учетом выведения примесей из вещества-экстрагента в процессе очистки. В работе представлены данные численного расчета процесса экстракции примесей при различных условиях очистки. В расчетах рассматривалась диффузия основных примесей, определяющих качество солнечного кремния – бора, фосфора, алюминия, углерода, железа и меди. Представлены данные о динамике изменения средней концентрации примесей во времени при различных условиях процесса – температуре, диаметре частиц, скорости вывода примесей из вещества-экстрагента.

Ключевые слова: математическое моделирование, очистка кремния, получение кремния солнечного качества, экстрагент, диффузия примесей.

Введение. В связи с интенсивным развитием солнечной энергетики и, как следствие этого, возросшей потребностью в кремнии солнечного качества актуальной задачей является поиск новых экономически эффективных и экологически безопасных методов промышленной очистки кремния до степени чистоты, достаточной для изготовления солнечных элементов. Одним из таких методов является метод экстракции из твердой фазы, описанный в [1,2].

Метод экстракции из твердой фазы. Метод основан на диффузии примесей из частиц предварительно рафинированного металлургического кремния в вещество-экстрагент при высокой температуре. Метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными способами очистки: в процессе очистки не используются химически активные и экологически опасные вещества, не образуются химические соединения кремния и не происходит его фазовых переходов. Основой метода является диффузия примесей из металлургического кремния (предварительно измельченного до частиц размером 10-60 мкм и очищенного методом гидрометаллургического рафинирования) в расплавленное вещество-экстрагент. Процесс происходит при высокой температуре (выше 1200 °С, но менее температуры плавления кремния).

Необходимым условием очистки является меньшее значение концентрации примесей в

веществе-экстрагенте, чем в частицах кремния. При диффузии происходит перенос содержащихся в кремнии примесей к поверхности частиц и их дальнейшее растворение в вещество-экстрагенте. В ходе процесса концентрация примеси в веществе-экстрагенте увеличивается и градиент концентрации уменьшается, в результате чего снижаются скорость и глубина очистки. В работе [1] с использованием упрощенной модели представлены данные о влиянии на скорость очистки двух факторов: размера частиц и температуры. Также в работе [1] показано, что размер частиц и температура процесса являются факторами, определяющими скорость очистки. Для технологии с замкнутым объемом системы глубина очистки определяется только соотношением объемов кремний-экстрагент, определяющим некоторое значение равновесной концентрации. Очевидно, что данная технология имеет принципиальный недостаток, связанный с необходимостью использования больших объемов экстрагента по отношению к объему очищаемого кремния и в связи с этим больших энергетических затрат. Для устранения данного недостатка предложена усовершенствованная технология, в которой происходит выведение примесей из вещества-экстрагента. Глубина очистки в данном случае будет определяться, прежде всего, скоростью выведения примесей из вещества-экстрагента.

Для учета данного фактора разработана

более сложная модель по сравнению с представленной в [1] и с её помощью выполнены численные расчеты, результаты которых показаны в настоящей работе.

Математическая модель экстракции примесей из частиц кремния. Для расчета параметров технологического процесса очистки, при которых достигаются приемлемое время и эффективность очистки, выполнено математическое моделирование.

Математическая модель диффузии примесей основана на приближении сферической геометрии частиц кремния. Диффузия примесей из частиц описывается уравнением [9]:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r,t) = D(T) \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} n(r,t) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} n(r,t) \right], \quad (1)$$

где $n(r,t)$ – концентрация примеси в кремнии, r – радиальная координата, t – время, $D(T)$ – коэффициент диффузии, T – температура.

Граничные условия для центра частицы имеют вид:

$$\frac{\partial}{\partial r} n(0,t) = 0$$

и для внешней поверхности:

$$\begin{aligned} n(R,t) &= n_{extr}(t), \\ n_{extr}(t) &= n_{0extr} - A \cdot t \cdot n_{extr} + \\ &+ \frac{V_{Si}}{V_{extr} \cdot V_p} \frac{3}{R^3} \int_0^R n(r,t) \cdot r^2 dr. \end{aligned} \quad (2)$$

Начальные условия:

$$\begin{aligned} n(r,0) &= n_0, \\ n_{extr}(0) &= n_{0extr}, \end{aligned} \quad (3)$$

где n_{0extr} – начальная концентрация примеси в веществе-экстрагенте, $n_{extr}(t)$ – концентрация примеси в веществе-экстрагенте, n_0 – начальная концентрация примеси в кремнии, A – скорость выведения примеси из экстрагента (например, с использованием газовой экстракции), R – радиус частицы, V_{Si} – объем кремния, V_p – объем одной частицы, V_{extr} – объем вещества-экстрагента. В формуле (2) последний член уравнения определяет выведение примеси из вещества-экстрагента, это является ключевым отличием от моделей, представленных ранее [1,2], что позволяет учитывать и рассчитывать выведение примеси из экстрагента в процессе очистки. Это позволяет с использованием существующей модели выполнить расчет процесса очистки с учетом постоянного выведения примеси из объема экстрагента.

Уравнение (1) решалось методом конечных разностей с использованием однородной расчетной сетки. С учетом свойства симметричности

сферической геометрии расчет производился только для одного направления – отрезка, соединяющего центр сферической частицы с точкой на её поверхности. Расчетная геометрия модели представлена на рисунке 1.

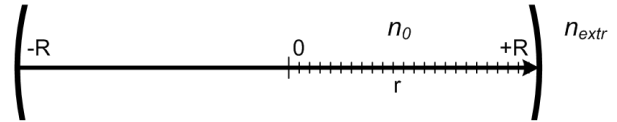


Рисунок 1- Расчетная геометрия модели

Для достижения оптимального соотношения между точностью и скоростью численного расчета число шагов пространственной сетки m было выбрано равным 100.

Численная модель очистки кремния методом экстракции из твердой фазы. Численная модель представлена системой конечно-разностных уравнений. Приращение концентрации примеси на каждом временном i -м шаге описывается выражением:

$$\Delta n_{i,j} = \Delta \cdot D \left[\frac{n_{i,j+1} - 2n_{i,j} + n_{i,j-1}}{\Delta r^2} + \frac{2}{r_j} \left(\frac{n_{i,j+1} - n_{i,j-1}}{2\Delta r} \right) \right], \quad (4)$$

где Δt – временной шаг, D – коэффициент диффузии, r – пространственная координата, Δr – пространственный шаг. На границе сетки для соответствия краевой задаче введено условие $\Delta n_1 = \Delta n_2$.

