

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ПОЛУПРОВОДНИКОВ АН УКРАИНЫ

На правах рукописи
УДК 621.315

ШИЛО СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ, ДИЭЛЕКТРИКАХ
И СВЕРХПРОВОДНИКАХ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТОК

(01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев - 1992 г.



00819690 (X)

Робота виконана в Інституті напівпровідників АН України.
 Научні керівники: академик АН України, доктор фізико-математических наук, професор |Снитко О.В.|

кандидат фізико-математических наук, ст.н.с.
 Юрченко І.А.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математических наук
 Артамонов В.В.
 доктор фізико-математических наук
 Варихин В.Н.

Ведущая організація: Інститут монокристаллов АН України,
 г.Харьков

Защита состоится " ____ " _____ 1992 г. в _____
 часов на заседании Специализированного совета К 016.25.01.
 при Институте полупроводников АН Украины по адресу:
 252028, Киев, проспект Науки 45.

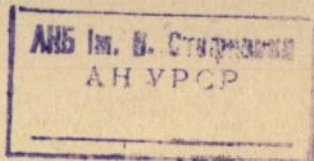
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью,
 просим выслать по указанному адресу на имя ученого секретаря
 специализированного совета.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1992 г.

Ученый секретарь
 специализированного совета

А.Е.Беляев



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время трудно назвать какой-либо раздел естественных наук, который в той или иной степени не касался бы вопросов, связанных с явлениями на поверхности и в приповерхностных слоях вещества. Развитие физики поверхности оказало определяющее влияние на многие важнейшие промышленные технологии, такие как лазерная обработка материалов, ионное легирование и молекулярная эпитаксия. Одним из важнейших факторов, стимулирующих развитие исследований поверхности, остается тенденция к миниатюризации электронных приборов и элементов интегральных микросхем. Часто качество структуры поверхности и границ раздела между соответствующими частями элементов может отражаться на общем функционировании микроэлектронного устройства.

В этой связи важность поиска новых, нетрадиционных методик изучения поверхности не вызывает сомнений. Особое место в данном направлении занимают исследования оптических свойств органических молекул, адсорбированных на поверхности твердого тела. Физика таких систем отличается чрезвычайным многообразием явлений. Среди них можно назвать: сенсбилизацию люминесценции и фотопроводимости полупроводников органическими адсорбатами; гигантское усиление комбинационного рассеяния, люминесценции и ИК-поглощения, молекулами адсорбированными на шероховатых поверхностях металлов; генерацию второй гармоники и др. Адсорбированные молекулы используют в качестве микросондов подложки с целью получения более полной информации о зарядовом состоянии поверхностных уровней полупроводника.

К моменту постановки задачи диссертации в литературе отсутствовали данные об оптических свойствах адсорбированных молекул в окрестностях точек фазовых переходов адсорбента. Известно [1], что оптические характеристики физадсорбированных молекул в значительной степени определяется локальным электрическим полем, действующим на молекулу со стороны подложки. Для одной молекулы адсорбата локальное поле E_{loc} состоит из суммы внешнего поля E_e , поля отражения E_r , а также поля самодействия молекулы E_{im} (поле наведенного диполя). Причем в формировании поля E_{loc} вносят свой вклад, как объем так и по верхностные слои вещества. В точках фазовых переходов адсорбента

происходит аномальное возрастание обобщенной восприимчивости системы, что является причиной особенного поведения диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ кристалла в окрестности T_c . Особенности в $\epsilon(\omega)$ приведут к изменению локального поля E_{loc} на молекуле. Это повлечет за собой изменение динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ частицы, и отразится на вероятности поглощения молекулы, а следовательно, и на ее люминесценции. Таким образом, физадсорбированные люминесцирующие молекулы могут служить эффективным датчиком наличия фазовых переходов в подложке. Отталкиваясь от этих рассуждений, нами был предложен новый экспериментальный метод изучения фазовых переходов в твердом теле, при помощи исследования температурного поведения квантового выхода люминесценции молекул адсорбированного красителя - (метод поверхностных люминесцентных меток - (ПЛМ)).

Цели диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Исследовать люминесцентные свойства адсорбированных молекул в окрестностях структурных и сверхпроводящих фазовых переходов адсорбента.
2. Применить люминесцентную спектроскопию адсорбатов к изучению фазовых переходов в полупроводниках, диэлектриках и сверхпроводниках.
3. Выполнить измерения оптических характеристик адсорбированных молекул с поверхностями подложек, соответствующих различным кристаллографическим ориентациям, при структурных ФП.
4. Методом ПЛМ выяснить особенности поведения поверхности при фазовом переходе в объеме образца.
5. Применить методику ПЛМ для исследования возникновения и динамики несоизмерных модулированных структур в тройных халькогенидных полупроводниках $TlGaSe_2$ и Ag_3AsS_9 .
6. С целью получения более подробной информации о применяемых в работе объектах, выполнить исследования физических свойств самих адсорбентов с привлечением других независимых экспериментальных методов (магнитных, эллипсометрических, рентгеновских и электрофизических).

