

N<sub>ANO</sub>

S<sub>TUDIES</sub>

1

2010

# **N<sub>ANO</sub> S<sub>TUDIES</sub>**

**1**

**2010**

# Nano Studies, 1 (2010)

UDG [53 + 54 + 620.22] (051.2)  
N – 21

**Nano Studies** is a biannual scientific journal published in Georgia.

**Nano Studies'** topics of interest include Nanoscience and related problems of Physics, Chemistry and Materials Science.

**Nano Studies** publish following categories of scientific articles: research papers, communications, reviews and discussions.

**Nano Studies** publish scientific articles in English and also in Georgian and in Russian.

English summaries of all the articles of **Nano Studies** are referred in **Georgian Abstracts Journal** and their full-texts are free-accessible in **Tech Inform** (Georgia's Central Institute for Scientific and Technical Information) database:

[www.tech.org.ge](http://www.tech.org.ge)  
[www.tech.caucasus.net](http://www.tech.caucasus.net)

Editor: **Levan Chkhartishvili**  
Editorial Assistance: **Tamar Berberashvili**

Articles included in present volume are published by financial support of the GNSF (Georgia National Science Foundation), Grant GNSN/ST 08/4-411. Any idea in these publications is possessed by the authors and may not represent the opinion of the Georgia National Science Foundation itself.

E-mail: [chkharti2003@yahoo.com](mailto:chkharti2003@yahoo.com)  
Phone: 31 45 93  
Mobile: 8 99 34 07 36

© Authors of articles, 2010

Publishing House **“UNIVERSAL”**

19, I. Chavchavadze Ave., 0179, Tbilisi, Georgia: 22 36 09, 8 (99) 17 22 30  
E-mail: [universal@internet.ge](mailto:universal@internet.ge)

ISSN 1987 – 8826

# CONTENTS

<b>Nonequilibrium Treatment of ZnO Layers Implanted by N</b> T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, E. Kekelidze, N. Gapishvili, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, L. Trapaidze, R. Melkadze, Sh. Mirianashvili, T. Qamishadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili. ....	<b>5-9</b>
<b>Regulation of defect creation in ZnO p-type films by RBQE method</b> T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, E. Kekelidze, N. Gapishvili, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, L. Trapaidze, R. Melkadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili, Sh. Mirianashvili, T. Qamushadze.....	<b>11-18</b>
<b>Originality of technological processes of RBQE method</b> T. Butkhuzi, T. Khulordava, M. Sharvashidze, E. Kekelidze, N. Gapishvili, L. Trapaidze, L. Aptsiauri.....	<b>19-25</b>
<b>Characters of native defects in p-type ZnO</b> T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, N. Gapishvili, E. Kekelidze, Kh. Gelovani, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, Sh. Mirianashvili, T. Qamushadze L. Trapaidze, R. Melkadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili.....	<b>27-33</b>
<b>Investigation of ZnS and ZnO compounds implanted by S ions</b> T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, N. Gapishvili, E. Kekelidze, Kh. Gelovani, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, Sh. Mirianashvili, T. Qamushadze, L. Trapaidze, R. Melkadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili.....	<b>35-41</b>
<b>Preparation of Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> thin films and their electro-physical properties</b> Z.U. Jabua, I.L. Kupreishvili, A.V. Gigineishvili, T.L. Bzhalava.....	<b>43-46</b>
<b>Physical nature of size-dependence of nano-particles properties (in Georgian)</b> A. Gerasimov.....	<b>47-96</b>
<b>Scattering of electrons in n-Si crystals irradiated with protons by nanoscale inclusions</b> T.A. Pagava, N.I. Maisuradze.....	<b>97-102</b>
<b>Atoms constituting nanosystems: Quasi-classical parameterization for binding energy and electronic structure calculations</b> L. Chkhartishvili, T. Berberashvili.....	<b>103-144</b>
<b>Large enhancement of the thermoelectric figure of merit in a ridged quantum well</b> A. Tavkhelidze.....	<b>145-154</b>
<b>Observation of new quantum interference effect in solids</b> A. Tavkhelidze, A. Bibilashvili, L. Jangidze, A. Shimkunashvili, Ph. Mauger, G.F. Rempfer, L. Almaraz, T. Dixon, M.E. Kordesch, N. Katan, H. Walitzki.....	<b>155-160</b>

<b>To the non-thermal mechanism of melting of thin layers of semiconductors</b>	
N.D. Dolidze, Z.V. Jibuti, B.E. Tsekvava.....	<b>161-165</b>
<b>About nature of deformation pressure in germanium thin layers implanted by B<sup>+</sup> ions</b>	
N.D. Dolidze, Z.V. Jibuti, G.S. Narsia, G.L. Eristavi.....	<b>167-171</b>
<b>Summaries</b> .....	<b>173-178</b>

## NONEQUILIBRIUM TREATMENT OF ZnO LAYERS IMPLANTED BY N

**T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, E. Kekelidze, N. Gapishvili,  
L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, L. Trapaidze, R. Melkadze, Sh. Mirianashvili,  
T. Qamishadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili**

I. Javakhishvili Tbilisi State University  
tamazbutkhuzi@yahoo.com

**Accepted December 8, 2009**

### 1. INTRODUCTION

ZnO is very interesting material among the wide gap semiconductors. The obtaining of impurity defect holes conductivity in ZnO is especially problematic due to the native properties of ZnO [1]. Accordingly, conductivity type inversion in wide gap semiconductors is a problem from the technological point of view [2,3].

Doping limitations in wide gap semiconductors exist due to one of the following reasons: (a) too low dopant solubility, (b) too deep dopant energy level within the gap, and (c) self-compensation by intrinsic defects. Using of the low growth temperatures can reduce the self-compensation effect. On the other hand, formation of dopant-defect complexes may possess lower activation energies. In particular, the DX and AX centers have barriers of the order of only half of eV [4,5]. The formation energy of the DX and AX centers much depends on the properties of the dopants [3], so in principle one can always improve material dopability by optimal choice of dopant. In this respect (a) and (b) categories are often the practical restraints for high carrier concentrations at low growth temperatures.

Theoretical calculation predicted that nitrogen (N) impurity is the best candidate for producing shallow acceptor levels in ZnO [6,7]. Nitrogen can be incorporated into ZnO to the concentration of more than  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [8]. In other experiments, electron paramagnetic resonance measurements demonstrate that N substitutes O in the ZnO lattice [9–11].

We investigated possibilities of control of electrical and optical properties of ZnO layers doped by nitrogen. Healing of radiation defects takes place by method of radical beam quasi-epitaxy (RBQE). We have selected nitrogen as an acceptor to obtain impurity p-type ZnO layers, as it is regarded as the most active acceptor for ZnO crystals [12].

We carried out following experiments: initial ZnO samples were implanted by N with concentration  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , at the energy 110 keV, dose  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , and current density  $15 \text{ mA / cm}^2$ . Implantation follows by treatment in the atmosphere of singlet oxygen radicals by RBQE with concentration  $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Analysis of experimental results show that p-type ZnO:N layers with resistivity  $5.4 \Omega \cdot \text{cm}$  were obtained.

### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1. Radical beam quasi-epitaxy

The RBQE enables us to obtain new quasi-epitaxial layers on the surface of binary compounds such as ZnO, ZnS, ZnSe. The RBQE serves for regulation of electrical and optical properties of II–VI wide band gap semiconductors in basic crystal as well as in new grown layers [13]. During the RBQE, basic crystal undergoes treatment in the atmosphere of singlet oxygen radicals obtained by RF discharge with operational power (40 – 80) W and pressure (0.1 – 10) Pa. The RF oscillator converts molecular oxygen stream into plasma containing ions, electrons, and

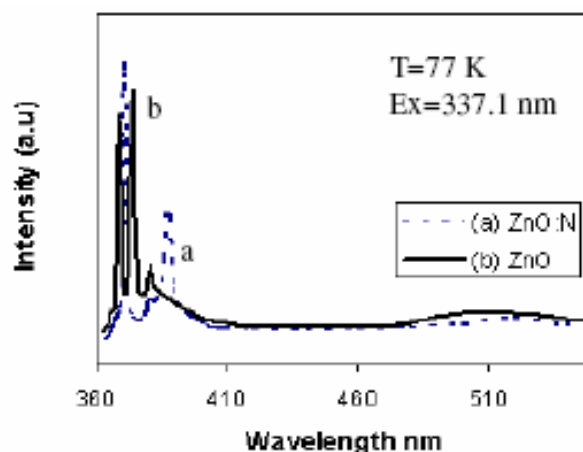
oxygen radicals. Between the plasma and the basic crystal a special filter exists through which only oxygen singlet radicals with  $n_0 = (10^{14} - 5 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$  concentration are passed. The growth of new layers is carried out by non-metal components adsorbed from the gas phase and metals extracted from the basic crystal. Accordingly, it produces  $V_{\text{Zn}}$  defects in basic crystals. Basic crystal is placed in the area of maximum temperature of the reactor. Temperature in other areas of the reactor is much lower. This profile of temperature distribution promotes movement of uncontrollable impurities towards cooled areas of the reactor. It should be mentioned that formation of new layers takes place in the wide temperature range (from 300 to 1100 K).

The treatment temperature is constant during one technological cycle under the RBQE method. Treatment temperature, at which obtained layers have stoichiometric character, we call the critical temperature. Below this temperature, the obtained ZnO layers have p-type conductivity under RBQE treatment. Above the critical temperature, obtained ZnO layers have n-type conductivity. So, the RBQE method enables obtaining of n- and p-type stoichiometric layers of ZnO.

In our case under the RBQE method, growth of the ZnO layers on the basic of ZnO takes place. Experimental critical temperature is  $T_c = 700^\circ\text{C}$ . The RBQE gives us the possibility to control the electrical and optical properties of new layers over a wider range. Thickness of epitaxial layers varies from several atomic layers up to 15  $\mu\text{m}$ .

## 2.2. Treatment of implanted ZnO crystals by RBQE method

In order to obtain impurity p-type conductivity in ZnO we carried out following experiment: n-type ZnO (of wurtzite structure) was implanted with  $\text{N}^+$  ions at the concentration  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  at the energy 110 keV and at the dose  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . The density of the current was  $15 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ . Healing of the created defects in the implanted ZnO crystals carried out by RBQE method in the atmosphere of singlet oxygen radicals by RF-discharge with power 80 W at temperature  $400^\circ\text{C}$ . The duration of RBQE treatment and concentration of oxygen radicals was 4 h and  $n_0 = (10^{14} - 5 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$ , respectively. As a result we obtained ZnO:N new layers.



**Fig. 1.** PL spectra of ZnO layers obtained by RBQE.

According to Hall measurement epitaxial ZnO:N layers showed p-type conductivity. We studied photoluminescence (PL) spectra of obtained ZnO:N layers at 77 K. Nitrogen Laser was used as an excitation source ( $\lambda_{\text{Ex}} = 337.1 \text{ nm}$ ). In the PL spectrum of ZnO:N layers, the following peaks were observed: 371.5, 381.2 and 387.4 nm (Fig. 1a). According to the van der Paw measurement, holes mobility, their concentration and resistivity were found as  $23 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ,  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and

5.4  $\Omega \cdot \text{cm}$ , respectively. For structural characterization of ZnO:N layers X-Ray diffraction was used (CuK $\alpha$  line, step size 0.02  $^\circ$ ).

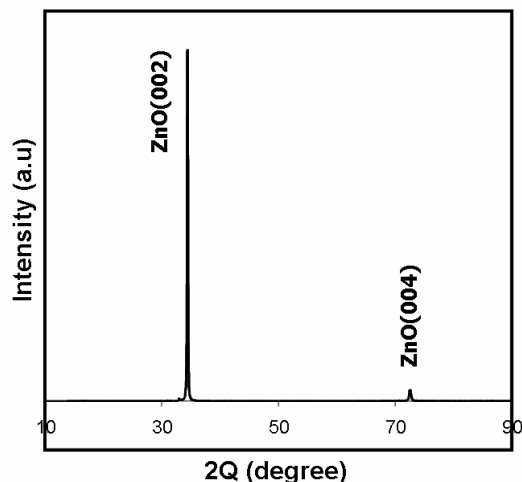
For comparison and discussion of the obtained results, we carried out RBQE treatment of the non-implanted ZnO samples. The non-implanted n-type ZnO crystal was treated under the RBQE method in similar conditions ( $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $t = 4\text{ h}$ ,  $n_0 = (10^{14} - 5 \cdot 10^{15})\text{ cm}^{-3}$ ). Then were investigated electro-optical characteristics of obtained epitaxial ZnO layers. In the PL spectra of ZnO epitaxial layers the peaks at 369.1 nm and 374.5 nm were observed. The investigation with van der Paw method showed that a high-ohmic p-type ZnO layers were obtained (mobility 15  $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ , carriers concentration  $3 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ , resistivity  $1.4 \cdot 10^4\ \Omega \cdot \text{cm}$ ).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

In [1] authors calculated energy of defects' formation. Energy of formation of  $V_{\text{Zn}}$  is lower than the energy of formation of other intrinsic defects in p-type ZnO. According to mechanism of defects' creation under the RBQE method the concentration of  $V_{\text{Zn}}$  increases in basic samples. The concentration of  $V_{\text{O}}^+$  before RBQE treatment is high in basic ZnO and remains unchanged under RBQE process. Respectively, the probability of transfer of the electrons from  $V_{\text{O}}^+$  to  $V_{\text{Zn}}$  is also high. As a result of calculations it was found that the formation energy of  $V_{\text{O}}^{++}$  is lower than for  $V_{\text{O}}$  and  $V_{\text{O}}^+$  in p-type ZnO [1]. Consequently, concentration of native defects  $V_{\text{Zn}}$ ,  $V_{\text{O}}^{++}$  and  $(V_{\text{Zn}}^- - V_{\text{O}}^{++})$  prevailed in the nonimplanted basic crystal.

Under implantation with N, the creation of radiation defects occurs in n-type ZnO basic crystal. Under RBQE two processes take place: healing of the created defects and formation of new epitaxial layers. Because of the specific nature of the RBQE, the diffusion of nitrogen in the new ZnO layers occurs. During diffusion of N atoms, creation of  $N_{\text{O}}$  and  $N_{\text{i}}$  defects takes place in new grown layers.

Fig. 1a and b show PL spectra of ZnO:N layers and nonimplanted ZnO. In the PL spectra of nonimplanted ZnO layers we observed peaks at 369.1 and 374.5 nm (Fig. 1b).



**Fig. 2.** X-ray diffraction of ZnO:N layers obtained by RBQE.

The peak at 369.1 nm can be attributed to the neutral donor-bound exciton [14,15] and 374.5 nm corresponds to acceptor bound excitons [16,17]. Observation of the acceptor bound exciton in p-type ZnO layers obtained by RBQE confirms a high purity and perfect structure and significantly reduced number of residual defects, which is one of the most important issues.