Масса примеси mp_i , диффундирующей из одной частицы радиусом R за временной шаг, определяется соотношением:

$$mp_i = \sum_{j=1}^m \Delta n_{i,j} \Delta V_j, \quad (5)$$

где ΔV_j – объем j -го слоя:

$$\Delta V_j = \frac{4}{3} \pi [r_j^3 - r_{j-1}^3].$$

Концентрация примеси в веществе - экстрагенте равна:

$$n_{extr_i} = n_{extr_{i-1}} - \frac{V_{Si}}{V_p \cdot V_{Ext}} \sum_{k=1}^i mp_k - A \cdot \Delta t \cdot n_{extr_{i-1}}, \quad (6)$$

где V_p – объем одной частицы, Δt – временной шаг.

$$V_p = \frac{4}{3} \pi R^3.$$

Величина n_{extr_i} является также и значением концентрации на границе расчетной области:

$$n_{i,m} = n_{extr_i}.$$

Средняя концентрация примеси внутри частицы вычисляется по формуле:

$$nav_i = \frac{1}{V_p} \sum_{j=1}^m n_{i,j} \Delta V_j.$$

При расчете временной шаг определяется из условия Куранта:

$$\Delta t = K \frac{\Delta r}{2D},$$

где K - критерий Куранта, выбирается из условия $K \leq 1$.

Численная модель была разработана и протестирована с помощью пакета математического моделирования MATLAB. В начале программы происходит обнуление значений переменных и задание начальных данных для численного моделирования. Затем вычисляется массив времен для дальнейшего построения зависимостей. Далее запускается основанный на разработанной численной модели алгоритм решения основного уравнения (1), расчёт массы примесей с учётом диффундирующих в вещество-экстрагент примесей и их удаление из вещества-экстрагента, граничной и средней концентраций примесей. По завершении расчета строятся профили концентрации примесей и зависимость средней концентрации примесей от различных факторов.

Численный эксперимент. Исходные данные моделирования. Для расчета экстракции примесей из частиц кремния были выбраны следующие условия численного эксперимента: диапазон рабочих температур – 1250-1350°C, диаметр частиц – 30-60 мкм, начальная концентрация примесей – 10^{17} см^{-3} , концентрация примеси в веществе-экстрагенте – 10^{15} см^{-3} , скорость вывода примесей из вещества-экстрагента варьировалась в пределах 10^{-4} - $10^{-8} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, соотношение объёмов кремния и экстрагента – 1/5. Температурный диапазон выбран из условия, что процесс очистки должен идти при высокой температуре (более 1200°C, но менее температуры плавления кремния). Высокая температура обеспечивает достижения технологически приемлемого времени очистки. Диапазон диаметров частиц соответствует размерам частиц, получаемых при измельчении кремния мельницами шарового типа. Начальная концентрация примеси соответствует концентрации примеси на уровне десятков ppm (предварительно рафинированный металлургический кремний), концентрация примеси в веществе-экстрагенте выбиралась из условия достижения степени очистки менее 1 ppm.

Данные о коэффициентах диффузии примесей взяты из [3]. При расчете использованы

Эрмитовы кубические сплайн-интерполяции (Piecewise Cubic Hermite Interpolating Polynomial) зависимостей коэффициента диффузии примесей от температуры (рисунок 2).

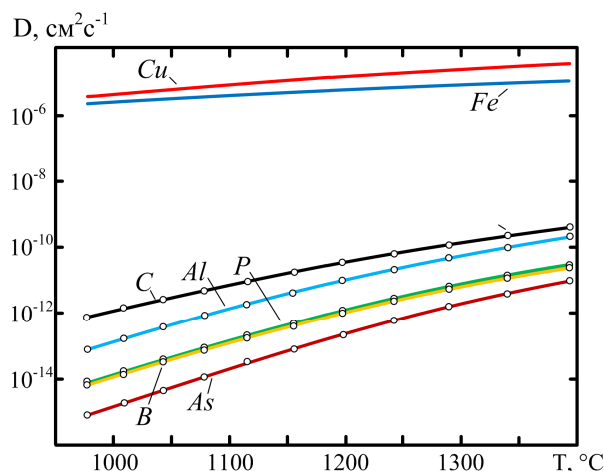


Рисунок 2 - Зависимость коэффициента диффузии примесей от температуры

В расчетах рассматривалась диффузия основной примеси – бора как представителя наиболее трудно выводимых примесей.

Результаты численного эксперимента. В ходе численного моделирования процесса очистки кремния было выполнено исследование влияния температуры, диаметра частиц, типа примеси, скорости вывода примесей из вещества-экстрагента на скорость и глубину очистки. Начальные данные были выбраны исходя из физически и технологически достижимых и целесообразных реальных значений, при которых возможна эффективная очистка кремния от основных типов примесей, определяющих его качество.

Влияние типа примеси. Анализ влияния проходил при следующих параметрах:

- примесь – углерод, алюминий, фосфор, бор, мышьяк,
- температура процесса очистки $T=1300^{\circ}\text{C}$,
- радиус частиц кремния $R=20 \text{ мкм}$,
- скорость вывода примеси из вещества-экстрагента $A=10^{-4} \text{ см}^{-3}/\text{с}$.

На рисунке 3 представлена зависимость средней концентрации различных типов примесей от времени очистки. При этом видно, что наиболее легко диффундирующие примеси (Al, C) удаляются из кремния за единицы часов, а наиболее трудно выводимые примеси (P, B, As) удаляются в течение десятков часов.

Дальнейшие исследования влияния различных факторов на эффективность очистки проводились на примере бора - одной из наиболее важных примесей, определяющих качество кремния для солнечной энергетики.