Научная новизна проведенных исследований и полученных результатов заключается в том, что:

1. Впервые было обнаружено влияние сверхпроводящих, структурных и сегнетозлектрических ФП на квантовый выход молекул адсорбированного красителя.
2. При помощи метода ПЛМ, экспериментально показана тесная взаимосвязь поверхностных и объемных свойств при фазовом переходе в твердом теле.
3. Обнаружено существование особой температурной точки T_c^* ($T_c^* > T_c$), наблюдаемой методом ПЛМ для всех изученных ФП и на различных образцах.
4. Из анализа экспериментальных данных найдено простое соотношение между температурами T_c^* и T_c : $T_c^* = (1.18 \pm 0.02) \cdot T_c$.
5. Методами эллипсометрии установлено аномальное поведение коэффициента отражения света сверхпроводника $R_{\perp}(T)$ на длине волны видимого излучения ($\lambda = 632,8$ нм) в окрестности критической области температур.
6. Показана зависимость температурного хода КВЛ адсорбированных молекул эритрозина от кристаллографической ориентации поверхности подложки (KH_2PO_4) при сегнетозлектрическом ФП.
7. Указано на возможность визуализации несоразмерных фаз в полупроводниковых тройных халькогенидных соединениях методом ПЛМ.
8. Экспериментально установлен термочувствительный характер фазового перехода при $T_c \approx 250$ К в полупроводнике $TlGaSe_2$.
9. Впервые наблюдалась люминесценция полупроводника Ag_3AsS_5 в сегнетофазе ($T \leq 30$ К). Полученные результаты интерпретированы с точки зрения последних данных о зонной структуре прустита.
10. Установлено влияние направления волнового вектора \vec{q}^* несоразмерной модулированной структуры в Ag_3AsS_5 на квантовый выход люминесценции молекул адсорбированного красителя.

Положения, выносимые на защиту:

1. Предложен новый экспериментальный метод исследования структурных и сверхпроводящих фазовых переходов, основанный на высокой чувствительности люминесцентных свойств адсорбированных молекул к изменению локального поля при ФП в подложке.
2. Методом ПЛМ обнаружена особая температурная точка T_c^* ($T_c^* > T_c$) наблюдаемая в окрестности структурных, сверхпроводящих и сегнетозлек-

трических фазовых переходов, для которой выполняется соотношение $T_c^* = (1.18 \pm 0.02) \cdot T_c$.

3. Экспериментально показан термочувствительный характер фазового перехода в полупроводнике $TlGaSe_2$ при $T_c = 250$ К.

4. Впервые обнаружена люминесценция полупроводника Ag_3AsS_5 в области сегнетоэлектрического состояния.

Практическая ценность результатов диссертации заключается в том, что разработан высокочувствительный экспериментальный метод исследования фазовых превращений в твердых телах, позволяющий регистрировать изменения как объемных, так и поверхностных свойств при ФП.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 8 статьях периодической научной печати.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: на XX Всесоюзном съезде по спектроскопии (Киев, 1988 г.); на XII Всесоюзной конференции по физике полупроводников (Киев, 1990 г.); на II Всесоюзной конференции по ВТСП (Киев, 1989 г.); на XXII Международном конгрессе всемирного общества радиофизиков (Прага, 1990 г.); на V Всесоюзном семинаре по физике сегнетоэластиков (Ужгород, 1991 г.); на Международной школеконференции молодых ученых "NORTMAS-91" (Алушта, 1991 г.); на X Международном семинаре по спектроскопии молекул и кристаллов (Сумы, 1991 г.).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, включая 34 рисунка и список из 188 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность изучаемых вопросов, сформулирована цель работы, научная новизна, практическая ценность и основные результаты выносимые на защиту. Дан краткий обзор содержания по главам.

Первая глава посвящена анализу оптических свойств органических молекул, адсорбированных на поверхности полупроводников, диэлектри-

ков и металлов. Рассматривается влияние локальных полей и процессов переноса энергии в субмонослойных молекулярных покрытиях на люминесцентные свойства адсорбатов. Большое внимание уделяется вкладу геометрических неоднородностей в описанные процессы. Эта часть диссертации является, в своей основе, обзором литературных источников информации, связанных с оптикой молекулярных покрытий. В (1.4) сделаны выводы из обзора литературы и дана постановка основной задачи диссертации.