In PL spectrum of ZnO:N layers the peaks 371.5, 381.2 and 387.4 nm were observed (Fig. 1a). In PL spectrum of ZnO:N sample, the peak at 371.5 nm can be attributed to the acceptor-



bound exciton ( $A^0X$ ) related to the nitrogen acceptor [18]. The peak at 371.5 nm recorded in PL spectrum of ZnO:N is connected with the emission of  $N_O$  relaxed defect bound exciton [19–22].

Emission with maximum at 381.2 nm observed in PL spectrum which has low intensity band of 387.4 nm. The peaks at 381.2 and 387.4 nm are linked to  $N_O$  and donor-acceptor pair (DAP) emission, respectively.

In [23], the  $N_O$  ( $N > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) acceptor energy was estimated from optical data, and according to the estimations it may vary in the range of (170 – 200) meV. From Hall-effect measurements, the authors of [23] have found an energy of about 150 meV, and also Zeuner et al [24] have suggested an energy of  $(165 \pm 400)$  meV for  $N_O$ . In [25–28] the donor-acceptor pair was connected with emission at 387.4 nm in PL spectrum.

According to the X-ray diffraction new layers of ZnO:N are characterized by the hexagonal structure. X-ray diffraction analysis indicated that the ZnO:N layers had the preferred  $c$ -axis orientation of crystallites. Peak positioned at  $34.4^\circ$  observed for the layers grown at the RBQE corresponds to the (002) plane diffraction of ZnO:N with hexagonal wurtzite structure (Fig. 2).

#### 4. CONCLUSION

So, our investigation shows that by using the RBQE method on the basis of ZnO (implanted by nitrogen) the quasi-epitaxial ZnO:N layers were obtained. According van der Pauw measurement the ZnO:N layers have following characteristics: mobility  $23 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ , hole concentration  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , resistivity  $5.4 \Omega \cdot \text{cm}$ . In PL spectra of ZnO:N the maxima at 371.5, 381.2, and 387.4 nm were observed. 371.5 nm is linked to acceptor-bound exciton ( $A^0X$ ) related to the nitrogen acceptor, 381.2 and 387.4 nm are linked to  $N_O$  and donor-acceptor pair (DAP) emission respectively.

Hence, the RBQE enables us to control the electro-optical properties of implanted ZnO. In the result we obtained p-type ZnO:N grown layers.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors are very grateful to the Science and Technology Department of Georgia for the financial assistance. “The designated project has been fulfilled by financial support of the Georgia National Science Foundation (Grants # GNSF/ST07/4-192 and # GNSF/ST07/4-187). Any idea in this publication is possessed by the authors and may not represent the opinion of the Georgia National Science Foundation itself”.

#### REFERENCES

1. A. Kohan, D. Morgan, Ch.G. van de Walle. Phys. Rev. B, **61**, 15019 (2000).
2. A. Isibashi. In: 23rd Int. Conf. Physics of Semiconductors, 3155 (1996).
3. D.J. Chadi. Phys. Rev. B, **59**, 15181 (1999).
4. D.J. Chadi and K.J. Chang. Phys. Rev. Lett. **61**, 873 (1988).
5. C.H. Park, D.J. Chadi. Phys. Rev. Lett., **75**, 1134 (1995).
6. S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun. J. Electr. Mat., **34**, 8 (2005).
7. C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei. Phys. Rev. B, **66**, 073202 (2002).
8. W.E. Carlos, E.R. Glaser, D.C. Look. Physica B, **308–310**, 976 (2001).
9. N.Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N.C. Giles, L.E. Halliburton. Appl. Phys. Lett., **81**, 622 (2002).
10. N.Y. Garces, L. Wang, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, D.B. Eason. J. Appl. Phys., **94**, 519 (2003).
11. T. Yamamoto, H. Katayama–Yoshida. Physica B, **302–303**, 155 (2001).

12. M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawa. *Physica B*, **302–303**, 140 (2001).
13. T. Butkhuzi., T. Khulordava, B. Tsekvava, T. Chelidze, D. Djashiashvili. *Phys.Rev. B*, **58**, 10692 (1998).
14. A. Teke, U. Ozgur. *Phys. Rev. B*, **70**, 1 (2004).
15. S.F. Chichibu, T. Sota, G. Cantwell, D.B. Eason, C.W. Litton. *J. Appl. Phys.*, **93**, 759 (2003).
16. A.B.M.A. Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano, S. Tanaka. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **41**, L1281 (2002).
17. D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830 (2002).
18. X. Yang, G. Du, X. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, S. Yang. *J. Cryst. Growth*, **252**, 275 (2003).
19. D. Wang, Y.C. Liu, R. Mu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **16**, 4635 (2004).
20. X.-L. Guo, H. Tabata, T. Kawai. *J. Cryst. Growth*, **223**, 135 (2001).
21. X.-L. Guo, H. Tabata, T. Kawai. *Opt. Mat.*, **19**, 229 (2002).
22. D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantewell. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830 (2002).
23. D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830 (2002).
24. A. Zuener, H. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak. *Phys. Stat. Solidi B*, **234**, R7 (2002).
25. D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830 (2002).
26. D. Wang, Y.C. Liu, R. Mu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **16**, 4635 (2004).
27. K. Tonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schonfelder. *Physica B*, **308–310**, 945 (2001).
28. S. Yamauchi, Y. Goto, T. Hariu. *J. Cryst. Growth*, **260**, 1 (2004).



## REGULATION OF DEFECT CREATION IN ZnO p-TYPE FILMS BY RBQE METHOD

**T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, E. Kekelidze, N. Gapishvili,  
L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, L. Trapaidze, R. Melkadze, L. Gapishvili,  
M. Tigishvili, Sh. Mirianashvili, T. Qamushadze**

I. Javakhishvili Tbilisi State University  
tamazbutkhuzi@yahoo.com

**Accepted December 8, 2009**

### 1. INTRODUCTION

Wide gap type II–VI compounds are characterized by n-type conductivity. The production of stoichiometric p-type samples presents a serious problem connected to the strong compensation and self-compensation caused by residual impurities and point defects [1–3]. The manufacture of a p-n junction in wide gap semiconductors with intrinsic defects to determine conductance type is very difficult [4]. ZnO is a direct gap (3.37 eV at room temperature) semiconductor with properties similar to GaN [5]. However, holes conductivity in ZnO is especially problematic due to the natural strong tendency to self-compensation [6,7].

Radial beam quasi-epitaxy (RBQE) [8] was developed to solve this problem. In this study we investigate the electrical and optical properties of ZnO samples obtained by RBQE. The p-type ZnO growth process was conducted at 400 °C, and electrical and optical investigation was based upon photoluminescence, thermo-electromotive force and Hall measurements. We also used X-ray diffraction to investigate the structural characterization of ZnO.

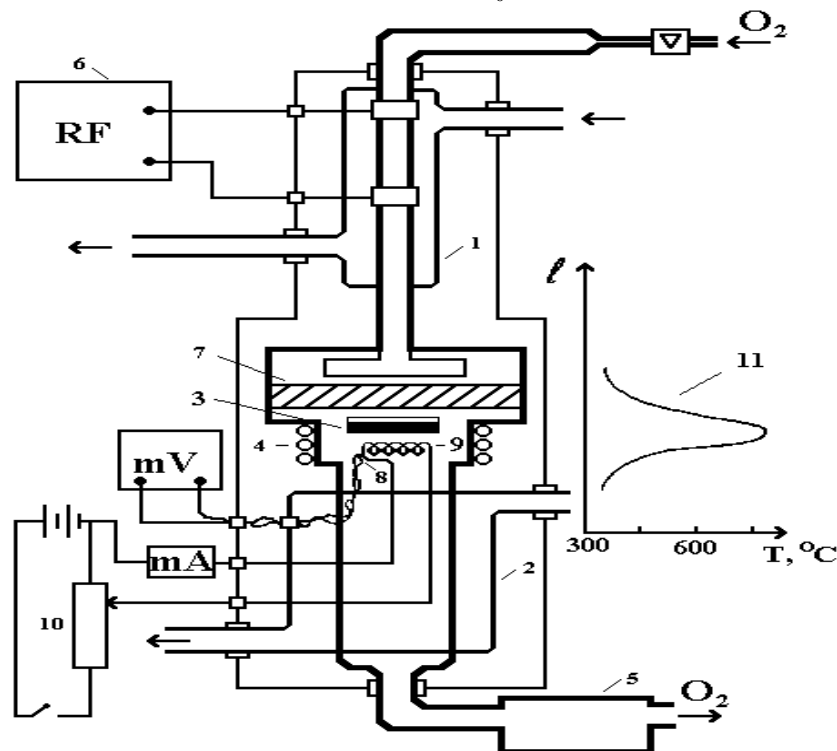
By the RBQE technological method p-type ZnO epitaxial layers were obtained at 400 °C. Hall measurements performed at 77 and 300 K, where resistivity was measured as  $5 \cdot 10^{-2}$  and  $3.1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively. At 77 K, the holes concentration and mobility was  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $22 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ , respectively, becoming  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $250 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  at 300 K. In the photoluminescence (PL) spectrum of p-type ZnO layers at  $\lambda = 369.1, 374.5, 383.5, 392.5$  and 401 nm, bands are observed and identified (at 70 K).

### 2. RADICAL BEAM QUASI-EPITAXY METHOD

RBQE enables the growth of quasi-epitaxial layers on the surface of binary compounds such as ZnO, ZnS and ZnSe. The difference between RBQE and well-known gaseous-phase epitaxy is that during the formation of new layers, the non-metal component comes from the gaseous phase and the metal-component from the basic crystal. In our case, the concentration of atomic oxygen is increased externally. The second significant difference is that the basic crystal is placed in the area of maximum temperature of the reactor. This profile of temperature distribution promotes the movement of uncontrollable impurities towards the colder areas of the reactor. The formation of new layers takes place in the temperature range from 300 to 1100 K, and experiment shows that p-type ZnO is obtained from thermal treatment at temperatures bellow 650 °C [9].

The RBQE method produces single crystalline layers of ZnO on the basic crystal of ZnO. But generally it can be used for other binary compounds too. Fig. 1 shows the scheme for the RBQE technology. During the RBQE, where the basic crystal (3) undergoes treatment in an atmosphere of singlet oxygen radicals, obtained by RF discharge at an operating power (40 – 80) W (6). The RF

oscillator converts the molecular oxygen stream into plasma containing ions, electrons etc in addition to oxygen radicals. Due to their activity, such oxygen radicals interact with the basic crystal and the growth of new layers is carried out by non-metal components adsorbed from the gas phase and metals extracted from the basic crystal. Singlet oxygen radicals are highly active when they reach the surface of the basic crystal. During the process, oxygen radicals stimulate the extraction of the Zn atom from the basic crystal and create a new ZnO quasiepitaxial layer on the surface. Meanwhile, a number of Zn vacancies are created in the surface area of the basic crystal. A narrow temperature distribution profile (11) is maintained by a water-cooling system in both the upper (1) and lower (2) parts of the reactor. The magnetic (0.3 T) and electric fields (5000 V/m) (7) control the distance between the plasma and basic crystal. The experiment shows that the effective distance is from  $d \approx 1$  to 2.5 cm, since for  $d < 1$  cm, crystal evaporation (ion etching) takes place, while at  $d > 2.5$  cm, the radicals can unify as molecules reducing the efficiency of layer growth. The concentration of oxygen radicals was about  $n_0 \approx (10^{14} - 5 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$  [10].



**Fig. 1.** Scheme of RBQE technology: (1) and 2) cooling systems, (3) basic crystal, (4) heater, (5) vacuum pump, (6) RF device, (7) magnetic and electric fields which separates only oxygen radicals from oxygen plasma, (8) thermocouple, (9) platinum coil, (10) potentiometer, and (11) temperature distribution in the reactor.

Increasing temperature increases the concentration of Zn atom extracted from the basic crystal during RBQE. At the fixed concentration of oxygen radicals, the intensity of metal extraction decreases with decreasing growth temperature, and consequently metal concentration in the ZnO epitaxial layers decreases. This results in an increase of the concentration of  $V_{\text{Zn}}$  in the new epitaxial layers.

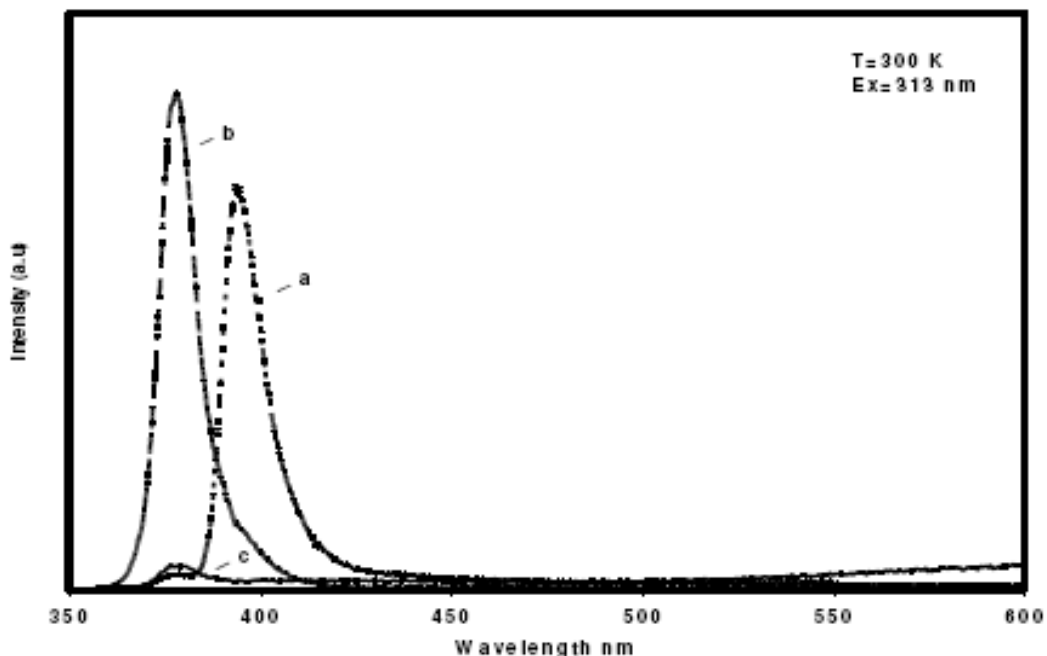
Accordingly of defect creation mechanism under RBQE method, the concentration of  $V_{\text{Zn}}$  increases in the basic crystals. It is known that the concentration of oxygen vacancies in the basic n-type ZnO crystal was very high. As the temperature of the treatment processing is rather high, oxygen vacancies will mainly be ionized, and so the concentration of  $V_{\text{O}}$  is low. Due to the increase of  $V_{\text{Zn}}$  the Fermi level decreases to the valence band edge and a transfer of electrons from  $V_{\text{O}}^+$  to  $V_{\text{Zn}}$  takes place, resulting in the creation of  $V_{\text{Zn}}^-$  and  $V_{\text{O}}^{++}$ . With increased the concentration of  $V_{\text{Zn}}^-$  and  $V_{\text{O}}^{++}$  the probability of creation of  $(V_{\text{Zn}}^- - V_{\text{O}}^{++})$  increases too. This model agrees with available experimental data [9].