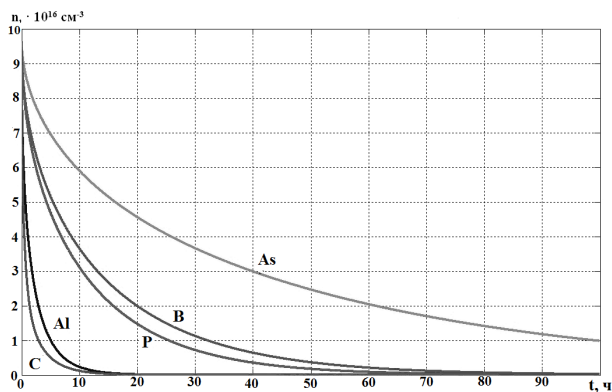


Рисунок 3 – Зависимость средней концентрации различных типов примесей от времени очистки, при $T=1300^{\circ}\text{C}$, $R=20$ мкм, $A=10^{-4}$ см³/с.

Влияние температуры процесса очистки и радиуса частиц кремния на динамику изменения средней концентрации примеси. Расчёт влияния температуры процесса очистки и радиуса частиц кремния на динамику изменения средней концентрации примеси производился при следующих параметрах:

- скорость вывода примеси из вещества-экстрагента $A=10^{-4}$ см³/с;
- радиус частиц кремния $R=20$ мкм при $T=1250^{\circ}\text{C}$, 1300°C , 1350°C ;
- температура процесса очистки $T = 1300^{\circ}\text{C}$ при $R = 10$ мкм, 20 мкм, 30 мкм.

Динамика изменения средней концентрации примеси в зависимости от времени очистки при различных температурах и различных радиусах представлена на рисунках 4 и 5 соответственно.

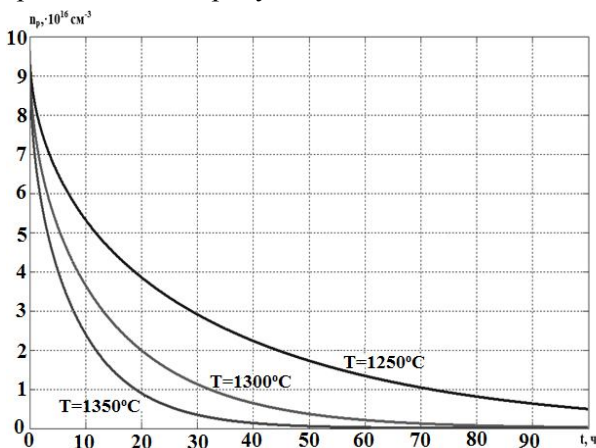


Рисунок 4 - Динамика изменения средней концентрации примеси бора от времени очистки при различных температурах, $A=10^{-4}$ см³/с, $R=20$ мкм.

Из представленных выше зависимостей (рисунок 4 и рисунок 5) следует, что с увеличением температуры процесса очистки и уменьшением радиуса частиц кремния эффективность очистки кремния от примеси возрастает, время очистки значительно сокращается. Следовательно, важными факторами для скорости очистки являются

температура, которая определяет коэффициент диффузии для данного типа примеси, и размер частиц порошка кремния.

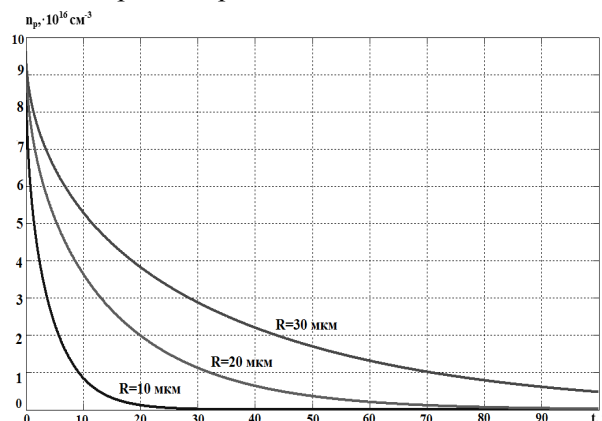


Рисунок 5 - Динамика изменения средней концентрации примеси бора от времени очистки при различных радиусах частиц кремния, $A=10^{-4}$ см³/с, $T=1300^{\circ}\text{C}$.

Влияние скорости выведения примеси из вещества-экстрагента. Анализ влияния проводился при следующих параметрах:

- температура процесса очистки $T=1300^{\circ}\text{C}$;
- радиус частиц кремния $R=20$ мкм;
- скорость вывода примеси из вещества-экстрагента принималась равной: $A = 10^{-1}$ см³/с, $5 \cdot 10^{-6}$ см³/с, 10^{-8} см³/с.

На рисунке 6 представлена зависимость средней концентрации примеси бора в кремнии от времени очистки при различных скоростях удаления примеси из вещества-экстрагента. При малой скорости вывода примеси из экстрагента концентрация примеси в кремнии и экстрагенте принимает равновесное значение, соответственно выведение примеси из кремния прекращается. Следовательно, скорость выведения примеси из экстрагента является лимитирующим фактором глубины очистки кремния.

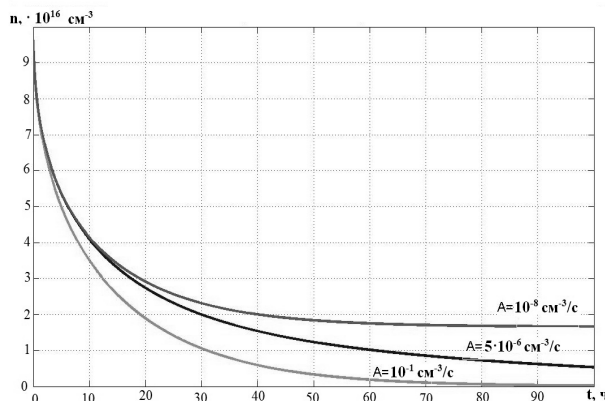


Рисунок 6 - Зависимость средней концентрации примеси бора в кремнии от времени очистки при различных скоростях удаления примеси из вещества-экстрагента, $T=1300^{\circ}\text{C}$, $R=20$ мкм.

Исследование динамики изменения концентрации примеси в веществе-экстрагенте.

Условия численного эксперимента:

- температура процесса очистки $T=1300^{\circ}\text{C}$;
- радиус частиц кремния $R=20$ мкм;
- скорость вывода примеси из вещества-экстрагента $A = 10^{-4} \text{ см}^{-3} / \text{с}$, $10^{-5} \text{ см}^{-3} / \text{с}$, $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-3} / \text{с}$, $10^{-6} \text{ см}^{-3} / \text{с}$, $10^{-8} \text{ см}^{-3} / \text{с}$.