Развитие науки об оптических свойствах молекул на поверхности твердого тела показало, что существуют четыре канала дезактивации молекул: первый - внутримолекулярная конверсия, второй - испускание света (люминесценция), третий - безызлучательный перенос энергии на поверхность твердого тела, четвертый - безызлучательный перенос энергии на соседние молекулы. В экспериментальных исследованиях адсорбатов, в основном стараются использовать вещества с достаточно высоким квантовым выходом люминесценции (КВЛ). Примером подобных веществ могут служить родамины (RhB, R6G), эритрозин, розин и пр. КВЛ изолированной молекулы можно записать в форме $\eta_o = k_i \tau_o$, где τ_o - время жизни молекулы, а k_i - константа скорости для люминесценции. Время жизни адсорбированных молекул существенным образом зависит от процессов безызлучательного переноса энергии в твердое тело и на соседние молекулы (k_{sol}, k_{trf} - соответственно). В общем случае, с учетом последних двух каналов переноса энергии, для времени жизни адсорбированных молекул имеем

$$\tau_i = \tau_o (1 + k_{sol} \tau_o + k_{trf} \tau_o)^{-1} \quad (1)$$

Из (1) хорошо видно, что при $k_{sol} \tau_o$ и $k_{trf} \tau_o \ll 1$, $\tau_i < \tau_o$. Величины k_{sol} и k_{trf} в значительной степени определяются геометрическим расположением дипольного момента молекул к поверхности. Латеральным переносом энергии можно пренебречь ($k_{trf} = 0$) если расстояния между молекулами $R \gg 50$ А. Поэтому для времени жизни адсорбированных молекул без учета переноса энергии на соседние частицы следует записать $\tau_i = \tau_o (1 + k_{sol} \tau_o)^{-1}$. Учитывая все сказанное выше имеем: $\eta \sim k_i \tau_i$. Однако необходимо учитывать и тот факт, что органическая молекула вместе с подложкой образует новую электродинамическую систему со своими особыми свойствами, где учет влияния локального поля

на η имеет не последнее значение (1.3). Поэтому естественно записать $\eta = \varepsilon(k_1 \tau_i) * f(E_{loc})$, где $f(E_{loc})$ — некоторая функция, зависящая от локального поля на молекуле, ε — степень покрытия поверхности. Напомним, что E_{loc} является суммой из трех компонентов: $E_{loc}(r, t) = E_i + E_r + E_m$. Следовательно, любые изменения E_{loc} должны отразиться на поведении η адсорбированных молекул. В локальном поле завязаны воедино не только свойства адсорбированных частиц (через поляризуемость и поле сил изображения E_m наведенного диполя), но и оптические характеристики подложки определяемые полем отраженной волны E_r . В то же время величина E_m есть функция проводимости и расстояния до границы раздела с внутренней стороны кристалла. Таким образом, исследование поведения η молекул при изменении E_{loc} может служить инструментом в изучении свойств самого твердого тела.

Природа сама наделила нас мощным средством для управления локальным полем в таких системах. В окрестностях точек фазовых переходов адсорбента поведение восприимчивости $G(\omega, T)$ обладает особенностями, что непосредственным образом отражается на диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ подложки. Появившиеся особенности в $\varepsilon(\omega)$ в конечном итоге приведут к изменениям η адсорбированных молекул в области T_c . Описанная схема рассуждений является концептуальной основой предложенного в диссертации нового экспериментального метода ПЛМ (см. рис. 1).

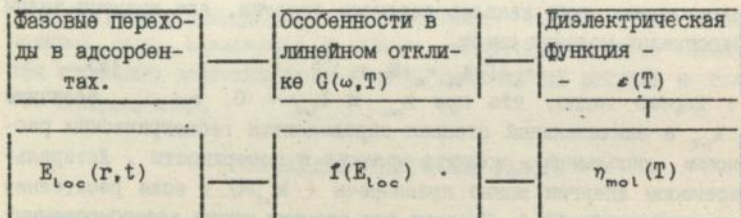


Рис.1. Концептуальная диаграмма метода ПЛМ.

Исходя из постановки задачи, мы были вынуждены проводить измерения на объектах различной природы. Такой подход позволил не только расширить возможности метода, но и во многих случаях получить дополнительную информацию о самих подложках. В (1.5.1) описаны осо-

бонности в выборе и в приготовлении образцов. За тем, описана экспериментальная установка (1.5.2), построенная на базе многоканального анализатора NTA-1024 и автоматизированных комплексов СДЛ-2 и КСВУ.

Вторая глава диссертации начинается с краткого анализа накопленной до настоящего времени информации о возникновении сверхпроводимости на границах раздела и в приповерхностных слоях вещества. Уже давно было отмечено [2], что двумерное куперовское спаривание электронов на таммовских уровнях в металле может характеризоваться более высокой температурой перехода по сравнению с объемом, за счет увеличения плотности электронных состояний поверхностных уровней или за счет усиления взаимодействия поверхностных электронов с фононами. Существует возможность образования локализованного состояния сверхпроводника вблизи линейных краевых дислокаций при температуре $T_0 > T_c$ [3]. Поверхностная сверхпроводимость может быть получена благодаря виду граничных условий, налагаемых на волновую функцию [4].