By means of the RBQE method it is possible to produce n- and p-type stoichiometric layers of ZnO with thickness from a few atomic layers to 25  $\mu\text{m}$ . The size of basic crystals in the RBQE reactor changes from 1 to 4  $\text{cm}^2$  and with modernized of the RBQE reactor can be increased.

The RBQE method provides control of the defect creation mechanism in the production of ZnO wide-gap semiconductors, and consequently the determination of the electrical and optical properties of the samples. In particular, the RBQE method has the following important advantage: for fixed oxygen concentration it is possible to regulate the concentration of Zn extracted from the basic crystal by variation of its temperature. The method allows control of the stoichiometric composition both in the growing of ZnO layers and in the basic ZnO crystal.

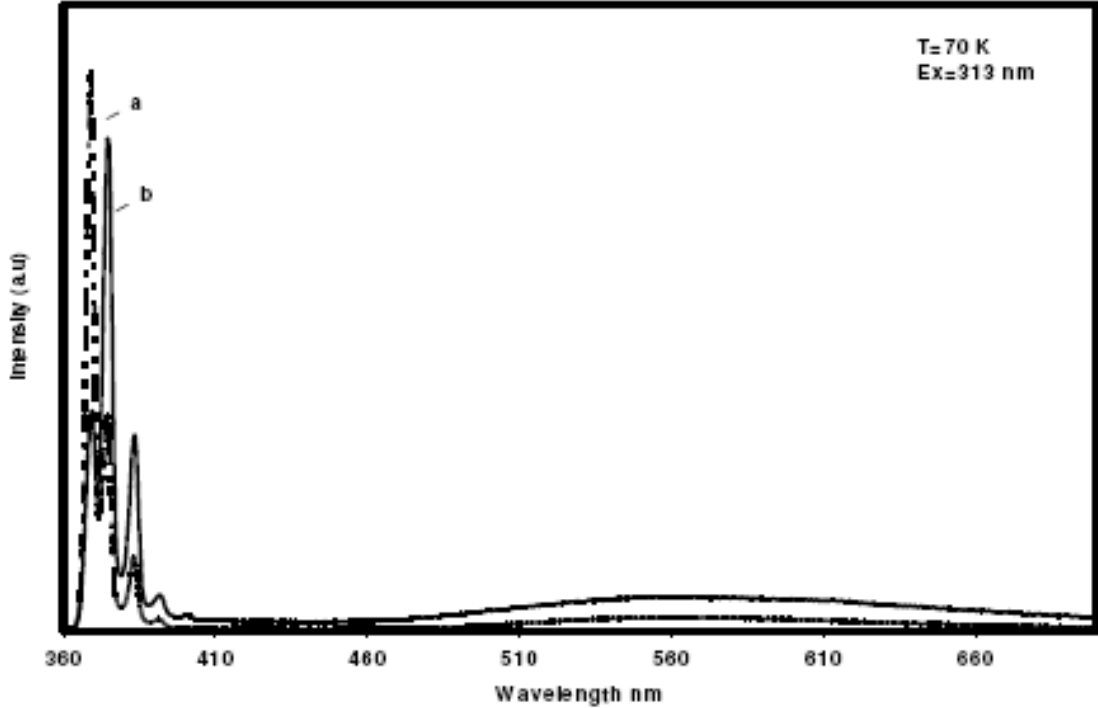
### 3. EXPERIMENTAL RESULTS

Monocrystalline layers of ZnO were grown on ZnO crystals using RBQE. As initial crystal was used of high quality n-type ZnO ( $\rho = 9.4 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) monocrystal (produced by Cermet, Inc.). In order to obtain p-type ZnO epitaxial layers, the basic crystal (n-type ZnO) was treated at 400  $^{\circ}\text{C}$  in an atmosphere of activated oxygen obtained by RF-discharge at 80 W for 4 h. The concentration of oxygen radicals was ( $10^{14} - 10^{15}$ )  $\text{cm}^{-3}$ . According to thermo-electro-move-force (EMF) measurement, the epitaxial ZnO layers showed p-type conductivity. We have studied photoluminescence (PL) spectra of the initial n-type ZnO crystals and new epitaxial p-type ZnO layers obtained by RBQE method at temperatures of 70 and 300 K with a FS920 luminescence spectrometer from Edinburgh Instruments. A xenon tube was used as an excitation source ( $\lambda_{\text{Ex}} = 313 \text{ nm}$ ). Fig. 2 shows the PL spectra of the initial n-type and manufactured p-type samples recorded at 300 K. In the PL spectrum of initial n-type sample, a maximum occurs at  $\lambda = 378.5 \text{ nm}$  (Fig. 2b), while for p-type ZnO layers, maxima were observed at 378.5 and 394.5 nm (Fig. 2a).

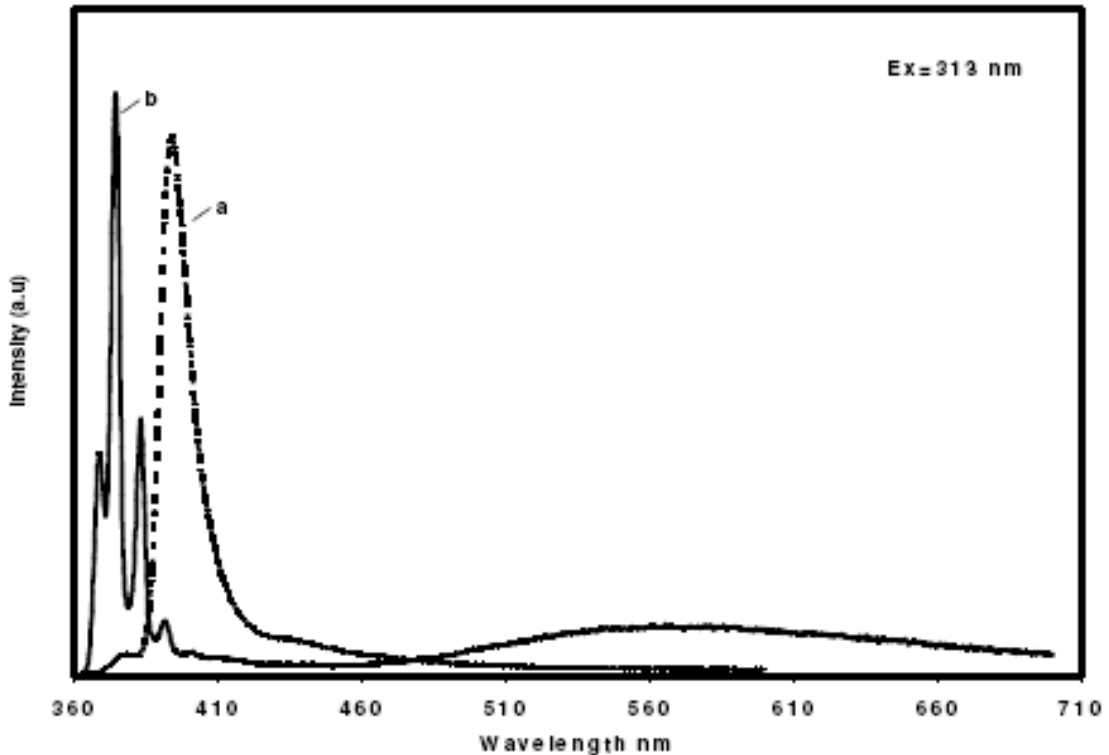


**Fig. 2.** - - - - (a) p-type ZnO treated RBQE;  
 - - - - (b) n-type initial ZnO;  
 ——— (c) RBQE treated ZnO.

The PL spectrum (recorded at 70 K) for the initial n-type ZnO gave maxima at 369.1, 374.5, 383.5 and 392.5 nm (Fig. 3a), while the quasiepitaxial p-type ZnO layers had maxima at 369.1, 374.5, 383.5, 392.5 and 401 nm with different intensities (Fig. 3b). Fig. 4a and b highlights the PL spectra of p-type ZnO layers recorded at both 300 and 70 K. Bands recorded at 70 K are shifted into the short wavelength area by 20 nm.



**Fig. 3.** - - - - (a) n-type ZnO;  
 ——— (b) p-type ZnO.



**Fig. 4.** - - - - (a) p-type ZnO, 300 K;  
 ——— (b) p-type ZnO, 70 K.

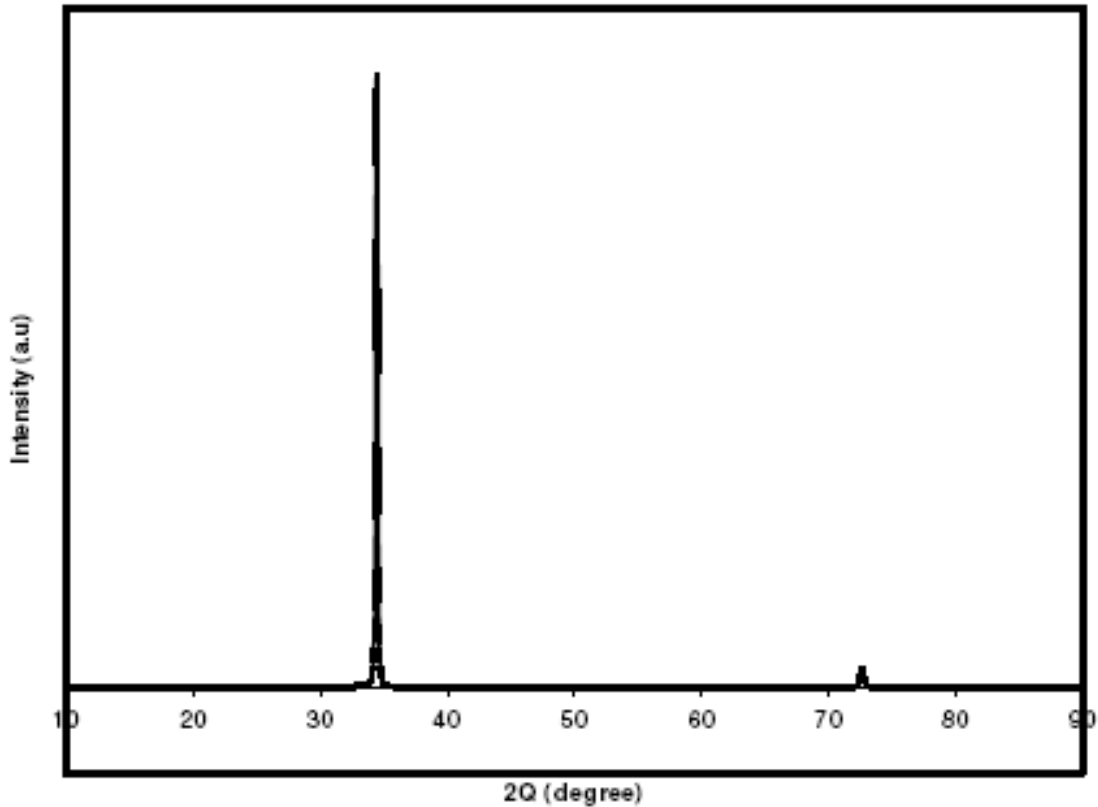


Fig. 5. X-ray diffraction of the ZnO.

Table 1.

Material	Temperature $T$ , K	Carrier mobility $\mu$ , $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$	Carrier concentration $n$ , $\text{cm}^{-3}$	Resistivity $\rho$ , $\Omega \cdot \text{cm}$
p-type ZnO	77	22 – 25	$(5 - 6) \cdot 10^{18}$	$(5.0 - 4.2) \cdot 10^{-2}$
p-type ZnO	300	230 – 250	$(7 - 8) \cdot 10^{18}$	$(3.9 - 3.1) \cdot 10^{-3}$

The structural characterization of the ZnO new layers was checked with a Siemens D5000 XRD (X-ray diffraction) spectrometer (CuK $\alpha$  line, step size 0.02 $^\circ$ ) (Fig. 5). The van der Pauw method was used to measure the Hall Effect. The measurement was performed at 300 and 70 K (Table. 1).

#### 4. DISCUSSION

In order to identify the defects responsible for the bands observed in the PL spectra we considered the specific mechanism of defect creation in ZnO under RBQE.

The maximum 401 nm band in the PL spectrum at 70 K must be connected to the  $V_{\text{Zn}}^-$  level. The low intensity of this line may be explained by the low electron capture cross-section [11]. The 392.5 nm band could be connected to the  $V_{\text{O}}^{++}$  level, while the 383.5 nm band is connected to the associated  $(V_{\text{Zn}}^- - V_{\text{O}}^{++})$  level [12,13], which for p-type conductivity is in good agreement with theoretical estimations for acceptor centers [9]. The high intensity 374.5 nm band observed corresponds to acceptor bound excitation (Fig. 3a). The peak at 369.1 nm in the PL spectrum of initial n-type ZnO samples is more intensive than that at 374.5 nm (Fig. 3a). The peak positions at

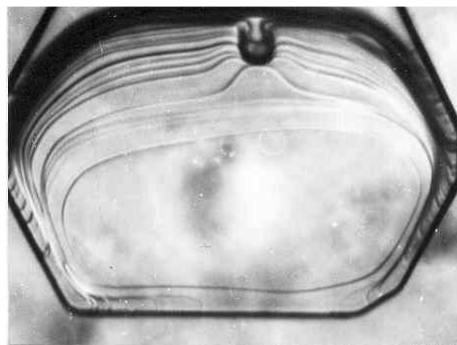


369.1 and 374.5 nm correspond to donor bound excitons [14,15] and acceptor bound excitons [16,17], respectively. Results for the acceptor bound exciton in p-type ZnO layers obtained by RBQE demonstrate the high purity and perfect structure and a significantly reduced number of residual defects.

According to the X-ray diffraction, the new layers of ZnO are characterized by a hexagonal structure. X-ray diffraction shows agreement with the  $a$  and  $c$  parameters with known parameters of ZnO ( $a = 3.24982$  and  $c = 5.20661 \text{ \AA}$ ), while analysis indicates that the prepared ZnO thin films had the preferred  $c$ -axis orientation of the crystal. The peak positioned at  $34.4^\circ$  was observed for the films grown using RBQE, and correspond to the (0002) plane diffraction of ZnO with hexagonal structure (Fig. 5). The intensity of the (0002) peak decreased with increasing distance between the oxygen plasma and crystal surface. This fact suggests that the crystalline quality of the ZnO thin films had degraded from the single-oriented crystal to polycrystalline one with an increase of the Zn content. Increasing the distance between oxygen plasma and the crystal surface causes the  $O_2$  molecules created by association of oxygen radicals, and the concentration of oxygen in the surface layers, to decrease and results in the degradation of the ZnO crystalline quality. Experiments have shown that the optimal distance between the plasma and the crystal surface is from 2 to 2.5 cm. The PL spectrum recorded at 300 K by samples grown using RBQE with greater distance ( $> 3$  cm) between plasma and crystal surface show a weak maximum at 379.5 nm (Fig. 2c).