Динамика изменения средней концентрации примеси бора в веществе-экстрагенте показана на рисунке 7. Быстрое увеличение концентрации примеси в экстрагенте связано с тем, что в начальный момент времени идёт мощный поток примеси из приповерхностных слоёв частицы кремния.

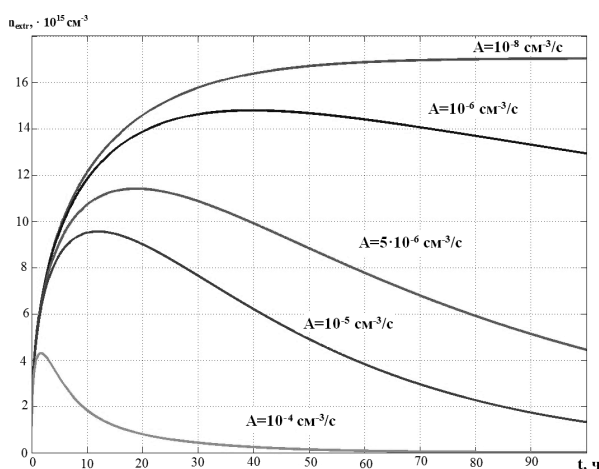


Рисунок 7 - Динамика изменения средней концентрации примеси бора в веществе-экстрагенте при различных скоростях вывода примеси, $T=1300^{\circ}\text{C}$, $R=20$ мкм.

Если не использовать режим удаления примесей из экстрагента (низкие значения коэффициента A), то концентрация примеси в кремнии и экстрагенте принимает равновесное значение, определяемое суммарным объемом системы кремний-экстрагент и снижение концентрации примеси в частицах кремния прекращается.

Исследование динамики изменения времени уменьшения примеси на порядок от скорости выведения примеси из экстрагента.

Условия численного эксперимента:

- радиус частиц кремния $R=20$ мкм при $T=1250^{\circ}\text{C}$, 1300°C , 1350°C ;
- температура процесса очистки $T = 1300^{\circ}\text{C}$ при $R = 15$ мкм, 20 мкм, 25 мкм.

Динамика изменения времени, за которое концентрация примеси уменьшилась в 10 раз (величина t_{10}) от скорости выведения примеси при различных размерах частиц кремния и различных температурах представлена на рисунках 8 и 9 соответственно.

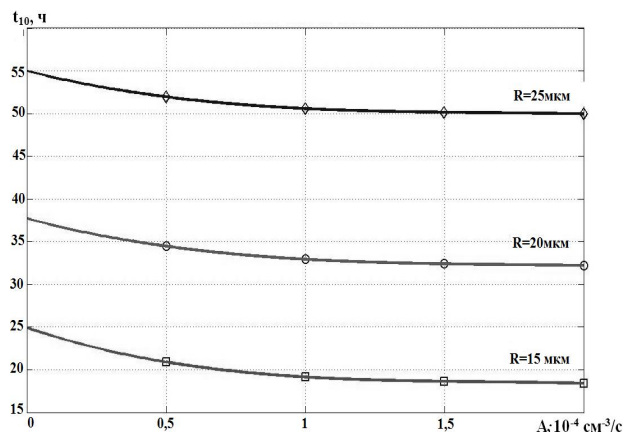


Рисунок 8 - Зависимость времени, за которое концентрация примеси уменьшилась в 10 раз от скорости выведения примеси при различных размерах частиц кремния, $T = 1300^{\circ}\text{C}$.

Как видно из рисунка 8, при более малом размере частиц кремния, атомам примеси необходимо продиффундировать меньшее расстояние к поверхности, это позволяет существенно сократить время очистки. Уменьшение радиуса частиц с 25 мкм до 15 мкм позволяет сократить время очистки в среднем до 20-25 часов, но возможности получения такого мелкодисперсного порошка кремния ограничиваются возможностями мельниц шарового типа и экономической выгодой такого размола. Оптимальным параметром в данном случае будет радиус частиц кремния $R=20$ мкм.

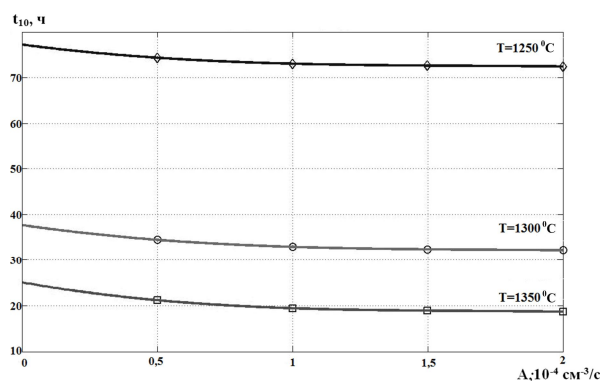


Рисунок 9 - Зависимость времени, за которое концентрация примеси уменьшилась в 10 раз от скорости выведения примеси при различных температурах очистки, $R=20$ мкм.

На рисунке 9 показано, что более высокая температура существенно сокращает время очистки. Увеличение температуры процесса очистки с 1250°C до 1300°C позволяет сократить время очистки в среднем до 30-40 часов, что является технологически приемлемым временем очистки. Более высокие значения температуры очистки близки к температуре плавления кремния, и с точки зрения технологии необходим «запас» температурного режима (выбранный на уровне

60 °С). Оптимальным параметром в данном случае будет температура процесса очистки $T=1300^{\circ}\text{C}$.

Исследование динамики изменения концентрации примеси в экстрагенте через 50 часов очистки. Анализ производился при следующих параметрах:

- температура процесса очистки $T=1300^{\circ}\text{C}$;
- радиус частиц кремния $R=20$ мкм.

На рисунке 10 представлена зависимость концентрации примеси бора в кремнии после 50 часов очистки от скорости выведения примеси из экстрагента. Чем выше значение скорости выведения примеси, тем более эффективно происходит удаление примеси бора из вещества экстрагента. Оптимальным параметром будет скорость удаления примеси из экстрагента более 10^{-5} см³/с.