В (2.4) методом ПЛМ были проведены экспериментальные исследования оптических свойств молекул эритрозина, адсорбированных на поверхности различных сверхпроводников ($NbN, YBaCuO, BiSrCaCuO$). Люминесценция красителя возбуждалась лазером ЛЖМ-504 с $\lambda = 510$ нм. Появление сверхпроводимости в образцах контролировалось по измерению магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Параграф (2.4.1) посвящен изучению специфики влияния сверхпроводящего перехода на КВЛ эритрозина, адсорбированного на поверхности массивного керамического образца $YBaCuO$ ($T_c = 50K$), на эпитаксиальных пленках $YBaCuO$ ($T_c = 87K$) и NbN ($T_c = 13.5K$). Для классического сверхпроводника NbN в области фазового перехода происходит небольшое (~5%) скачкообразное изменение η молекул. Причем ниже точки перехода T_c , величина $\eta(T)$ практически постоянна. Для КВЛ молекул, нанесенных на кристаллическую пленку $YBaCuO$, кроме почти неизменного хода вдали от T_c существует достаточно широкая по температуре область, где $\eta(T)$ ведет себя особенным образом, а именно проходит через максимум при $T \approx 105K$. При этом величина изменения $\Delta\eta(T) \approx 100\%$. Для молекул, адсорбированных на керамике $YBaCuO$ таких областей две - вблизи $T \approx 90K$ и $T \approx 50K$. Это можно связать с наличием по край ней мере с наличием двух стадий фазовых переходов. При первом ($T \approx 90K$) происходит переход в сверхпроводящую фазу

отдельных изолированных областей образца. При втором ($T \approx 50\text{K}$) происходит второй переход, при котором весь образец переходит в сверхпроводящую фазу, что подтверждается измерениями проводимости. Существование этих двух температур сверхпроводящего перехода может объясняться различной степенью кислородной нестехиометрии сосуществующих фаз в керамических образцах YBaCuO . Особенности поведения $\eta(T)$ $T \approx 90\text{K}$ и $T \approx 50\text{K}$ могут быть связаны со следующими факторами: во-первых в силу неоднородности образцов адсорбента переход в сверхпроводящую фазу оказывается несколько размытым ($\approx 30\text{K}$). Во-вторых, согласно флуктуационно-диссипативной теореме [5], диэлектрическая функция определяется корреляторами типа ток-ток

$$\langle J_i J_j \rangle_{k, \omega, z} = C \text{Im} \epsilon(\omega, T) \quad (2).$$

В флуктуационной области эти корреляторы становятся аномально большими, поэтому локальное поле на молекуле сильно меняется. Это приводит к особому поведению $\eta(T)$. Обращает на себя внимание необычайно широкая флуктуационная область в ВТСП. Так для кристаллической пленки YBaCuO она составляет $\approx 10\text{K}$, что по-видимому связано с достаточно малой длиной когерентности у ВТСП.

В (2.4.2) рассматривается вопрос о взаимосвязи поверхностных и объемных вкладов в сверхпроводящие свойства в окрестности критической области. Поскольку прямое разделение вклада поверхности и объема в критической области с помощью обычных методик затруднительно, то данный аспект применения метода ПЛМ является важным и представляет большой интерес. Использовались пленки NbN на подложке из плавленого кварца с $T_c = 14,4\text{K}$, пленки YBaCuO на подложке из MgO толщиной $0,8$ и $0,1 \mu\text{m}$ с $T_c = 84\text{K}$ и 76K соответственно, а также керамики BiSrCaCuO с $T_c = 80\text{K}$. У всех исследуемых образцов наблюдается подобие КВЛ адсорбированных молекул $K(T)$ ($K(T) = (\eta(T) - \eta(T_c)) / \eta(T_c)$) - приведенный КВЛ). Для каждой из полученных кривых имеются две особенные температурные точки. Одна из них соответствует температуре ФП в адсорбенте. Другая точка $T_c^* > T_c$, по предположению, является температурой поверхностного фазового перехода. Кривые $K(T)$ являются весьма сходными в относительных переменных $\tau = T_c^* / T_c$ в районе критической области. Перечислим причины, позволяющие ввести добавочную критическую температуру T_c^* : при температуре $T_c^* > T_c$ имеются относительно меньшие осо-