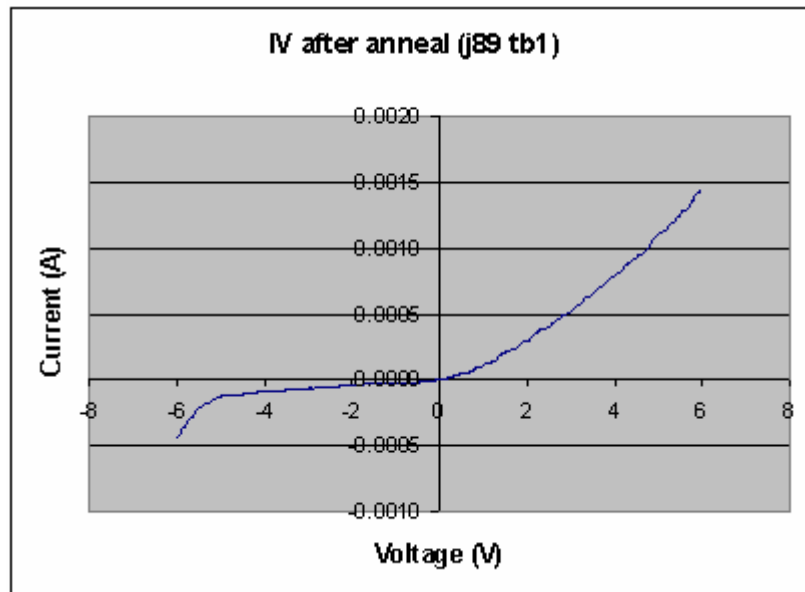
The Hall-effect and thermo-EMF measurements were made and show the holes conductivity of the ZnO layers. Hall measurements are summarized in Table 1.

Increasing in temperature from 77 to 300 K results in carrier mobility increasing by an order of magnitude. It is known that carrier scattering occurs on the lattice defects and by phonons. At 300 K, the scattering by the phonons dominates and is directly proportional to the temperature. At lower temperatures, the carrier scattering mostly occurs on the defects from charged points at low temperatures. A similar effect of temperature vs. mobility dependence (from 50 to 350 K) has been observed in p-type ZnO:P samples [18]. From 250 to 350 K, the scattering by the phonons dominates, while below 120 K, the scattering by ionized impurities take place. Between 120 and 250 K both mechanisms coexist [19]. Schmidt investigated the electrical properties of ZnO:Cu where the mobility of the samples treated in a vacuum changed unexpectedly. In particular, the mobility increased by an order of magnitude from 10 to 350 K, and the author supposed that this was due to impurity diffusion in the bulk crystal at low temperatures. Hence similarly, in ZnO, with a low concentration of impurities in the temperature range from 10 to 350 K, a proportional relationship between mobility and temperature takes place. For the RBQE produced samples, the mobility can be explained by the fact that there is a low concentration of residual impurities due to the manufacturing technique. Thus, the RBQE method enables control of the component concentration ratio and consequently the electrical and optical properties.



**Fig. 6.** ZnO layers growing.

The photograph (Fig. 6) shows the construction of layers during the RBQE process and shows that new layers avoid formation above the surface of a defective area.



**Fig. 7.**  $I - V$  characteristic of ZnO structures obtained by the RBQE method (measured by Cermet Inc.).

The  $I - V$  characteristic measured by Cermet Inc. is show in Fig. 7.

## 5. CONCLUSION

The acceptor bound exciton in the p-type ZnO layers obtained by RBQE exhibit high purity and perfect structure, which is one of the most important issues in the production of wide band gap type II-VI materials.

The concept implemented in RBQE has the potential for future applications where compounds with two components like ZnS [9], ZnSe, GaN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc (one metal, another non-metal) are required. By the RBQE method were obtained the blue light emitting diode on the basis of Au - ZnO - ZnSe - In system [20].

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors are very grateful to the Science and Technology Department of Georgia for the financial assistance. "The designated project has been fulfilled by financial support of the Georgia National Science Foundation (Grants #GNSF/ST07/4-192, #GNSF/ST07/4-187). Any idea in this publication is possessed by the authors and may not represent the opinion of the Georgia National Science Foundation itself".

## REFERENCES

1. F. Kroger. Khimiya Nesovershennikh Kristallov. Moscow: Mir (1969).
2. D. Look, D. Reynolds. Appl. Phys. Lett., **81**, 1830 (2002).
3. A. Nurmiko, R.L. Gunshor. Semicond. Sci. Technol., **12**, 1337 (1997).

4. S. Tuzemen, G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, K.B. Ucer. *Physica B*, **308**, 1197 (2001).
5. Y.F. Chen, D.M. Bangall, H. Koh, K. Park. *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912 (1998).
6. T. Sekiguchi, N. Ohashi, H. Yamane. *Solid State Phenomena*, **63–64**, 171 (1998).
7. A. Tsukazaki, H. Saiko, K. Tamura, M. Ohtani. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 236 (2002).
8. T. Butkhuzi., T. Khulordava, B. Tsekvava, T. Chelidze, D. Djashiashvili. *Phys.Rev. B*, **58**, 10692 (1998).
9. T.V. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, N. Kekelidze, E. Kekelidze, Kh. Gelovani. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 575 (2001).
10. L. Elias, E.A. Ogryzlo, H.J. Schiff. *Can. Chem.*, **37**, 1680 (1959).
11. A. Kohan, G. Cender, C. van de Walle. *Phys. Rev. B*, **61**, 1519 (2000).
12. T.V. Butkhuzi, M.M. Sharvashidze, N.P. Kekelidze, D.N. Peikrishvili, E.G. Chikoidze, L.T. Trapaidze. In: *Proc. Int. Conf. Solid State Crystalline Epilayers and Heterostructures in Optoelectronics and Semiconductor Technology*, 53 (1998).
13. V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, V.V. Zalamai, V.M. Masalov, E.N. Samarov, G.A. Emelchenko, F. Briones. *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 851 (2004).
14. A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan. *Phys. Rev. B*, **70** (2004).
15. S.F. Chichibu, T. Sota, G. Cantwell, D.B. Eason, C.W. Litton. *J. Appl. Phys.*, **93**, 756 (2003).
16. A.B.M.A. Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano, S. Tanaka. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **41**, LI281 (2002).
17. D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830 (2002).
18. F.X. Xiu, Z. Yang, L.J. Mandalapu, J.L. Liu, W. Beyermann. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 052106 (2006).
19. O. Schmidt. In: *Proceedings of the E-MRS Spring Meeting (Symposium G)*, Strasbourg, Paper G.11.05 (2005).
20. T.V. Butkhuzi, T.G. Khulordava, A.N. Giorgobiani, A.N. Buryaev. *J. Cryst. Growth*, **117**, 1055 (1992).

## ORIGINALITY OF TECHNOLOGICAL PROCESSES OF RBQE METHOD

T. Butkhuzi, T. Khulordava, M. Sharvashidze,  
E. Kekelidze, N. Gapishvili, L. Trapaidze, L. Aptsiauri

I. Javakhishvili Tbilisi State University  
tamazbutkhuzi@yahoo.com

Accepted December 8, 2009

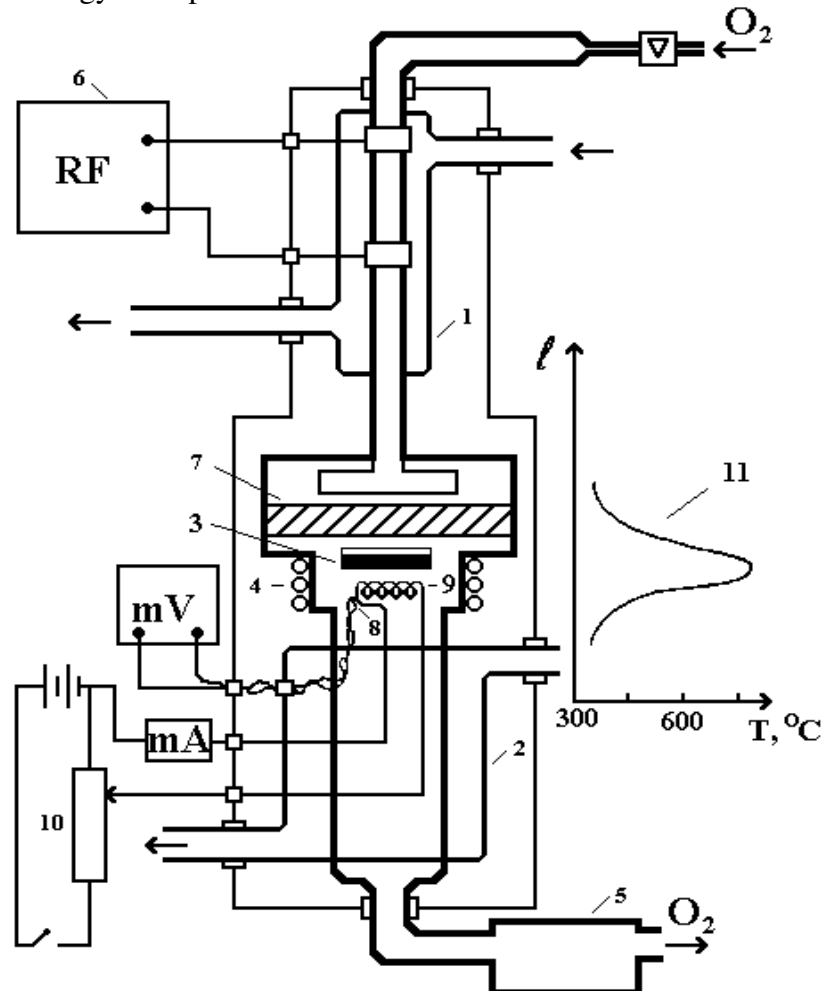
### 1. INTRODUCTION

One of the topical problems of optical electronics is to obtain and investigate wide-band-gap II–VI semiconductors, namely ZnSe, ZnO and ZnS. These semiconductors have absorption and emission ability in the visible and ultraviolet part of PL spectrum. However, their use in modern optical electronic industry is quite restricted because of the difficulties of controlling their optical and electrical properties. In equilibrium conditions the inversion of conductivity type is connected to the great difficulties [1]. The thermodynamic analysis of concentration relationship of intrinsic defects in II–VI wide gap semiconductors shows, that for the closed system  $A^{II}B^{IV} - B^{IV}_{2(\text{vapor})}$  deviation of stoichiometry towards the B component (or obtaining the samples with intrinsic-defect holes conductivity) is theoretically possible in the certain pressure and temperature ranges. In [2] using theoretical calculations we defined the critical point of temperature  $T_{cr}$ , below of which inversion of the conductivity type is possible after thermal treatment of a non-metal vapor (deviation of stoichiometry towards the B component), but in this case so high level of pressure is required, which is impossible to obtain in real conditions. Thermal treatment below the critical temperature does not cause variation of stoichiometry, because any diffusion processes slow down at such a low temperature. ZnO and ZnSe are direct-band-gap semiconductors with 3.4 and 2.8 eV band-gap energies. The self-compensation [3,4] and residual impurity [5–7] effects prevent from obtaining of the good p-type conducting materials. To solve the problem we worked out modernized technology for obtaining binary semiconducting compounds.

### 2. RADICAL BEAM QUASI-EPITAXY

Original method, which enable us to create new quasiepitaxial semiconducting layers on the surface of binary compound like that on the basic crystal have been elaborated. One component of grown layer (metal) comes from the basic crystal; another component (non-metal) comes from the gas phase. The metal component, coming from the basic crystal, freely diffuses in the layer, while the non-metal component almost does not enter the layer. Consequently, surface layers become poor with A component, so it becomes possible to control the relationship between A and B components, which means to control their properties in basic crystal as well as in new layers. This method resembles gas-phase epitaxy with the difference that in this method both components are adsorbing from gas phase. The second significant difference is that basic crystal is placed in the area of maximal temperature of the reactor. Temperature in other areas of the reactor is much less. This profile of temperature distribution promotes movement of uncontrollable impurities towards colder areas of reactor. It should be mentioned that formation of new layers takes place in the wide temperature range (from 300 to 1100 K). This method was called radical beam quasi-epitaxy (RBQE) [8,9].

In our case RBQE method enables us to obtain single crystalline layers of ZnO on the basic crystal of ZnSe but generally it might be use for other binary compounds. Fig. 1 shows the scheme of RBQE technology. Technological process took into consideration the following characteristics of oxygen molecule. Oxygen atom is in the triplet ground state and, consequently, it is chemically non-active. Furthermore, it does not participate in the reaction, where it should act as electron pair acceptor. To cope with this problem, oxygen has to be transformed into singlet state. This process is connected with the energy absorption.



**Fig. 1.** Scheme of RBQE technology.

During RBQE, the basic crystal undergoes treatment in the atmosphere of singlet oxygen radicals obtained by RF discharge. The RF oscillator converts the molecular oxygen stream into plasma containing ions, electrons etc in addition to oxygen radicals. The applied electric (5000 V / m) and magnetic (0.3 T) fields cause “filtration”, after which only oxygen radicals reach the basic crystal. Due to their activity such oxygen radicals interact with the basic crystal and the growth of new layers is carried out by nonmetals adsorbed from the gas phase and metals extracted from the basic crystal. Oxygen singlet radicals are highly active when they reach surface of basic crystal and they react with the basic crystal. During the process oxygen radicals stimulate extraction of Zn atom from the bulk and creation of new ZnO quasiepitaxial layer on the surface. Meanwhile, a number of Zn vacancies are created in the surface area of the basic crystal. The narrow profile of temperature distribution is maintained with water-cooling system in upper and lower parts of the reactor.

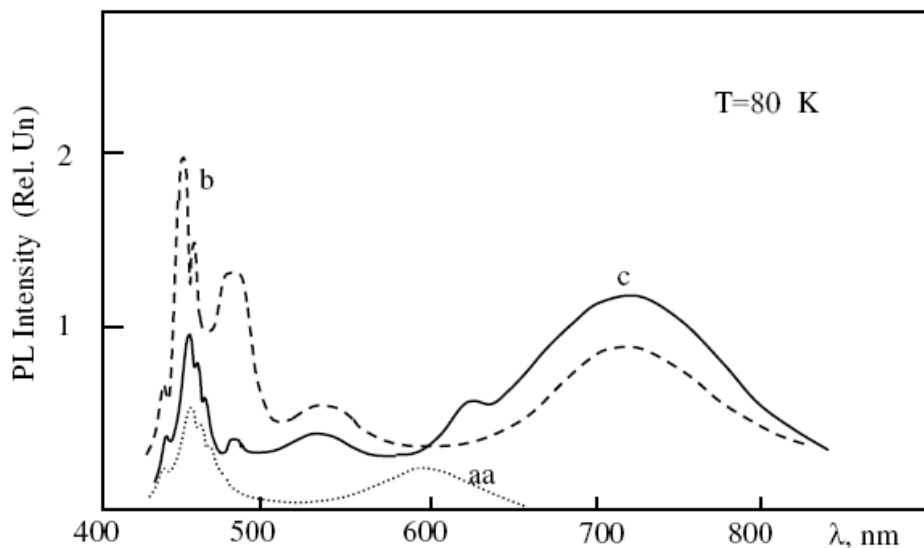
The magnetic and electric fields control the distance between the plasma and basic crystal. The experiment shows that the effective distance is  $d$  from  $\approx 10$  to 25 mm. At  $d < 10$  mm the

crystal evaporation (ion etching) takes place; at  $d > 25$  nm, radicals can unify as molecules reducing the efficiency of layer growth.