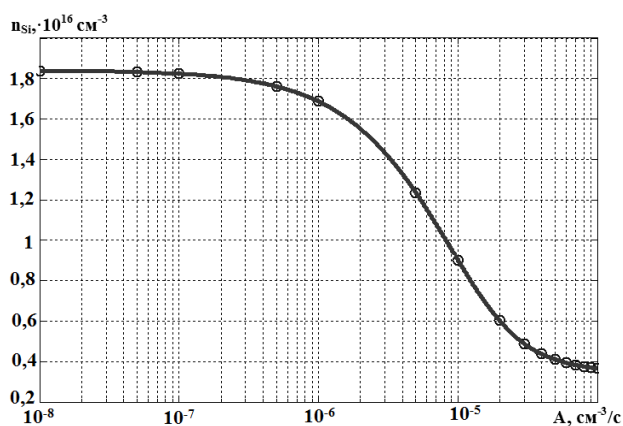


Рисунок 10 – Зависимость концентрации примеси бора в кремнии после 50 часов очистки от скорости выведения примеси из вещества-экстрагента в полулогарифмическом масштабе при $T=1300^{\circ}\text{C}$, $R=20$ мкм.

Заключение. На основе результатов численного моделирования процесса очистки кремния методом экстракции из твердой фазы с учётом удаления примеси из вещества-экстрагента можно сделать следующие выводы:

– для повышения скорости очистки кремния необходимо уменьшение размеров частиц кремния до 20-40 мкм и увеличение температуры процесса экстракции до 1300-1350⁰С, то есть до уровня, близкого к температуре плавления кремния;

– скорость вывода примеси из экстрагента является определяющим фактором глубины очистки кремния от примесей. Для достижения глубокой очистки кремния от примесей в диапазоне времени 50-100 часов необходимо, чтобы скорость вывода примесей из вещества-экстрагента была не менее 10^{-5} см³/с.

Библиографический список

1. Sergey M. Karabanov, Dmitriy V. Suvorov, Boris N. Sazhin, Sergey B. Ilichev. Mathematical modeling of silicon purification by solid phase extraction method// Proceedings of 24nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany.
2. Sergey M. Karabanov, Dmitriy V. Suvorov, Boris N. Sazhin. Purification of Refined Metallurgical-grade Silicon up to Solar-grade Silicon by Extraction// Proceedings of MRS Spring Meeting, 13 - 17 April 2009, San Francisco, CA, USA.
3. Adolf Goetzberger, Joachim Knobloch, Bernhard Vob. Crystalline Silicon Solar Cells. John Wiley & Sons Ltd, England, 1998, P. 232.
4. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов Б.М. Яворский, А.А. Деллаф, А.К. Лебедев. М.: ООО «Издательство Оникс», 2006, 1056 с.

УДК 539.149

П.Н. Дьячков, Г.П. Гололобов, Е.Ю. Батуркина, И.А. Бочков **ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ТОЧЕЧНОЙ ПРИМЕСЬЮ**

На основе метода линейных присоединенных цилиндрических волн разработан метод расчета электронной структуры точечных дефектов в нанотрубках. Функция Грина нанотрубки с дефектом вычисляется с помощью матричного уравнения Дайсона. Рассмотрение проведено в рамках теории функционала локальной плотности и маффин-тин приближения для электронного потенциала. Рассчитаны локальные плотности состояний примесей бора и азота в металлических, полуметаллических и полупроводниковых хиральных и нехиральных нанотрубках. Показано, что возрастание плотности состояний на уровне Ферми является наиболее значительным влиянием борных и азотных примесей в металлических

нанотрубках. Во всех полупроводниковых нанотрубках локализованные состояния бора закрывают оптическую щель. Влияние азотных атомов ограничивается небольшим ростом локальных плотностей состояний под и над уровнем Ферми.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электронное строение, примеси бора и азота.

Введение. Идеальные одностенные углеродные нанотрубки - это цилиндрические структуры, образованные гексагональными сетками ковалентно связанных атомов углерода [1]. Нанотрубки в зависимости от структуры могут быть металлами, полупроводниками и даже квантовыми проводами. На основе нанотрубок реализованы транзисторы, химические сенсоры, эмиссионные, электромеханические и электромагнитные устройства. Нанотрубки высокого качества могут содержать в среднем всего лишь один дефект на участок длиной до 4 мкм, но наличие дефектов приводит к изменению электронной структуры нанотрубок [2-6]. Первые расчеты электронной структуры дефектов в нанотрубках были проведены в рамках π -электронной теории и приближения сильной связи. Позднее влияние примесей замещения бора или азота на плотность состояний металлической нанотрубки (10,10) было рассчитано с использованием неэмпирического псевдопотенциала и базиса плоских волн [4]. Предсказанные плотности электронных состояний в этом методе резко отличаются от данных π -электронных моделей. В π -моделях уровни примесей лежат на уровне Ферми E_F , а в псевдопотенциальном расчете они расположены вдали от E_F [4]. Все псевдопотенциальные плосковолновые расчеты имеют существенный недостаток: они проводились с использованием модели сверхъячейки, то есть периодического расположения дефектов в нанотрубке, причем трубки с дефектами встраивались в объемную периодическую решетку [4]. Использование сверхъячейки неизбежно приводит к эффектам взаимодействия между дефектами и трубками. Кроме того, хиральные нанотрубки имеют очень большие трансляционные ячейки, что делает невозможным их моделирование с помощью моделей сверхъячеек [4]. Наконец, идеи теории функций Грина для моделирования электронной структуры дефектов в трубках были утрачены в методе сверхъячейки. Метод функций Грина, использованный даже в первых π -электронных моделях дефектов, является более адекватным этой задаче, поскольку он в полной мере использует преимущества периодичности структуры матричной нанотрубки и короткодействие потенциала дефекта. Отметим,

что метод функций Грина широко используется в неэмпирических расчетах электронной структуры дефектов в кристаллах [7-10].

Мы предлагаем новый подход к расчетам электронной структуры дефектов в нанотрубках, основанный на технике функций Грина и методе линейных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [11-13]. Метод ЛПЦВ является распространением на цилиндрические системы хорошо известного в теории объемных кристаллов метода линейных присоединенных плоских волн [14,15].