бенности, по сравнению с объемным ФП, в поведении магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для сверхпроводящего перехода; независимые измерения эллипсометрических параметров и коэффициентов отражения света на длине волны видимого излучения ($\lambda=632,8$ нм), а также полученные из экспериментальных данных значения мнимых $\epsilon''(T)$ и действительных $\epsilon'(T)$ частей псевдодielekтрической функции адсорбента (NbN, YBaCuO) показали, что кроме особенностей в T_c присутствуют особенности и при T_c^* (2.4.3). Общеизвестно, что в формировании волны, отраженной от поверхности твердого тела, вносит свой вклад и "объем" вещества (глубина проникновения $\gg 10$ нм). С другой стороны, существует предположение о преимущественной восприимчивости адсорбированных молекул к состоянию поверхности адсорбента нежеле чем к его объему [1]. Действительно, приведенный КВЛ молекул $K(T)$ имеет почти равные особенности при температурах T_c и T_c^* , тогда как $R(T)$ обладает более яркими аномалиями в точке T_c . Данное обстоятельство говорит в пользу поверхностной природы температуры T_c^* . Изучено поведение $K(T)$ с уменьшением толщины сверхпроводящей пленки YBaCuO-MgO. В тонкой пленке (0.1 μm) особенность при T_c почти отсутствует, тогда как аномалия при T_c^* не изменяется. Для толстой пленки присутствуют обе эти особые точки. На всех полученных зависимостях отношение $T_c^*/T_c = 1.18$. Вероятно, что появление коэффициента 1.18 является следствием размерных эффектов при сверхпроводящем ФП.

В работе дано качественное теоретическое описание КВЛ адсорбированных молекул при ФП в подложке (2.4.4). Запишем выражение для формы линии люминесценции $I(\omega, T)$ для случая физической адсорбции

$$I(\omega, T) = (h/\pi) \sum \alpha_{ij}(\omega, T) \quad (3),$$

где $\alpha_{ij}(\omega, T)$ — эффективная поляризуемость адсорбированной молекулы и выражается через электродинамическую функцию Грина системы адсорбент-окружение [6].

$$\alpha_{ij}(\omega, T) = [\alpha_{ij}^0(\omega, T)]^{-1} - dk * G_{ij}(k, l, l, \omega)]^{-1} \quad (4).$$

Предположив наличие в нашей системе двух ФП (первый происходит в узкой приповерхностной области кристалла с T_c^* , второй — соответствует переходу в объеме образца), для контура люминесценции молекул в окрестности точки фазового перехода имеем

$$I(\omega) = I_0(\omega) + I_{\infty}(\omega) [V(\omega)\tau + S(\omega)\tau_{\infty}] \quad (5),$$

где $V(\omega)$ и $S(\omega)$ выражаются через функцию Грина системы: адсорбированная пленка переходного слоя- подложка. Считая $|T_c^* - T_c|/T_c^* \ll 1$, КВЛ молекул в критической области адсорбента будет следующим:

$$K(T) = k_1 \tau + k_2 \tau^* \quad (6).$$

В случае $k_1, k_2 > 0$ и $k_1 > k_2$, а $T_c^* > T_c$ - выражение (6) хорошо описывает ход экспериментальных кривых $K(T)$ в случае сверхпроводника.

Третья глава диссертации посвящена визуализации структурных и сегнетоэлектрических ФП при помощи метода ПЛМ. В (3.1) рассматривается вопрос о возможности наблюдений приповерхностных искажений, вызванных наличием ФП в объеме кристалла [7,8]. В (3.2) изучается цепочка ФП в $SrTiO_3$. Особое внимание уделено переходу с $T_c \approx 105$ K, где кристалл переходит из кубической структуры в тетрагональную. Как и случае со сверхпроводниками, КВЛ эритрозина обладал особыми температурными точками T_c и T_c^* , причем $T_c^* = 1.18 \cdot T_c$ и $T_c^* = 125$ K. В 60-х годах, когда велись интенсивные исследования $SrTiO_3$, О'Коннором и Дарлингтоном [9] методами рентгеновской спектроскопии были получены результаты, свидетельствующие о возникновении уже при 170 K, поверхностных искажений решетки. А наличие аномалий в спектрах рентгеновского отражения при $T=125$ K указывало на существование ФП. Однако в экспериментах других авторов это явление не наблюдалось. Полученные нами результаты в определенной степени подтверждаются работой [9]. Температуры T_c и T_c^* в $SrTiO_3$ хорошо проявляются в форме двух пиков на температурном ходе полуширины контура люминесценции адсорбированных молекул, что согласно флуктуационно-диссипативной теореме подтверждает существование ФП в точках T_c и T_c^* .

В (3.3) выполнено исследование системы: адсорбированные молекулы родамина В- кристаллическая пленка галлийгадолинивого граната, активированного ионами Eu^{3+} . Наблюдалась хорошая корреляция в окрестности ФП ПТГ: Eu^{3+} между люминесценцией молекул родамина В, люминесценцией редкоземельных ионов Eu^{3+} и постоянной решетки $A(T)$ кристалла в процессе изменения температуры. Обнаружена аналогичная зависимость между T_c и T_c^* , что и в случае сверхпроводников.