Concentration of oxygen radicals was measured using several different techniques, which all provided almost similar results. Here we focus on the most convenient one – Elias method of catalytic sample heating [10]. Our measurements show that concentration of oxygen radicals is about  $n_0 \approx (10^{14} - 5 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$ . It is practically impossible to obtain such a concentration in the equilibrium condition.

### 3. EXPERIMENT

By means of RBQE method the single crystal layers of ZnO were grown on the basis of ZnSe. The n-type ZnSe samples ( $1 \times 2 \times 3$  mm) with  $\rho \approx 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  grown by gas phase epitaxy were used as initial basic crystals (Fig. 2a). To obtain new single crystal layers of ZnO the treatment was carried out in the atmosphere of activated oxygen obtained by RF-discharge of (40 – 80) W. The temperature of treatment was (300 – 800) °C and duration was from 45 min to 6 h. Quasiepitaxial layers are formed by metal component that because of diffusion comes out of the volume of basic crystal onto the surface and oxygen singlet radicals from gas phase.



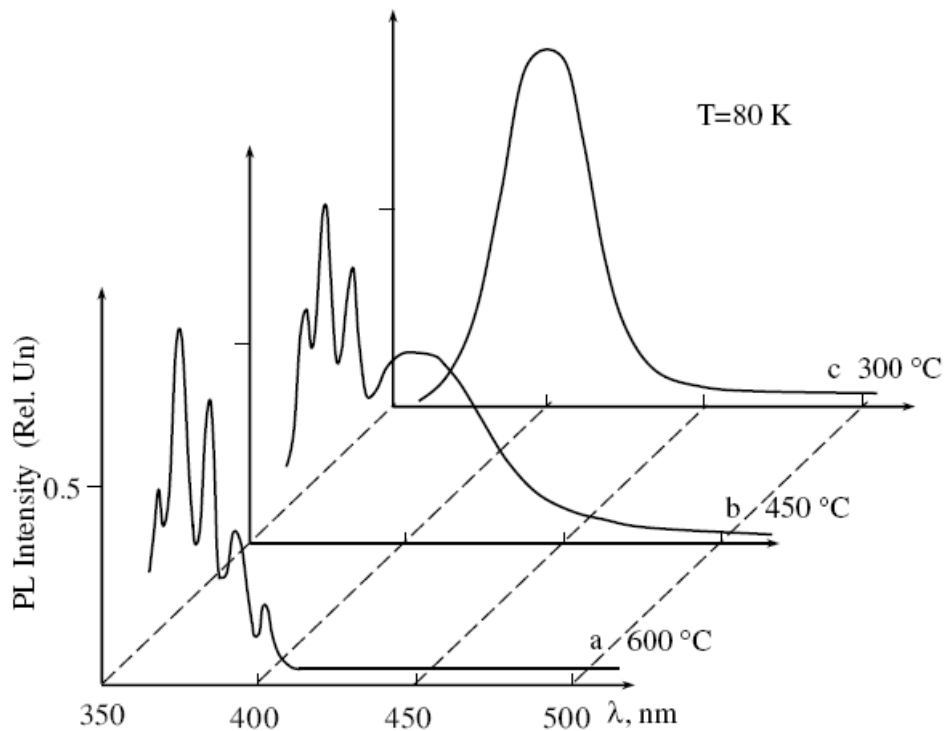
**Fig. 2.** a – PL spectra of initial ZnSe crystal; PL spectra of basic ZnSe crystals after removing a new ZnO layers: b – nonimplanted, c – implanted by  $\text{O}^+$  ions.

The treatment in activated atmosphere of oxygen always causes discussion about oxygen introduction into a basic crystal [11,12]. That is why it is very important to consider what is the degree of incorporation of this active acceptor in the investigated object (crystal) that is, how much is the possibility of inversion of conductivity type by means of this acceptor. On the one hand, radical beam quasiepitaxy is the method for obtaining of single crystal layers with high purity and perfection. On the other hand, it can be considered as an effective mechanism for controlling defect concentrations in crystal. Therefore the method of RBQE gives the possibility to understand profoundly the mechanisms of defect creation in basic crystal as well as in new epitaxial layers. In its turn this makes easy interpretation of bands observed in PL spectra. Such consideration of the problem requires strict defining whether non-metal component adsorbed from vapor phase penetrates into basic crystal or it only takes part in formation of new crystalline layers. If B

component (oxygen) penetrates into basic crystal (ZnSe) it creates impurity centers and leads to more difficulty in identification of defects responsible for the bands observed in PL spectra.

To understand the sense of the problem we carried out the following experiment. We also investigated nonimplanted and preliminary oxygen implanted ZnSe single crystals treated by RBQE. ZnSe samples were implanted by  $O^+$  ions ( $E = 120$  keV); the density of ion current was  $I = (0.3 - 2) \mu A / cm^2$ ; doses were  $D = (10^{14} - 10^{15}) cm^{-2}$ . Following treatment was carried out in atmosphere of oxygen singlet radicals at  $(300 - 800) ^\circ C$  temperature ranges; duration of treatment was from 45 min up to 6 h.

We have studied spectrums of photoluminescence (PL) and photoconductivity (PC) of the basic crystals and new quasiepitaxial layers. PL measurements were made at 80 K.  $N_2$  laser ( $\lambda_{exc} 337.1 nm$ ) was used as an excitation source. The emitted light was dispersed by a grating monochromator with 1200 Groove / mm and detected with a photomultiplier. 600 W Globar (quartz–tungsten) was used for photoconductivity measurements. The type of conductivity was determined by measuring of thermo-EMF.

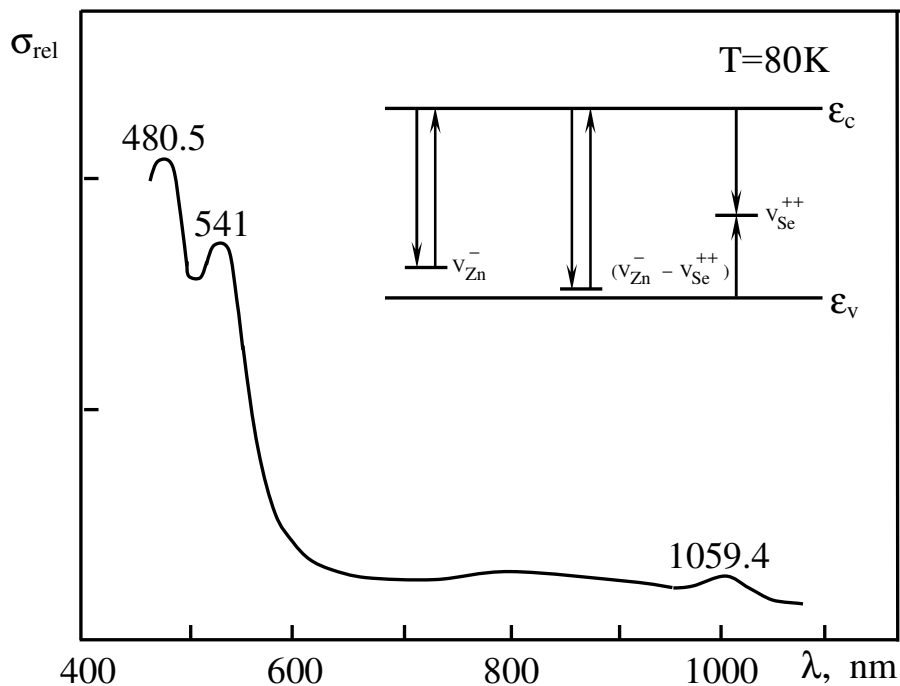


**Fig. 3.** Photoluminescence spectra of ZnO quasiepitaxial layers grown at different temperatures.

PL spectra of obtained ZnO layers were investigated. We measured PL of ZnO / ZnSe quasiepitaxial layers grown at various temperatures: 300, 450 and 600 °C (Fig.3). The experiments showed that there exists some experimental critical temperature  $T_{cr}^{exp}$ . When the temperature of treatment is below  $T_{cr}^{exp}$  the obtained samples are of p-type conductivity, while above  $T_{cr}^{exp}$  the semiconducting layers with sharply expressed n-type conductivity were obtained. Layers of ZnO grown near  $T_{cr}^{exp}$  reveal insulator properties. The value of  $T_{cr}^{exp}$  defined experimentally for carriers concentration in ZnO layers grown on nonimplanted ZnSe at 600 °C.

At  $T_{cr}^{exp} = 600^\circ\text{C}$  insulator layers of ZnO ( $\rho \geq 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ) were obtained. In the PL spectrum exciton part was observed (367 – A-exciton; 371 – bound exciton; 374, 383.4, 392 and 401 nm – phonon replicas of A-exciton) with visible part completely vanished (Fig. 3a). During the treatment at  $450^\circ\text{C}$  weak holes conductivity ( $\rho = (10^5 - 10^6) \Omega \cdot \text{cm}$ ) was observed. In the PL spectrum the exciton emission is partially covered by the emission band with maximum at 390 nm (Fig. 3b). At  $300^\circ\text{C}$  ZnO layers with resistivity  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  were obtained. In the PL spectrum of this crystal 390 nm band completely covers the exciton part (Fig. 3c). The quasiepitaxial layers of ZnO grown on the basis of implanted by  $\text{O}^+$  ions and nonimplanted ZnSe in the same condition are qualitatively identical, which speaks about the same growth mechanism. There is only one difference: in the case of implanted substrate  $T_{cr}^{exp} = 650^\circ\text{C}$  for ZnO layers.

After removing quasiepitaxial layers of ZnO we studied electrical and luminescence properties of ZnSe basic crystals. According to thermo-EMF measurement in all cases near-surface layers of ZnSe basis revealed p-type conductivity ( $\rho = (10^5 - 10^6) \Omega \cdot \text{cm}$ ). In the PL spectra of implanted and nonimplanted ZnSe basic crystals treated in identical conditions by the method RBQE, the bands with maxima at 480, 540 and 720 nm were observed (Fig. 2b). In the PL spectrum of implanted ZnSe new band with maximum at 628 nm was additionally observed (Fig. 2c).



**Fig. 4.** Photoconductivity spectrum of basic ZnSe crystals.

We also studied photoconductivity (PC) spectra of ZnSe basic crystals. In the PC spectrum a low intensity peak at  $\lambda = 1059.4 \text{ nm}$  ( $\varepsilon = 1.17 \text{ eV}$ ) and two high intensity peaks at 541 nm (2.3 eV) and 480.5 nm (2.58 eV) are observed (Fig.4).

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

In order to identify defects responsible for the bands observed in the PL spectra we consider the mechanisms of defects creation in ZnSe. As it was mentioned n-type ZnSe was taken as an initial basic crystal. It is obvious that quality of donor type defects such as  $\text{V}_{\text{Se}}$ ,  $\text{V}_{\text{Se}}^+$  and  $\text{Zn}_i$  should be high in it. As the temperature of thermal processing is rather high selenium vacancies mainly



must be ionized and, consequently, the concentration of  $V_{Se}$  is low and it can be neglected. In our opinion according to the mechanism of RBQE method at the initial stage of growth interstitial zinc atoms mainly take part in the formation of new layers; at the next stage the zinc atoms set in the lattice point. The probability of creation of zinc vacancy is high in the area where defect already exists, in particular near to  $V_{Se}^+$ . According to mechanism of RBQE method, with increasing the temperature increases the rate of zinc atoms extraction from the basic crystal, which causes the increase of the concentration of  $V_{Zn}$ ; the concentration of  $V_{Se}$  remains constant and to maintain local electro-neutrality it must occur recharging of single-charged selenium vacancies into double-charged ones. As a result  $V_{Zn}^-$  and  $V_{Se}^{++}$  are obtained. With the following increase of temperature the concentrations of  $V_{Zn}^-$  and  $V_{Se}^{++}$  increase and when they find themselves close to each other they associate at the expense of coulomb interaction creating  $V_{Zn}^- - V_{Se}^{++}$ . The presenting model is in a good agreement with experimental data.

As experimental data show in the PL spectra of implanted samples opposite to nonimplanted ones 628 nm band was observed. In our opinion this peak is connected to the incorporation of oxygen into the basic crystal. As in initial n-type ZnSe samples the concentration of  $V_{Se}$  is high and oxygen is isoelectronic impurity for ZnSe [13–15], it is obvious that the implanted oxygen atoms substitute  $V_{Se}$ . As a result  $O_{Se}$  is obtained.

As for difference between the experimental values of critical temperature of new layers obtained on the implanted ( $T_{cr}^{exp} = 650^\circ C$ ) and nonimplanted ( $T_{cr}^{exp} = 600^\circ C$ ) ZnSe basic crystals, it is conditioned by the chemical properties of oxygen. Because of high electro-negativity of oxygen with respect to selenium during processing, the adsorption of zinc from the basic crystal is reduced. Proceeding from this, in the case of implantation by oxygen atoms temperature that is needed for extracting the same quality of zinc is higher than in the case of nonimplanted samples. Thus, during processing of implanted samples in RBQE  $T_{cr}^{exp}$  turned out to be higher than that for nonimplanted samples.

In our opinion from the technological peculiarities the maximum at 541 nm in the PC spectrum and 540 nm bands in PL spectrum must be connected to the single ionized zinc vacancy  $V_{Zn}^-$ . The 540 nm band in PL spectrum and maximum at 541 nm in the PC spectrum are connected with electron transition from the conductivity band to this level ( $V_{Zn}^-$ ) and from this level to conductivity band accordingly. At high  $V_{Zn}^-$  concentration a donor defect  $V_{Se}^+$  converts into an acceptor center  $V_{Se}^{++}$ . The maximum at 1059.4 nm in the PC spectrum and 720 nm bands in PL spectrum must be connected with the  $V_{Se}^{++}$ . The 720 nm band in PL spectrum and maximum at 1059.4 nm in the PC spectrum are connected with electron transition from the conductivity band to the virtual level of  $V_{Se}^{++}$  and from valence band to this level accordingly. The growth of  $V_{Zn}^-$  and  $V_{Se}^{++}$  must stimulate formation of their complex  $V_{Zn}^- - V_{Se}^{++}$ . The 480 nm band in the PL spectrum and 480.5 nm maximum in the PC spectrum is connected to associate  $V_{Zn}^- - V_{Se}^{++}$ . The 480 nm band in the PL spectrum and 480.5 nm maximum in the PC spectrum are connected with electron transition from the conductivity band to the level of associate  $V_{Zn}^- - V_{Se}^{++}$ , and from this level to conductivity band accordingly.

## 5. CONCLUSION

On the basis of obtained results we concluded that during treatment of samples in atmosphere of oxygen singlet radicals by the method of RBQE the incorporation of oxygen atoms into basic ZnSe crystals does not take place.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors are very grateful to the Science and Technology Department of Georgia for the financial assistance. "The designated project has been fulfilled by financial support of the Georgia National Science Foundation (Grants # GNSF/ST07/4-192, # GNSF/ST07/4-187). Any idea in this publication is possessed by the authors and may not represent the opinion of the Georgia National Science Foundation itself".