Метод расчета. Нанотрубка без дефектов может быть сконструирована сворачиванием однослойной графитовой ленты в виде цилиндра. Каждая трубка характеризуется парой целых чисел (n_1, n_2) , (где $n_1 \geq n_2 \geq 0$), которые вместе с длиной связи $C-C$ d_{C-C} определяют ее геометрию. В расчетах нанотрубок с атомами замещения В и N мы будем пренебрегать релаксацией решетки в области дефекта, поскольку ковалентные радиусы атомов В (0.82 Å), N (0.75 Å) и С (0.77 Å) различаются незначительно.

В методе ЛПЦВ используется модель одноэлектронных орбиталей. Орбитали и энергии находят решением уравнения Шредингера, гамильтониан которого содержит оператор кинетической энергии и оператор $V(\mathbf{r})$, описывающий суммарное действие на электрон всех электронов системы и всех ее ядер. Приближения делаются только в духе маффинтин (MT) потенциалов. А именно, принимается, что электронный потенциал сферически симметричен в областях MT сфер атомов и постоянен в межсферной области. Внутри MT сфер потенциал рассчитывается с помощью приближения локальной плотности со слейтеровским обменом. Радиусы сфер ($r_{MT} = d_{C-C} / 2$) для всех атомов выбираются так, чтобы сферы касались, но не перекрывались. В случае нанотрубки движение электрона ограничено ее размерами и формой. Соответственно, атомы нанотрубки считаются заключенными между двумя цилиндрическими непроницаемыми барьерами, поскольку существуют две области вакуума: на внешней стороне и

внутри трубки. Радиусы a и b барьеров выбираются так, чтобы область, охваченная барьером, содержала существенную часть электронной плотности нанотрубки. (Как и в расчетах идеальных нанотрубок [11-13], здесь мы брали $a = R_{NT} + 2.3$, $b = R_{NT} - 2.3$ ат. ед., где R_{NT} - радиус нанотрубки)

Структура идеальной нанотрубки, определенная целыми числами (n_1, n_2) , может быть также описана в терминах операций винтовых трансляций $S(h, \omega)$, которые представляют собой смещение h вдоль оси цилиндра в сочетании с поворотом ω вокруг этой оси [13]. При учете винтовой симметрии в минимальной ячейке любой идеальной нанотрубки, как и в графитовом слое, оказывается два атома. Идеальные нанотрубки обладают также симметрией C_v , где v - наибольший общий делитель индексов n_1 и n_2 . Винтовые преобразования $S(h, \omega)$ и повороты C_v образуют две абелевы группы, поэтому собственные волновые функции нанотрубки $\psi_\lambda(\mathbf{r}|k, \Lambda)$ можно охарактеризовать непрерывным волновым вектором из первой зоны Бриллюэна $-(\pi/h) < \bar{k} \leq (\pi/h)$ и значением $\Lambda = 0, 1, \dots, v-1$. Наконец, в методе ЛПЦВ одноэлектронные собственные функции $\psi_\lambda(\mathbf{r}|k, \Lambda)$ идеальной нанотрубки записываются как линейные комбинации базисных функций $\chi_i(\mathbf{r}|k, \Lambda)$

$$\psi_\lambda(\mathbf{r}|k, \Lambda) = \sum_i a_{i\lambda}(k, \Lambda) \chi_i(\mathbf{r}|k, \Lambda), \quad (1)$$

где λ нумерует зоны. Коэффициенты $a_{i\lambda}(k, \Lambda)$ и собственные значения энергии $E_\lambda(k, \Lambda)$ определяются из секулярного уравнения с учетом явного вида базисных функций. В межсферной области нанотрубки $\chi_i(\mathbf{r}|k, \Lambda)$ - это цилиндрические волны; они соответствуют свободному движению электрона в бесконечном цилиндрическом слое с винтовой и вращательной C_v осью Z . Внутри МТ сфер функции $\chi_i(\mathbf{r}|k, \Lambda)$ разлагаются по сферическим гармоникам таким образом, чтобы $\chi_i(\mathbf{r}|k, \Lambda)$ и ее радиальная производная не имели разрывов на границах сфер.

В расчетах зонных структур центральной проблемой является решение одноэлектронного уравнения Шредингера для волновых функций

$\psi_\lambda(\mathbf{r}|k, \Lambda)$ и энергий $E_\lambda(k, \Lambda)$. Однако этих расчетов можно избежать, если определить одночастичную функцию Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ [7-10]. Например, плотность состояний определяется ее мнимой частью:

$$\rho(\mathbf{r}; E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E). \quad (2)$$

Для системы неперекрывающихся МТ-сфер при введении центрированных на атомах n, α и n', α' сферических координат \mathbf{r} и \mathbf{r}' можно представить [7-9] функцию Грина в виде разложения в ряд по решениям уравнения Шредингера в МТ сферах:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n\alpha}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_{n'\alpha'}; E) = \\ = -i\delta_{n,n'}\delta_{\alpha,\alpha'}\sqrt{E} \sum_L u_l^{n\alpha}(r_<, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) H_l^{n\alpha} \times \\ \times (r_>, E) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') + \sum_{L,L'} u_l^{n\alpha}(r, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'} \times \\ \times (E) u_{l'}^{n'\alpha'}(r', E) Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}'). \end{aligned} \quad (3)$$

В уравнении (3) $\mathbf{R}_{n\alpha}$ и $\mathbf{R}_{n'\alpha'}$ - положения атомов α, α' в ячейках n, n' ; $r_< = \min(r, r')$ и $r_> = \max(r, r')$; $L = (l, m)$ - орбитальное и магнитное квантовые числа; $G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E)$ - зависящие от энергии коэффициенты функции Грина; Y_L - сферическая функция; $H_l^{n\alpha}(r, E) = u_l^{n\alpha}(r, E) + iN_l^{n\alpha}(r, E)$; $u_l^{n\alpha}(r, E)$ - регулярные и $N_l^{n\alpha}(r, E)$ - нерегулярные решения радиального уравнения Шредингера. Первое слагаемое представляет собой функцию Грина для задачи рассеяния на центральном потенциале в вакууме, а второе характеризует влияние структуры нанотрубки. Если известна функция $G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E)$ идеальной нанотрубки, структурная функция Грина нанотрубки с примесью может быть вычислена [9] с помощью матричного уравнения Дайсона:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E) = G_{L,L'}^{n\alpha, n'\alpha'}(E) + \\ + \sum_{n'', \alpha''} \sum_{L''} G_{L,L''}^{n\alpha, n''\alpha''}(E) \Delta t_{L''}^{n''\alpha''}(E) \tilde{G}_{L'',L'}^{n''\alpha'', n'\alpha'}(E). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\Delta t_{L''}^{n''\alpha''}(E) = \tilde{t}_{L''}^{n''\alpha''} - t_{L''}^{n''\alpha''}$ - разность между t -матрицами замещенной и идеальной нанотрубок, которая определяется возмущением потенциала, локализованного в МТ сферах при-