В разделе (3.4) обнаружена зависимость температуры T_c^* от кристаллографического направления в KH_2PO_4 . На всех кривых $K(\tau)$ наблюдалось неизменное положение $T_c = 123$ K и переменное у T_c^* в зависи-

мости от расположения грани кристалла. Изменения в T_c^* доходили до 7 - 8 К. Качественно эти результаты можно объяснить различием в свободной энергии приповерхностного слоя кристалла KH_2PO_4 для различных кристаллографических срезов образца. Влияние направления кристаллографического среза на значение T_c^* может служить еще одним подтверждением ее поверхностной природы.

Четвертая глава диссертации является прикладным аспектом метода ПЛМ. В ней сделана попытка изучения особенностей возникновения несоизмерных модулированных структур (НМС) в тройных халькогенидных полупроводниковых соединениях $TlGaSe_2$ и Ag_3AsS_5 . Важность этой задачи состоит в том, что наблюдение несоизмерных фаз в кристалле представляет собой сложную задачу, поскольку появление несоизмерности в образце сопровождается крайне слабым искажением решетки.

В (4.2.1) было решено воспользоваться методом ПЛМ для обнаружения ФП при $T \approx 250$ К в кристаллах полупроводника $TlGaSe_2$, природа которого находится в состоянии дискуссионного обсуждения. Согласно данным температурных измерений КВЛ молекул эритрозина, а также температурных зависимостей контура их люминесценции $\delta(T)$, было установлено наличие двух близко расположенных ФП при 248 К и 253 К. Присутствие этих особенностей в температурном ходе коэффициента отражения света $R(T)$ вблизи и вдали от края поглощения свидетельствует об объемном характере указанных ФП.

Процессы возникновения и динамики несоизмерных модулированных структур в значительной степени зависят от предистории образца, его приготовления и условий эксперимента. В (4.2.2) исследуется влияние периодически изменяющейся температуры на ФП при $T \approx 250$ К в кристаллах $TlGaSe_2$. Показано, что при глубоком термоциклировании ($T_{min} = 20$ К) происходит исчезновение аномалий $K(T)$, соответствующих этому ФП. Выполненные термоциклические измерения ($T_{min} = 77$ К) диэлектрической проницаемости $\epsilon_x(T)$ подтвердили данные метода ПЛМ. Значения температур ФП, полученные этими двумя независимыми методиками совпадают с точностью до 1К. Если придерживаться точки зрения [10], согласно которой ФП при $T \approx 250$ К является переходом в несоизмерную фазу, то обнаруженный эффект можно объяснить образованием в $TlGaSe_2$ при глубоком термоциклировании, медленно релаксирующей разупорядо-

ченной структуры. Ее появление, по-видимому, вызвано тем, что при $T_c = 123\text{K}$ в TlGaSe_2 происходит учетверение элементарной ячейки и возникает спонтанная поляризация, а переход из НФ в сегнетофазу происходит с образованием вблизи T_c промежуточной хаотической фазы. В TlGaSe_2 наличие фрагментов такой фазы, для которой характерен одномерный беспорядок вдоль оси C , было ранее экспериментально зарегистрировано как при температурах ниже точки Кюри, так и при комнатной температуре. [11] Исходя из образования такого метастабильного разупорядоченного состояния, можно объяснить и зарегистрированные особенности в поведении $\epsilon(T)$. Как известно, TlGaSe_2 является линейным диэлектриком при $T > 123\text{K}$. В этом случае изменение энтропии при поляризации полем E будет:

$$\Delta S = 0.5 \epsilon_0 E^2 (d\epsilon/dT) \quad (7).$$

Так как для двух первых термоциклов

$$d\epsilon/dT > 0 \quad (8),$$

то и ΔS в этом случае больше нуля, т.е. для TlGaSe_2 в электрическом поле имеют место процессы, понижающие степень упорядочения внутренней структуры кристалла. Для третьего и последующих циклов

$$d\epsilon/dT \approx 0 \quad (9),$$

следовательно такие процессы уже не происходят, что может быть вызвано остаточным термоциклоразупорядочением, приводящим также к сглаживанию аномалий, связанных с образованием НМС.