## REFERENCES

1. F. Kroger. Khimiya Nesovershennikh Kristallov. Moscow: Mir (1969).
2. T.V. Butkhuzi, B.E. Tsekvava, N.P. Kekelidze, E.G. Chikoidze, T.G. Khulordava, M.M. Sharvashidze. *J. Phys.*, **32**, 2383 (1999).
3. A. Bergh, P. Dean. *Light-Emitting Diodes*. Oxford: Clarendon Press (1976).
4. A.R. Reinberg, W.C. Holton, M. de Wit, R.K. Watts. *Phys. Rev. B*, **3**, 410 (1971).
5. G.F. Neumark. *J. Appl. Phys.*, **51**, 3382 (1980).
6. T. Sekiguchi, N. Ohashi, H. Yamane. *Solid State Phenomena*, **63–64**, 171 (1998).
7. D.J. Chadi. *Phys. Rev. B*, **50**, 15181 (1994).
8. T.V. Butkhuzi, T.G. Chelidze, A.N. Georgobiani, D.L. Jashiashvili, T.G. Khulordava, B.E. Tsekvava. *Phys. Rev. B*, **58**, 10692 (1998).
9. T.V. Butkhuzi, M.M. Sharvashidze, N.P. Kekelidze, D.N. Peikrshvili, E.G. Chikoidze, L.T. Trapaidze. In: *Proc. Int. Conf. Solid State Crystalline Epilayers and Heterostructures in Optoelectronics and Semiconductor Technology*, 53 (1998).
10. L. Elias, E.A. Ogryzlo, H.J. Schiff. *Can. Chem.*, **37**, 1680 (1959).
11. K. Akimoto, T. Miyajima, Y. Mori. *Phys. Rev. B*, **39**, 3138 (1988).
12. K. Shahzad, K.S. Jones, P.D. Lowen, R.M. Park. *Phys. Rev. B*, **43**, 9247 (1991).
13. Y. Makita, H. Ijuin, M. Gonda. *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 287 (1976).
14. K. Shahzad, B.A. Khan. D.J. Olego, D.A. Cammack. *Phys. Rev. B*, **42**, 11240 (1990).
15. K. Shahzad, D. Olego, D. Cammack. *Phys. Rev. B*, **39**, 13016 (1989).



## CHARACTERS OF NATIVE DEFECTS IN p-TYPE ZnO

**T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, N. Gapishvili, E. Kekelidze,  
Kh. Gelovani, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, Sh. Mirianashvili,  
T. Qamushadze L. Trapaidze, R. Melkadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili**

I. Javakhishvili Tbilisi State University  
tamazbutkhuzi@yahoo.com

**Accepted December 10, 2009**

### 1. INTRODUCTION

The fabrication of optoelectronic devices operating in the visible or ultraviolet regions is one of the major tasks of optical electronics. The semiconductors having direct gaps, high efficiency of radiative recombination and wide gaps are essential for using in optoelectronic devices [1]. Obtaining such semiconductors and investigation of their electrical and optical properties is very important and urgent problem. The control of electrical and optical properties of wide gap semiconductors is very problematic because of strong compensation and self-compensation caused by residual impurities and point defects. For this reason the inversion of conductivity type is problematic too [2].

ZnO is very interesting material among the wide gap semiconductors. The obtaining of intrinsic defect hole conductivity in ZnO is especially problematic [3] but necessary for clarifying the native properties of ZnO. At the same time in optoelectronic devices the structures with intrinsic point defects are advantageous because these defects are more stable against different influences as compared to impurity defects. It is well known that ZnO is naturally characterized by n-type conductivity. Regardless of this fact the general viewpoint about donor defect interpretation is not formed [4]. Besides, the information about the control of ZnO's electrical properties with intrinsic defects is not available in literature.

In some compounds the ion implantation with intrinsic component results at n- or p-type semiconductor. In II–VI wide gap semiconductors n-type doping by this method is not complicated problem, while p-type doping is very difficult [5]. Explaining reasons of these difficulties, particularly, are low ionization energies of native donor defects existing in wide gap semiconductors, presence of compensating vacancy defects, low degree of dissolution of doping impurities. It is also possible that some doped atom stimulate formation of low energy self-compensating defects, which significantly decreases the doping effect.

The thermodynamic analysis of concentration relationship of intrinsic defects in  $A^{II}B^{VI}$  wide gap semiconductors shows, that for the closed system  $A^{II}B^{VI} - B^{VI}_{2(vapor)}$  inclination of stoichiometry towards the B component (or obtaining the samples with intrinsic-defect holes conductivity) is theoretically possible in the certain pressure and temperature range. In [6] using theoretical calculations we defined the critical point of temperature  $T_{cr}$ , below of which inversion of conductivity type is possible after thermal treatment of a non-metal vapor (inclination of stoichiometry towards the B component), but in this case so high level of pressure is required, which is impossible to be obtained in real conditions. Thermal treatment below the critical temperature does not cause variation of stoichiometry, because any diffusion processes slow down at such a low temperature.

Doping of II-VI wide gap semiconductors with an intrinsic non-metal component is not effective, because thermal treatment of the crystal to heal of radiation defects formed during the implantation takes place above the critical temperature. For the above-mentioned reasons low

resistivity p-type conductivity in ZnS and ZnSe is not observed, and as it is known from the literature inversion of conductivity type in ZnO was not achieved.

The analysis of defect formation in compounds of II–VI group shows that for formation of the same concentration of vacancy defects in metal and non-metal sub-lattices, partial pressure of non-metal atomic component must be equal or comparable with total pressure of non-metal. Obtaining of an atomic non-metal is impossible by equilibrium thermal dissociation. Indeed, if we manage to increase the level of dissociation in the non-metal vapor surrounding the crystal, so that partial pressure of atomic component to be equal or comparable with the total pressure of the non-metal, then enthalpies of formation of vacancy defects in both sub-lattices will become almost equal to each other. For example, obtaining of atomic oxygen with partial pressure  $p(\text{O}) = 10^6$  atm at 1000 K is possible only if the pressure of molecular oxygen is  $p(\text{O}_2) = 10^6$  atm. In order to obtain atomic non-metal usage of some nonequilibrium method such as discharge at ultrahigh frequency, ultraviolet light etc should be used. In these circumstances the hyper-stoichiometric composition of the non-metal is formed in the crystal, which results in intrinsic defect holes conductivity.

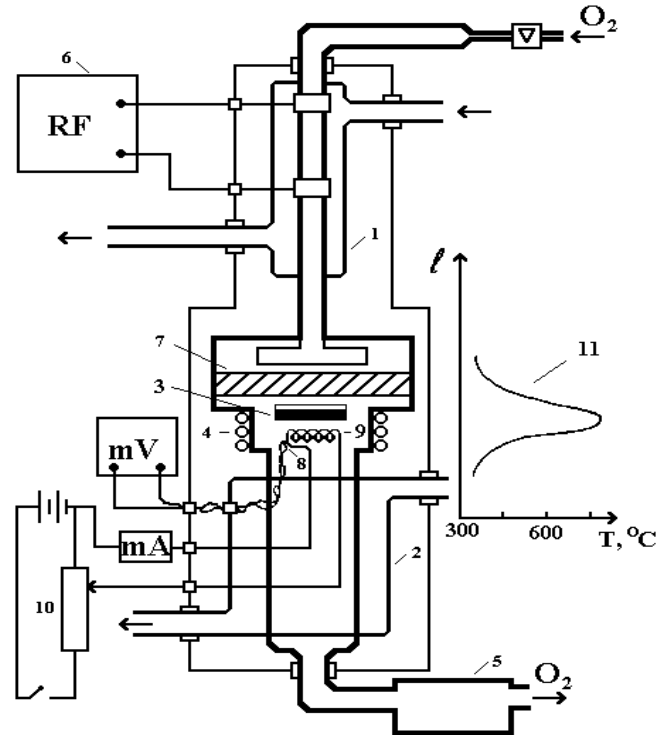
To solve this problem new original method – radical beam quasi-epitaxy (RBQE) was elaborated. It enables us to create new quasiepitaxial layers on the surface of a binary compound like that on the basic crystal. Section 2 demonstrates implication and possibilities of RBQE method in detail. Section 3 examines electrical and luminescence properties of p-type ZnO obtained by RBQE method.

## 2. RADICAL BEAM QUASI-EPITAXY

We have elaborated new original method, which enable us to create new quasiepitaxial semiconducting layers on the surface of binary compound like that on the basic crystal. One component of this layer (metal) comes from the basic crystal; another component (non-metal) comes from the gas phase. The metal component, coming from the basic crystal, freely diffuses in the layer, while the non-metal component almost does not enter the layer. Consequently, surface layers become poor with A component, so it becomes possible to control the relationship of A and B components, which means to control their properties in basic crystal as well as in new layers. This method resembles gas-phase epitaxy, with the difference that in this method both components are adsorbing from gas phase. The second significant difference is that basic crystal is placed in the area of maximal temperature of the reactor. Temperature in other areas of the reactor is much less. This profile of temperature distribution promotes movement of uncontrollable impurities towards colder areas of reactor.

It should be mentioned that formation of new layers takes place in the wide temperature range (300 to 1500 K). This method was called radical beam quasi-epitaxy (RBQE).

In our case RBQE method enables us to obtain monocrystalline layers of ZnO on the basic crystal of ZnO, but generally it might be used for other binary compounds. Fig. 1 shows the scheme of RBQE technology. The oxygen molecule has the following characteristics, which were considered during the technological process: the oxygen molecule is chemically non-active. To avoid this problem turning of electron spin is necessary, which is connected with absorption of energy. In RBQE method the crystal is treated in the atmosphere of singlet oxygen radicals, which are formed with RF discharge. The RF oscillator converts the molecular oxygen stream into plasma containing ions, electrons etc in addition to oxygen radicals. The applied electric and magnetic fields cause “filtration”, after which only oxygen radicals reach the basic crystal. Due to their activity such oxygen radicals interact with the basic crystal and the growth of new layers is carried out by nonmetals adsorbed from the gas phase and metals extracted from the basic crystal. The magnetic and electric fields control the distance between the plasma and basic crystal.



**Fig. 1.** Scheme of RBQE technology: (1) and (2) cooling systems, (3) substrate, (4) heater, (5) vacuum pump, (6) RF devise, (7) filter which separates only oxygen radicals from oxygen plasma, (8) thermocouple, (9) platinum coil, (10) potentiometer, (11) temperature distribution in the reactor.

Concentration of oxygen radicals was determined with heating of catalytic samples (platinum coil) [7] and it was from  $10^{14}$  to  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . The experiment shows that the effective distance is from 10 to 25 mm. In the atmosphere of oxygen singlet radicals the treatment of II–VI basic crystals is possible at temperatures in the range of (300 – 1400) K.

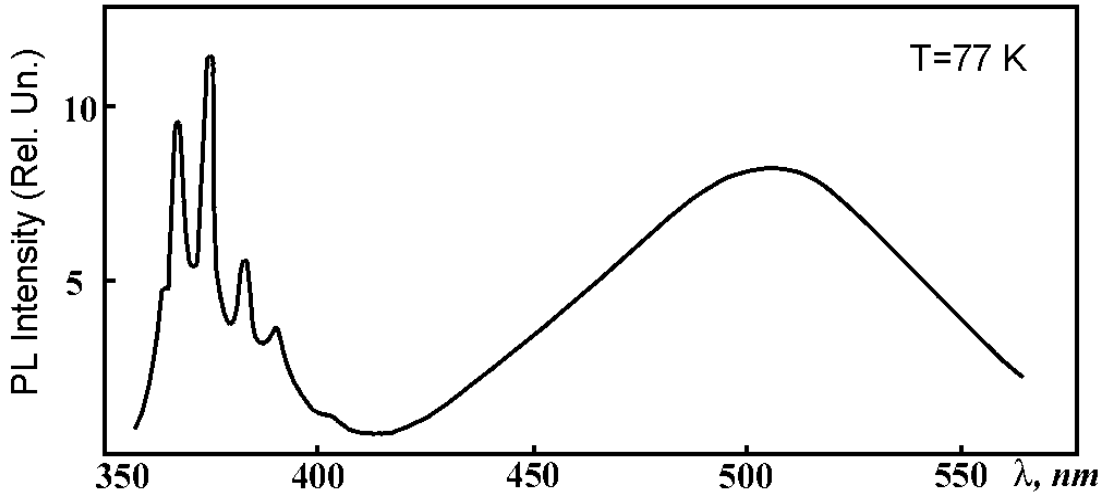
Under RBQE new ZnO layers were formed on basic crystals. The thickness of epitaxial layer was from several atomic layers to  $25 \mu\text{m}$ . As we mentioned above, under RBQE the concentration of singlet radicals of oxygen is  $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Under equilibrium conditions at temperature 1000 K, a pressure  $p(\text{O}_2) = 1.5 \cdot 10^7 \text{ atm}$  is needed to obtain the same concentration of oxygen singlet radicals. Under the RBQE  $T_{cr}$  is the temperature at which equality of concentrations Zn and O components takes place in new epitaxial layers. In this way we will obtain the isolated new quasi-epitaxial ZnO layers on the basic II–VI compounds. At temperatures  $T < T_{cr}$  the concentration of Zn is lower than the concentration of O in new epitaxial layers. As a result, obtained ZnO layers have p-type conductivity. At temperatures  $T > T_{cr}$  new quasi-epitaxial ZnO layers have n-type conductivity. Our research shows that  $T_{cr}$  equals  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . For obtaining of p-type ZnO epitaxial layers was carried out no equilibrium treatment at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  by RBQE method.

### 3. RESULTS

The initial basic crystal was n-type ZnO ( $\rho = 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ) grown by the vapor-phase epitaxy method,  $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}$  in size. PL measurements were made at 77 K. N<sub>2</sub> laser ( $\lambda_{exc} = 337.1 \text{ nm}$ )

was used as an excitation source. The emitted light was dispersed by a grating monochromator with 1200 Groove / mm and detected with a photomultiplier.

The photoluminescence spectrum of n-type initial ZnO contains exciton area (367 – A-exciton; 369 – bound exciton; 374, 383.4, 392 and 401 nm – phonon replicas of A-exciton) and a non-structural line with maximum on 505 – 510 nm (Fig. 2).