месного центра; $\{n'', \alpha''\}$ - введены, чтобы учесть суммарное влияние окружающих атомов. Так как $\Delta t_i^{n''\alpha''}$ отлична от нуля только в области примеси, функция $\tilde{G}_{L,L'}^{n\alpha,n'\alpha'}(E)$ может быть легко определена из матричного уравнения (4), ранг матриц в котором равен $n_d(l_{\max} + 1)^2$; здесь n_d - число возмущенных МТ потенциалов, а l_{\max} - максимальный угловой момент, учитываемый в расчетах. В данной работе мы пренебрегали возмущением потенциалов соседних к примеси атомов, полагая, что возмущение полностью локализовано на примесном центре; это так называемое одноцентровое приближение дает достаточно хорошее описание электронной структуры примесей в кристаллах [9-10]. Наши численные расчеты показали, что абсолютные значения $\Delta t_i^B = \tilde{t}_i^B - t_i^C$ и $\Delta t_i^N = \tilde{t}_i^N - t_i^C$ быстро убывают с ростом l ; $l_{\max} = 2$ или даже $l_{\max} = 1$ дают хорошую сходимость рассчитанных электронных плотностей состояний в области примесей (В - бор; С - углерод; N- азот). Таким образом, основные вычислительные трудности сводятся к расчету структурной функции Грина $G_{L,L'}^{n\alpha,n'\alpha'}(E)$ идеальной системы.

Чтобы рассчитать $G_{L,L'}^{n\alpha,n'\alpha'}(E)$, обратимся к спектральному представлению функции Грина ($\varepsilon \rightarrow 0^+$):

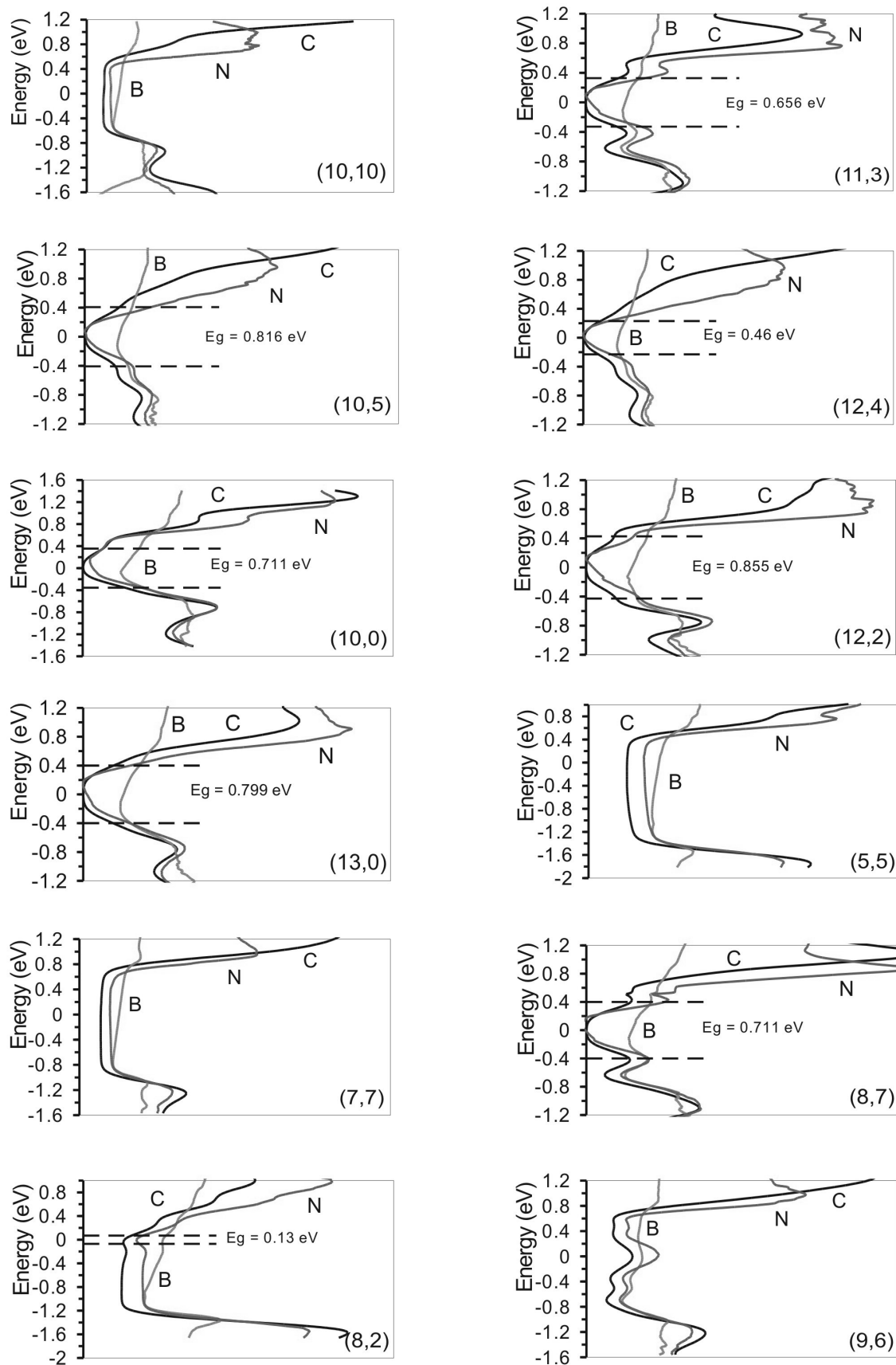
$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{\hbar}{2\pi} \sum_{\lambda} \sum_{\Lambda=0}^{\nu-1} \int_{-\pi/\hbar}^{\pi/\hbar} \frac{\psi_{\lambda}(\mathbf{r}|k, \Lambda) \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}'|k, \Lambda)}{E - E_{\lambda}(k, \Lambda) + i\varepsilon} dk. \quad (5)$$

Подставим сюда (1) и учтем, что в МТ областях атомов n, α и n', α' разложения (3) и (5) должны совпадать. В результате функция $G_{L,L'}^{n\alpha,n'\alpha'}(E)$ выражается через параметры геометрической и зонной структуры идеальной нанотрубки и интегралы от базисных функций по МТ областям.