Разделы (4.3.2 и 4.3.3) посвящены комплексному исследованию системы Ag_3AsS_5 - молекулы родамина В. Так в (4.3.2) описано первое наблюдение люминесценции кристаллов прустита (Ag_3AsS_5) в области сегнетов электрического состояния ($T \leq 30\text{K}$). По-нашему предположению природа данного явления связана с существованием локализованных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Возникновение подобных состояний может быть обусловлено "замораживанием" ионов Ag^+ в асимметричных (дефектных) позициях решетки ниже $T_c < 30\text{K}$. Полученное на основе люминесцентных измерений, значение энергии активации примесного уровня (зоны) $E_i \approx 0.304\text{эВ}$ хорошо согласуется с результатами электрофизических исследований - $E_i = 0.32-0.44\text{эВ}$. Наблюдалась заметная анизотропия температурного тушения люминесценции ориентированных монокристаллов прустита. Для x - среза ($E \parallel C, E$ - электрический

вектор световой волны) оно наступает при 29К, для у- среза ($E_{\perp} C$) вблизи 32К, а для пироактивного z- среза ($E_{\parallel} C$) только при 47 К. Описанное тушение фотолуминесценции может происходить за счет исключения уровня E_1 из процесса излучения в точке ФП с $T_c \approx 30К$, где имеет место скачкообразное уменьшение ширины запрещенной зоны полупроводника Ag_3AsS_5 . Учитывая вполне вероятную анизотропию глубины залегания примесного уровня E_1 , можно объяснить причины существования различных температур тушения фотолуминесценции в Ag_3AsS_5 .

В (4.3.3) исследуется влияние направления волнового вектора \vec{q}^* несоразмерной модулированной структуры в прустите на люминесценцию молекул родамина В. Обнаружены аномалии КВЛ молекул родамина В в окрестности точек ФП в несоразмерную фазу при $T_c \approx 50 К$ и 60 К.

Основные результаты и выводы работы

1. Разработан новый метод исследования фазовых переходов в твердых телах. Главной его особенностью является возможность изучения ФП в тонких приповерхностных слоях. Интересным является и тот факт, что метод ПЛМ позволяет исследовать изменения среднего локального поля на поверхности полупроводников, диэлектриков и сверхпроводников. Указанный метод прост в своем осуществлении и не требует больших материальных затрат. Таким образом, метод ПЛМ в совокупности с другими экспериментальными методиками может служить независимым источником информации о наличии ФП в кристаллах.
2. Обнаружено влияние сверхпроводящих, структурных и сегнетозлектрических ФП на люминесцентные свойства молекул адсорбированного красителя.
3. Обнаружены и исследованы ФП в поверхностных слоях, предшествующие переходам в объеме исследованных объектов. Показано, что такие переходы сопровождают сверхпроводящие, структурные и сегнетозлектрические ФП. Наличие постоянного множителя 1.18, по-видимому, является следствием проявлений размерных эффектов при ФП в твердом теле.
4. Предложено описание поведения температурных зависимостей квантового выхода люминесценции адсорбированных молекул красителей в районе фазовых превращений адсорбента.
5. Обнаружено, что в сегнетозлектрических кристаллах KDP температу-

ра ФП в поверхностных слоях зависит от кристаллографического среза.
6. Обнаружено подавление ФП в несоизмерную фазу в $TlGaSe_2$ при $T \approx 250$ К дефектами межслоевой упаковки, рождаемыми термоциклированием.

7. Впервые наблюдалась люминесценция суперионного полупроводника Ag_3AsS_3 в сегнетофазе ($T < 30$ К). Выдвинуто предположение, согласно которому люминесценция происходит с локализованных состояний в запрещенной зоне полупроводника, возникающих при "замораживании" ионов Ag^+ в асимметричных позициях элементарной ячейки прустита.

Цитируемая литература:

1. Гигантское комбинационное рассеяние. - Под. ред. Ченга и Фуртака. - М.: Мир, 1984.
2. Гинзбург В.Л., Киржниц Д.А. О сверхпроводимости электронов, находящихся на поверхностных уровнях. - ЖЭТФ, 1964, т.46, N1, с.397-398.
3. Набутовский В.М., Шапиро Б.Я. Локализованные сверхпроводящие состояния в пространственно неоднородных сверхпроводниках. - ФНТ, 1981, т.7, N 7, с.855-862.
4. Saint-James D., De Gennes P.G. Onset of superconductivity in decreasing fields. - Phys. Lett., 1963, v.7, p.306-308.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика - М.: Наука, ч.1, 1976, 583 с.
6. Khudik V.I., Lozovskii V.Z., Nazarenko-Barjakhtar I.V. Macroscopic electrodynamic of ultra-thin films. - Phys. St. Sol. (b), 1989, V.153, p.167-177.
7. Антоник Б.П. Поверхностные фононы и структурный фазовый переход в приповерхностном слое. - ФТТ, 1978, т.20, N 8, с.2293-2296. 1981, N 11, с.3289-3298.
8. Леванюк А.П., Минюков С.А. Об эволюции приповерхностных искажений структуры кристаллов вблизи точек структурных фазовых переходов. - ФТТ, 1983, т.25, N 9, с.2617-2622.
9. Darlington C.N.W., O Connor D.A. The central mode in the critical scattering of X-rays by $SrTiO_3$. - J. Phys. C. : Solid. St. Phys 1976, N 19, p.3561-3571.