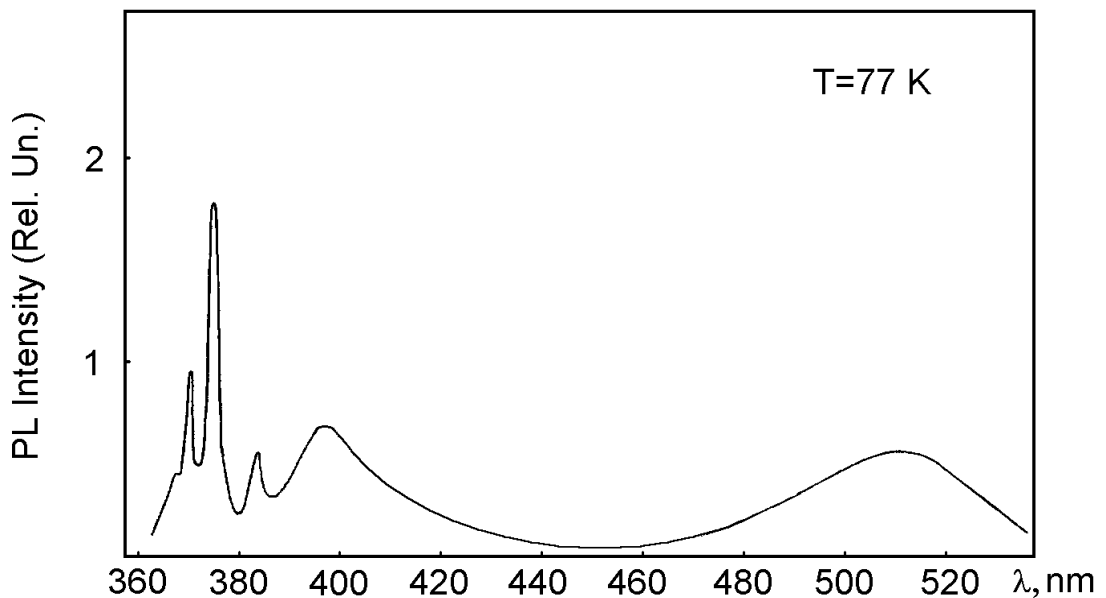


**Fig. 2.** Photoluminescence spectrum of initial basic crystal ZnO.

During the RBQE method basic crystal (ZnO) undergoes treatment at 400 °C (time of treatment was 4 h) in the atmosphere of active oxygen radicals with concentration  $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

The basic crystal after RBQE treatment always demonstrated p-type conductivity and its resistivity was depended from treatment temperatures.

We had investigated the photoluminescence spectra of the basic crystal after removing new grown layers of ZnO.

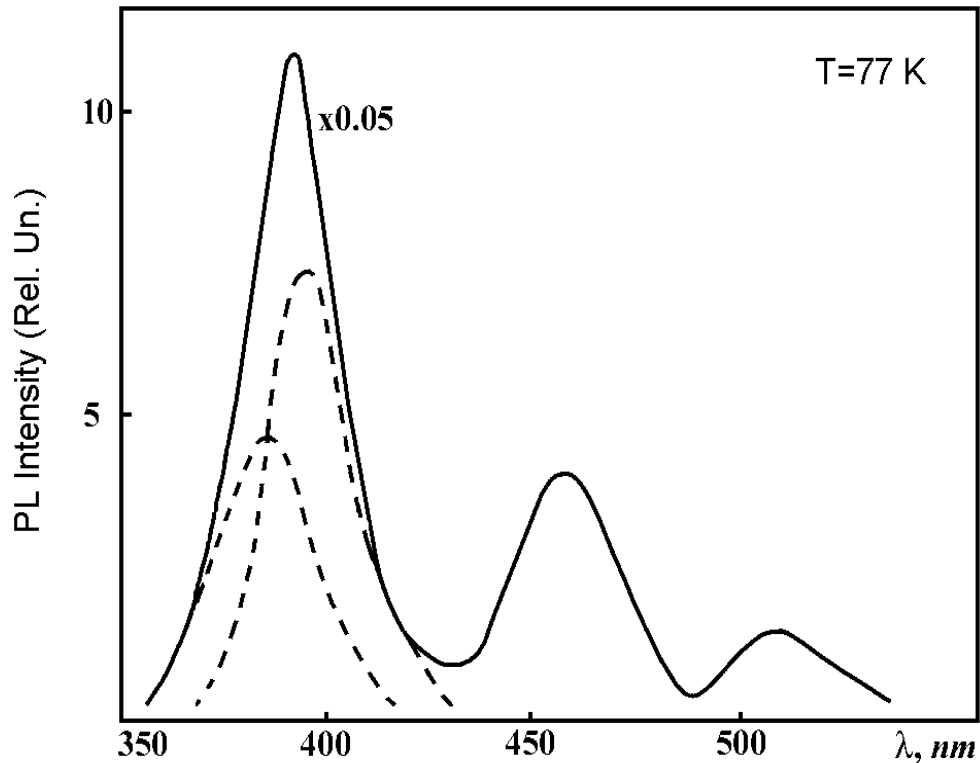


**Fig. 3.** Photoluminescence spectrum of basic p-type ZnO after treatment at 400 °C under RBQE.

The relationship of luminescence in exciton area and in long line area for initial n-type ZnO (Fig. 2) and p-type ZnO (Fig. 3) obtained by the RBQE are different. In PL spectra of p-type ZnO (Fig. 3) the exciton luminescence is intensive and long line luminescence is reduced.

Van der Pauw method was used for investigation of electrical properties of basic p-type ZnO layers after removing new grown layers of ZnO. The basic p-type ZnO had holes concentration of  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , mobility  $3.4 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  and resistivity  $1.8 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively.

We also were investigated the spectra of photoluminescence of new grown layers of ZnO. In the PL spectra of new grown layers the peak at 395 nm completely overlaps exciton part, intensity of 510 nm line is significantly reduced and a new line with maximum at 460 nm is formed (Fig. 4).



**Fig. 4.** Photoluminescence spectrum of obtained p-type new layers of ZnO after treatment at 400 °C under RBQE.

Van der Pauw method was used for investigation of electrical properties of new p-type ZnO layers too. The new p-type ZnO layers had holes concentration  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , mobility  $14 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  and resistivity  $4.5 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively.

#### 4. DISCUSSION

The advantage of RBQE method is that it allows not only obtaining ZnO with p-type conductivity, but also identifying point defects responsible for peaks in PL spectra. The high chemical potential of oxygen radicals in the gas phase stimulates extraction of zinc atoms from the basic crystal and a new epitaxial layer was formed on the surface.

According to the mechanism of RBQE method Zn diffused from the basic crystal takes part in the formation of new layers. With the growth of new layers the concentration of Zn atoms extracted from basic crystal increases and consequently the concentration of  $V_{\text{Zn}}$  in the basic crystal increases too. Under treatment by RBQE oxygen vacancies mainly must be ionized, consequently the concentration of  $V_{\text{O}}$  is low. The concentration of  $V_{\text{O}}^+$  remains constant and transfer of the electrons



from  $V_O^+$  to  $V_{Zn}$  takes place (the probability of creation  $V_{Zn}$  near  $V_O^+$  defect is high). As a result  $V_{Zn}^-$  and  $V_O^{++}$  are obtained. Following construction of new layers of ZnO the concentrations of  $V_{Zn}^-$  and  $V_O^{++}$  increase as well and was created their associate ( $V_{Zn}^- - V_O^{++}$ ). Taking into account the mechanism of quasi-epitaxial layer growth,  $V_O^{++}$  and ( $V_{Zn}^- - V_O^{++}$ ) are the predominant defects in basic p-type ZnO crystal. The presented model is in a good agreement with available experimental data.

Considering RBQE method specifications the peaks 385 and 395 nm might be connected with defect creation mechanisms under RBQE. Consequently, the peaks 385 and 395 nm observed in PL spectrum of basic p-type ZnO might be connected with ( $V_{Zn}^- - V_O^{++}$ ) and  $V_O^{++}$ , respectively.

In PL spectrum of new grown layers were observed the peaks at 395, 460 and 510 nm (Fig. 4). The 395 nm line is characterized with wide half-width and it changes the shape according to the excitation conditions. It indicates that the line does not have the elementary structure. We disintegrated the line and received two elementary peaks with maxima at 385 and 400 nm wavelengths.



**Fig. 5.** Photo of new grown layers of ZnO.

Due to the peculiarities of the processes taking place under RBQE growth of layers develops under non-embryo growth mechanism (in contrast from gas-phase epitaxy) and each formed layer becomes the base for new layers' growth (Fig. 5).

In the photoluminescence spectrum the peak at 460 nm might be connected with  $V_{Zn}^-$  defect. The low intensity of this line may be explained with the low electron capture cross-section. Energetic state of  $V_{Zn}^-$  obtained from these results perfectly coincides with the results given in [8].

The  $V_O^{++}$  center has a wide capture cross-section, and consequent peak growth must be observed in the PL spectrum. Indeed, the growth of 400 nm lines and the reduction of 510 nm lines define this process. Radiation of 400 nm line is connected with electron transition from the conductivity band to the  $V_O^{++}$  center. Radiation of 510 nm line is connected with transition of electron from conductivity band to  $V_O^+$  level. This result perfectly agrees with  $V_O$  energetic states theoretically calculated in [9].

The growth of  $V_{Zn}^-$  and  $V_O^{++}$  must stimulate formation of their complex ( $V_{Zn}^- - V_O^{++}$ ), which plays the role of a shallow acceptor in low resistivity crystals. The 385 nm line in PL spectrum is connected with transition to this center from the conductivity band [10]. Nonexistence of peak connected with electron transition from the valence band to this level is explained by the fact that at the room temperatures, at which these spectra are taken, ( $V_{Zn}^- - V_O^{++}$ ) levels are completely occupied.

## 5. CONCLUSIONS

The analysis of literature data shows that ZnO is a very promising material for optoelectronic devices, but obtaining of ZnO with p-type conductivity is very problematic. This paper reports on a

new original method of RBQE, which enables us to obtain purest monocrystalline ZnO with p-type conductivity. We investigated electrical and optical properties of the p-type ZnO crystals obtained with the RBQE method. We determined that  $V_{Zn}^-$ ,  $V_O^{++}$ , ( $V_{Zn}^- - V_O^{++}$ ) are the dominated defects in p-type ZnO and we observed corresponding peaks 460, 395 and 385 nm in the PL spectrum.

### ACKNOWLEDGEMENT

The authors are very grateful to the Science and Technology Department of Georgia for the financial assistance. "The designated project has been fulfilled by financial support of the Georgia National Science Foundation (Grants # GNSF/ST07/4-192, # GNSF/ST07/4-187). Any idea in this publication is possessed by the author and may not represent the opinion of the Georgia National Science Foundation itself".

### REFERENCES

1. A. Nurmikko, R.L. Gunshor. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 1337 (1997).
2. A.A. Bergh, P.J. Dean. *Light-Emitting Diodes*. Oxford: Clarendon Press (1976).
3. E.H. Brown. *Zinc Oxide. Properties and Applications*. New York: Pergamon Press (1976).
4. G. Heiland, E. Mollwo, E. Stoeckhman. *Solid State Phys.*, **8**, 191 (1959).
5. D.J. Chadi. *Phys. Rev. B*, **50**, 15181 (1994).
6. T. Butkhuzi, B. Tsekvava, E. Chikoidze, N. Kekelidze, M. Sharvashidze, T. Khulordava. *J. Phys. D*, **32**, 2383 (1999).
7. L. Elias, E.A. Ogryzlo, H.J. Schiff. *Can. Chem.*, **37**, 1680 (1959).
8. F. Kroeger. *Khimiya Nesovrshennikh Kristallov*. Moscow: Mir (1969).
9. W.F. Wei. *Phys. Rev. B*, **50**, 2250 (1977).
10. V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, V.V. Zalamai, V.M. Masalov, E.N. Samarov, G.A. Emelchenko, F. Briones. *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 851 (2004).



## INVESTIGATION OF ZnS AND ZnO COMPOUNDS IMPLANTED BY S IONS

T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, N. Gapishvili, E. Kekelidze,  
Kh. Gelovani, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, Sh. Mirianashvili, T. Qamushadze,  
L. Trapaidze, R. Melkadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili

I. Javakhishvili Tbilisi State University  
tamazbutkhuzi@yahoo.com

Accepted December 10, 2009

### 1. INTRODUCTION

The wide band gap semiconductor  $A^{III}B^{VI}$  compounds are characterized by n-type conductivity [1]. The obtaining of stoichiometric compounds as well as the samples in which the stoichiometry is shifted to nonmetallic component is a serious problem. The study of the formation of intrinsic defects allows one to investigate in more detail both the structure of acceptor centers and the physical-chemical mechanisms of intrinsic defects formation. Besides, the properties related to intrinsic defects and the structures based on them are more radiation-resistant than the impurity structures [2]. Owing to this, intrinsic-defect structures are promising materials for optoelectronics.

It is known that the electrical and optical characteristics of semiconductors, dissolution and degree of doping of a particular impurity are determined by the properties of crystal lattice components [3,4]. Accordingly, obtaining the inversion of conductivity type in wide-band semiconductors poses a problem from the technological point of view [5,6]. In the case of impurity doping, complex defects connected with the impurity are formed inhibiting further dissolution of impurity of the basic crystal.

The theoretical estimations of the process of phosphor implantation in  $A^{III}B^{VI}$  have shown that ZnS is characterized by the lowest energy of  $AX^+$  center formation (the reaction is endothermic,  $E = 0.95$  eV) and hence the probability of  $AX^+$  center formation is at a maximum [7]. In the case of high electronegativity of the impurity (as compared to the electronegativity of a substituted atom in the matrix) the formation of acceptor center (acceptor-bound exciton) takes place [8,9]. The more is the difference between the electronegativities of the impurity and intrinsic substituted component (0.4 eV) the more is the probability of the formation of impurity-bound excitons [10,11].

The existence of  $AX^+$  complex defects in matrix inhibits the dissolution crystal lattice of acceptor impurity that, in its turn, excludes the possibility of the obtaining of conductivity-type inversion in  $A^{III}B^{VI}$  wide band samples [7]. In our opinion, less dissolution of S in ZnO – S system, as compared to the dissolution of oxygen in ZnS – O system is probably caused by the formation of complex defects in ZnO lattice.

### 2. THERMODYNAMICS OF POINT DEFECT

The investigation of equilibrium heat treatment of  $A^{III}B^{VI} - B^{VI}_2$  system showed that in wide-band compounds the shift of stoichiometry to nonmetallic component is connected with the suppression of self-compensation mechanism. In case of formation of intrinsic or impurity acceptor defect in wide-band crystal, a self-compensation takes place by creation of intrinsic donor defect [12]. For creation of more acceptor defects as compared to donor centers, it is necessary to suppress the mechanism of self-compensation, i.e. the mechanism of compensating defect formation.