Результаты расчетов. Обсудим теперь результаты численных расчетов. Нанотрубки (13,0), (12,2), (11,3), (10,5), (9,6), (8,7), (7,7) и (12,4) имеют близкие диаметры от 9.5 до 10.7 Å. В этом ряду имеются хиральные и нехиральные, широкозонные и узкозонные, полупроводниковые, полуметаллические и металлические нанотрубки. Нанотрубки (5,5), (8,2) и (10,0) с меньшими диаметрами $d = 7.41 \pm 0.42$ Å являются еще одним рядом, включающим металлическую, полуметаллическую и полупроводниковую труб-

ки. Зонные структуры этих трубок уже были рассчитаны методом ЛПЦВ в предыдущей работе [13], а рисунок иллюстрирует влияние примесей на плотности состояний этих нанотрубок.

Идеальная нанотрубка (7,7) типа "кресло" имеет металлическую электронную структуру с постоянной плотностью состояний в энергетической области между -0.7 и +0.7 эВ. Вблизи E_F (уровень Ферми на графиках совпадает с началом отсчета) электронная структура существенно меняется под влиянием примесей, но ни борные, ни азотные дефекты не нарушают металлического характера плотности состояний. Основное влияние примесей состоит в заметном росте плотности состояний. Сравнение этих результатов с данными для трубки (5,5) типа "кресло" меньшего диаметра показывает, что возмущение плотности состояний под действием примеси почти не зависит от диаметра нанотрубки. Хиральная нанотрубка (9,6) без дефектов принадлежит к семейству полуметаллов, в ней щель между занятыми и незанятыми состояниями, согласно расчетам зонной структуры методом ЛПЦВ, отсутствует [13]. Более того, из-за влияния кривизны нанотрубки здесь имеет место перекрытие связывающих и разрыхляющих состояний, равное 0.15 эВ. На плотности состояний идеальной трубки это приводит к появлению пика точно на E_F . При замещении бором и азотом локальная плотность состояний в этой области растет. Азотная примесь дает наибольшую плотность состояний при E_F . Борный дефект сглаживает структуру из трех пиков между -0.5 и +0.5 эВ. Идеальная хиральная нанотрубка (8,2) также принадлежит семейству полуметаллических трубок; в этом случае из-за большей кривизны трубки меньшего диаметра формируется минищель с $E_g = 0.15$ эВ. В результате на плотности состояний идеальной системы наблюдается не пик, а провал. Провал при E_F сохраняется на плотности состояний и борного, и азотного допантов, несмотря на увеличение локальной плотности состояний в области между -1.0 и +0.5 эВ относительно уровня Ферми. Во всех полупроводниковых нанотрубках наблюдается резкое различие между влиянием борной и азотной примеси. Под влиянием борной примеси щель закрывается. В случае азота в области щели влияние примеси ограничено небольшим ростом локальной плотности состояний непосредственно ниже и выше E_F .



Локальные плотности состояний (отложены по оси абсцисс) в идеальных и допированных нанотрубках. Здесь: идеальная система (C), борная (B) и азотная (N) примесь. E_g - ширина запрещенной зоны

Выводы. Разработан новый метод расчета электронной структуры точечных дефектов в

нанотрубках. Рассчитаны локальные плотности состояний примесей бора и азота в нанотрубках.

Показано, что возрастание плотности состояний на уровне Ферми является наиболее значительным влиянием борных и азотных примесей в металлических нанотрубках. Во всех полупроводниковых нанотрубках локализованные состояния бора закрывают оптическую щель, а влияние азотных атомов ограничивается небольшим ростом локальных плотностей состояний под и над уровнем Ферми. Полученные результаты могут быть использованы для дизайна легированных наноматериалов.

Все результаты были получены в ходе выполнения государственного контракта №16.513.11.3051 и № 16.518.11.7082 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013» с использованием УСУ «Многофункциональный комплекс для формирования и исследования параметров тонких пленок (МКФИП ТП)».

Библиографический список

1. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2010. 443 с.
2. Fan Y., Goldsmith B.R., and Collins P.G. // Nature Materials 2005. V. 4. P. 906.
3. Krashennnikov A.V. and Banhart F. // Nature Materials 2007. V. 6. P. 723.
4. Tolvanen A., Buchs G., Ruffieux P., Groning P., Groning O., and Krashennnikov A.V. // Phys. Rev. B 2009. V. 79. P. 125430.
5. Maciel I.O., Anderson N., Pimenta M.A., Hartschuh A., Qian H., Terrones M., Terrones H., Campos-Delgado J., Rao A. M., Novotny L., and Jorio A. // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 878.
6. Freitag M. // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 840.
7. Zeller R. and Dederichs P.H. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 1713.
8. Baspenning P.J., Zeller R., Lodder A., and Dederichs P.H. // Phys. Rev. B 1984. V. 29. P. 703.
9. Stepanyuk V.S., Szasz A., Katsnelson A.A., Kozlov A.V., and Farberovich O.V. // Phys. B, Condens. Matt. 1990. V. 81. P. 391.
10. Farberovich O.V., Yaresko A., Kikoin K., and Fleurov V. // Phys. Rev. B 2008. V. 78. P. 085206.
11. Дьячков П.Н., Kenn O.M., Николаев А.В. // ДАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 215–220.
12. Дьячков П.Н., Курин Д.В. // ДАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 639–646.
13. D'yachkov P.N. and Makaev D.V. // Phys. Rev. B 2006. V. 74. P. 155442.
14. Andersen O.K. // Phys. Rev. B 1975. V. 12, P. 3060.
15. Koelling D.D. and Arberman G.O. // J. Phys. F: Metal Physics 1975. V. 5, P. 2041.