10. Allakhverdiev K.R., Aldzanov M.A., Mamedov T.D., Salaev E.Yu. Anomalous behavior of the Urbach edge and transitions in $TlGaSe_2$. - Sol. St. Com., 1986, v. 58, p. 295-297.
11. Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В., и др. О фазовых переходах в кристаллах типа $TlGaSe_2$. - ФТТ, 1988, т. 30, N 12, с. 3621-3628.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Юрченко И.А., Лозовский В.З., Шило С.А., Гецко О.М. Влияние сверхпроводящего перехода на квантовый выход люминесценции адсорбированного красителя. - Письма в ЖЭТФ, 1988, т. 48, N 2, с. 89-91.
2. Юрченко И.А., Лозовский В.З., Шило С.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных вкладов в сверхпроводящие свойства в критической области температур. - Сверхпроводимость: физика, техника, механика. 1989, т. 2, N 11, с. 38-40.
3. Borchagovski E.G., Lozovski V.Z., Shilo S.A., Yurchenko I.A. The method of molecular luminescent markers on solid in the study of superconducting and structural phase transitions. - Physica C, 1990, v. 165, p. 308-314.
4. Шило С.А., Юрченко И.А., Снитко О.В., Гецко О.М. Поведение оптических характеристик примесного центра Eu^{2+} при структурном фазовом переходе. - ДАН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки, 1989, N 6, с. 58-61.
5. Гололобов Ю.П., Шило С.А., Юрченко И.А. Изучение фазовых переходов в $TlGaSe_2$ методом молекулярных люминесцентных меток. - УФЖ, 1990, т. 35, N 11, с. 1721-1724.
6. Гололобов Ю.П., Шило С.А., Юрченко И.А. Термоциклочувствительный фазовый переход в кристаллах $TlGaSe_2$. - ФТТ, 1991, т. 33, N 9, с. 2781-2783.
7. Гололобов Ю.П., Шило С.А., Юрченко И.А. Фотолюминесценция кристаллов прустита. - ФТТ, 1991, т. 33, N 11, с. 3425-3427.
8. Гололобов Ю.П., Шило С.А., Юрченко И.А. Люминесцентные свойства прустита и адсорбированных на его поверхности молекул родамина В в области фазовых переходов. - Изв. АНР (Сер. Физ.), 1992, N 10, т. 56, с. 75-78.

9. Юрченко И.А., Шило С.А., Гецко О.М., Синицин В.К., Савуцкий А.И., Хребтов А.О., Цибульский Е.О. Взаимосвязь структурных превращений галлий-гадолиниевого граната с оптическими характеристиками примесного центра Eu^{3+} . - XX Всесоюзный съезд по спектроскопии, Тез. докл., Киев, 1988, сент., ч.2, с.111.

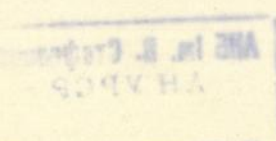
10. Юрченко И.А., Лозовский В.З., Шило С.А. Фазовый переход в приповерхностной области сверхпроводника. - II Всесоюзная конференция по ВТСП, Тез. докл., Киев, 1989, 25-29 сент., ч.2, с.155.

11. Гололобов Ю.П., Шило С.А., Юрченко И.А. Термоциклочувствительный фазовый переход в кристаллах. - Физика полупроводников, сб. статей., Институт полупроводников АНУ, 1991, с.59-62.

12. Гололобов Ю.П., Шило С.А., Юрченко И.А. Взаимосвязь квантового выхода люминесценции молекул адсорбированного красителя с люминесценцией кристаллов Ag_2AsS_3 в области сегнетоэластического фазового перехода. - Материалы V Всесоюзной школы-семинара по физике сегнетоэластиков, Ужгород, 1991, 16-22 сент., с.89.

13. Гуменюк-Сичевская Ж.В., Лозовский В.З., Шило С.А., Юрченко И.А. Особенности в поглощении электромагнитного излучения системой молекул, адсорбированных на поверхности полупроводников. - XII Всесоюзная конференция по физике полупроводников, Тез. докл., Киев, 1990, 23-25 сент., ч.2., с.206.

14. Borchagovski E.G., Lozovski V.Z., Shilo S.A., Yurchenko I.A. The behavior of optical properties of systems superconductors-adsorbed molecular markers at critical temperature range. - XXIII General assembly of the international union of radio science, (URSI), Abstracts, Prague, 1990, vol.2, p.347.



Подписано в печать 25.09.92г Формат 60x84/16
Бумага писчая. Усл.печ.л. I, O. Тираж 100 экз. Заказ №1493

Отпечатано ЦУОП ГНПП "Флодавиконсерв" г.Киев, Саксаганского, I

467875

AB 25.796

~~scribble~~