The thermodynamic analysis of intrinsic defects in  $A^{III}B^{VI}$  (crystal) –  $B^{VI}_2$  (gas) system showed that the formation of intrinsic defect p-type conductivity in the crystal is possible at definite values of

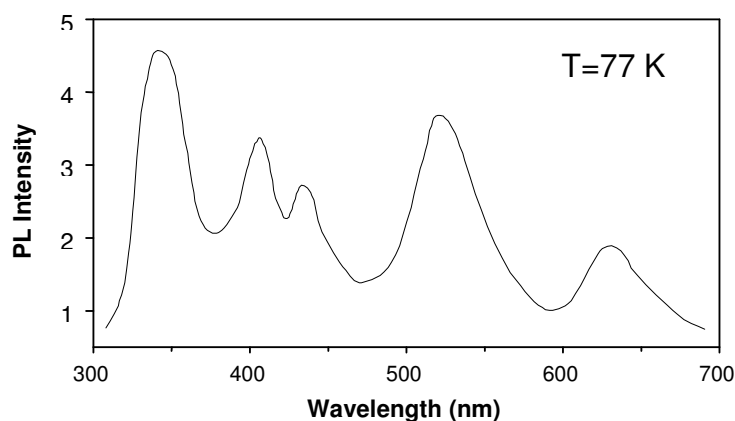
pressure and temperature. The inversion of conductivity type cannot be expected above the so-called critical temperature  $T_{ct}$ . It is the temperature at which the existence of donor and acceptor defects of equal concentrations corresponds to the minimum of the free energy of crystal. At temperature below  $T_{ct}$  it is energetically favorable for the crystal to shift the stoichiometry to nonmetal component. The value of  $T_{ct}$  estimated theoretically for ZnS and ZnO crystals is so small (from 200 to 500 K) that at  $T < T_{ct}$  the diffusion processes are inhibited, and for this reason any appreciable changes of defect concentration can not be expected under the technological treatment of samples [12].

Thus, when the heat treatment of  $A^{II}B^{VI}$  crystal is carried out under equilibrium conditions the shift of stoichiometry to nonmetallic component in  $A^{II}B^{VI}$  compounds is theoretically possible; this can be achieved by controlling the intrinsic defect in case of stimulation of the diffusion at low temperatures.

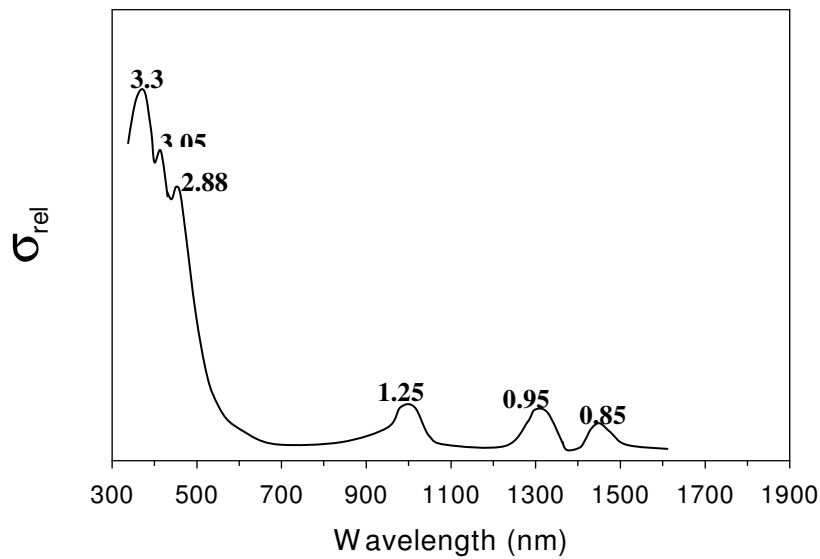
### 3. EXPERIMENT

As it is known, the method of ion implantation is effectively used for stimulation of diffusion [13]. In order to obtain ZnS samples with intrinsic defect p-type conductivity we carried out the following experiment: Both  $Ar^+$  inert gas and  $S^+$  ions were implanted in ZnS n-type samples ( $\rho = (10^2 - 10^3) \Omega \cdot cm$ ) at energy 150 keV and dose of implantation  $(10^{14} - 10^{16}) cm^{-2}$ . The range of current density was from 0.3 to 5  $\mu A / cm^2$ . The subsequent heat treatment of doped samples was carried out over the temperature range from 300 to 500 °C in vacuum and saturated  $S_2$  vapor. The duration of heat treatment was from 4 to 8 h. The ZnS n-type samples ( $\rho = (5 \cdot 10^2 - 10^3) \Omega \cdot cm$ ) were obtained under the heat treatment in vacuum over the temperature interval from 300 to 500 °C after the implantation of  $Ar^+$  and  $S^+$  ions.

The ZnS p-type samples were obtained by implantation of  $Ar^+$  and  $S^+$  ions,  $(0.3 - 5) \mu A / cm^2$ , under subsequent heat treatment at  $(420 - 460) ^\circ C$  in saturated  $S_2$  vapor ( $\rho = (10^5 - 10^7)$  and  $10^4 - 10^6 \Omega \cdot cm$  at implantation of  $Ar^+$  and  $S^+$  ions, respectively). The n-type samples were obtained under heat treatment at  $T > 460 ^\circ C$  in  $S_2$  saturated vapor (with resistivity  $(10^8 - 10^9)$  and  $(10^6 - 10^7) \Omega \cdot cm$  at implantation of  $Ar^+$  and  $S^+$  ions, respectively). The inversion of the conductivity type at the implantation of  $S^+$  and  $Ar^+$  ions did not take place for the ion current density  $J \geq 2 \mu A / cm^2$ . By investigation of the thermally stimulated conductivity the acceptor levels with ionization energies  $(0.14 \pm 0.04)$  and  $(0.57 \pm 0.03)$  eV were observed in ZnS p-type samples [14]. The type of conductivity of the samples and the relative degree of conductivity were determined by measuring the thermal electromotive force.



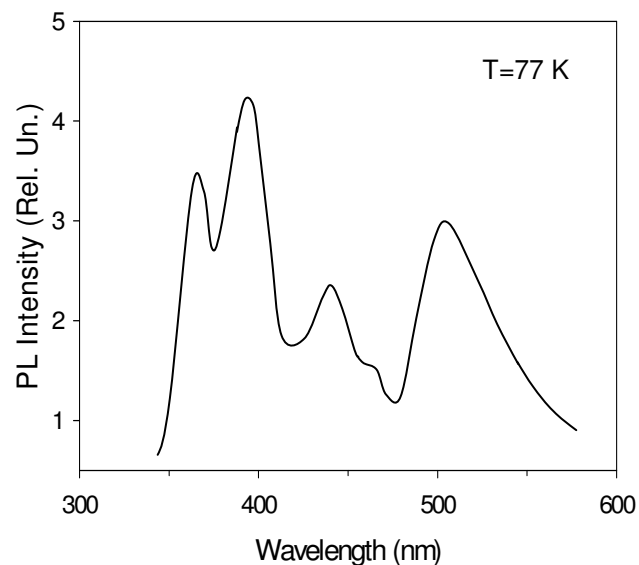
**Fig. 1.** Photoluminescence spectrum of ZnS implanted by  $S^+$  and treated in  $S_2$  at  $(420 - 460) ^\circ C$ .



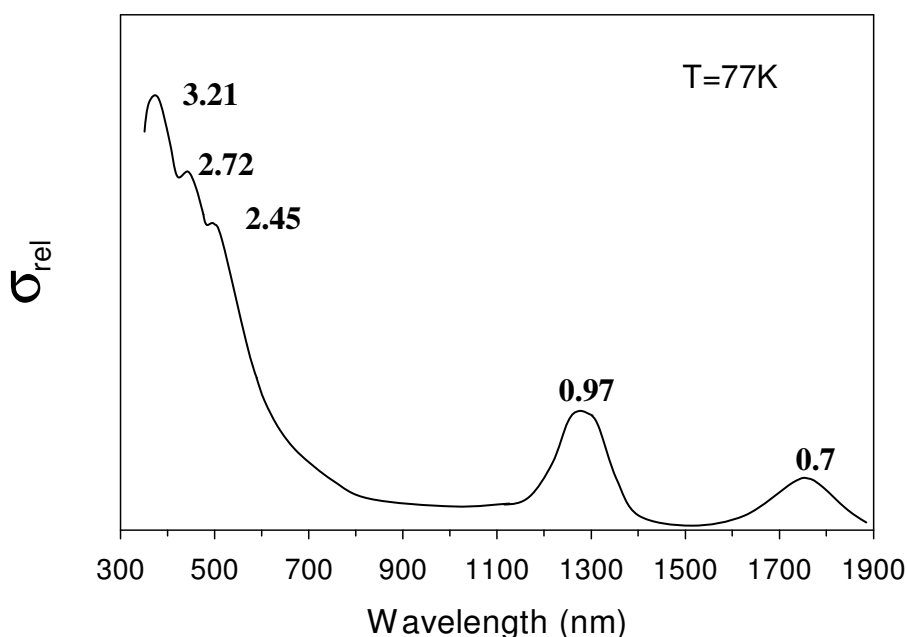
**Fig. 2.** Photoconductivity spectrum of p-type ZnS implanted by  $S^+$  and treated at (420 – 460) °C.

In photoluminescence spectra of n-type ZnS sample the peaks at 340, 405, 430, 520 and 630 nm were observed (Fig. 1). In photoconductivity spectrum of the same sample the maxima 3.30, 3.05, 2.88, 1.25, 0.95 and 0.85 eV were registered (Fig. 2).

$Ar^+$  and  $S^+$  ions were implanted in ZnO samples ( $\rho = (10^2 - 10^3) \Omega \cdot cm$ ) at energy 300 keV and doses from  $10^{14}$  to  $10^{16} cm^{-2}$ . The range of current density was from 0.3 to  $5 \mu A / cm^2$ . The subsequent heat treatment of doped samples was carried out within the temperature interval from 300 to 500 °C in vacuum and oxygen atmosphere. After implantation of  $Ar^+$  and  $S^+$  ions n-type samples ( $\rho = (10^3 - 2 \cdot 10^3) \Omega \cdot cm$ ) were obtained by heat treatment in vacuum over the temperature range from 300 to 500 °C. After dealing successfully with the problem of ZnS conductivity type inversion the following experiment was made for obtaining p-type conductivity in ZnO sample by means of ion implantation.



**Fig. 3.** Photoluminescence spectrum of ZnO implanted by  $S^+$  and treated under RBQE at (300 – 350) °C



**Fig. 4.** Photoconductivity spectrum of ZnO implanted by  $S^+$  and treated under RBQE at (300 – 350) °C.

When ZnO was implanted with  $Ar^+$  and  $S^+$  ions ( $J = (0.3 - 5) \mu A / cm^2$ )  $n$ -type samples were obtained with  $\rho = (10^9 - 10^{10})$  and  $10^{10} - 10^{11} \Omega \cdot cm$ , respectively (by heat treatment in  $O_2$  at temperatures from 300 to 350 °C). Low resistive  $n$ -type samples ( $\rho = (10^3 - 5 \cdot 10^3) \Omega \cdot cm$ ) were obtained by heat treatment at  $T > 350$  °C in the atmosphere of  $O_2$ . When  $Ar^+$  and  $S^+$  ions were implanted in ZnO at the density of ion current  $J \geq 2 \mu A / cm^2$ ,  $n$ -type samples were obtained having the resistivity  $\rho = (10^3 - 2 \cdot 10^3) \Omega \cdot cm$ .

The study of the temperature dependence of thermally stimulated conductivity in ZnO ( $\rho = (10^{10} - 10^{11}) \Omega \cdot cm$ ) samples after annealing at temperatures from 300 to 350 °C showed the existence of  $(0.2 \pm 0.03)$  and  $(0.3 \pm 0.03)$  eV acceptor levels and  $(0.4 \pm 0.03)$  eV donor level.

In photoluminescence spectra of ZnO samples obtained by implantation of  $S^+$  ( $\rho = (10^{10} - 10^{11}) \Omega \cdot cm$ ;  $T = (300 - 350)$  °C in  $O_2$ ) 369, 390 (385 and 400), 440, 460 and 505 nm peaks were observed (Fig. 3). In our opinion these peaks correspond to  $S_O - S_O$  defect-bound exciton,  $(V_{Zn}^- - V_O^{++})$ ,  $V_O^{++}$ ,  $AX^+$ ,  $V_{Zn}^-$  and  $V_O^+$ , respectively. By using the Alentsev-Fock method, the broad 390 nm peak was separated into 385 nm and 400 nm peaks [14]. To investigate the nature of 440 nm peak observed in PL spectrum of ZnO we carried out the implantation of  $O^+$  atoms in ZnS monocrystal ( $E = 150$  keV,  $D = (10^{14} - 10^{17}) cm^{-2}$ ,  $J = (0.3 - 5) \mu A / cm^2$ ). The heat treatment of doped ZnS monocrystal was carried out in saturated  $S_2$  vapor. The analysis of PL spectrum has shown that in addition to the peaks characteristic of ZnS, the peak 440 nm was also observed. When a hot (400 °C) target is used the radiation corresponding to 440 nm peak is predominant.

In photoconductivity spectrum of ZnO 3.21, 2.72, 2.45, 0.97 and 0.70 eV, maxima were registered (Fig. 4). We observed the same peaks in ZnS and ZnO samples obtained by heat treatment of ZnS – Au and ZnO – Au systems in nonmetallic vapor [15].

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

According to our theoretical analysis in case of establishing the thermodynamic equilibrium in  $A^{II}B^{VI} - B^{VI}_2$  system at low temperature, the samples with intrinsic defect p-type conductivity should be obtained [12]. The investigation has shown that when ZnS doped with  $Ar^+$  and  $S^+$  ions undergoes heat treatment under similar conditions we obtain ZnS samples with almost identical properties. We think that the inversion of conductivity type in original n-type ZnS samples is responsible by establishing low-temperature, (410 – 460) °C, thermodynamic equilibrium in ZnS –  $S_2$  system.

In the process of heat treatment below 410 °C the diffusion is inhibited and as a result the thermodynamic equilibrium is not established between the crystal and gaseous phase.

As for the 460 °C we think that it is the value of critical temperature obtained experimentally [12]. Therefore, ZnS sample obtained by heat treatment at  $T > 460$  °C has the properties of original ZnS. Thus, the critical temperature for ZnS –  $S_2$  system is 460 °C.

The inversion of conductivity type did not take place in ZnS samples at the density of ion current above  $2 \mu A / cm^2$ . In our opinion this is responsible by heating the sample in the process of implantation and by self-annealing of radiation defects.

In fact, the evaporation of the crystal takes place at the moment of implantation, i.e. the thermodynamic equilibrium is established between the crystal and vacuum. Thus, the heat treatment after implantation is not enough for stimulation of diffusion. We can explain similarly the negative result obtained under heat treatment in vacuum after implantation of  $Ar^+$  and  $S^+$  ions ( $J = (0.3 - 5) \mu A / cm^2$ ,  $D = (10^{14} - 10^{16}) cm^{-2}$ ,  $T = (300 - 500) °C$ ).

As for the temperature of heat treatment  $T = (410 - 460) °C$  it proved to be enough for stimulation of diffusion in ion-implanted crystal. The formation of radiation defect after irradiation causes the stimulation of low-temperature diffusion. The establishment of thermodynamic equilibrium between the crystal and nonmetallic saturated vapor at this temperature determines in our opinion the following: the stimulation of Zn extraction takes place from the basic crystal; Zn extracted on the crystal surface enters into reaction with sulfur adsorbed from the gaseous-phase.

Thus, we can say that  $V_{Zn}$  is responsible for p-type conductivity in ZnS crystals. With due account of the fact that the concentration of  $V_S^+$  in original samples is from  $10^{17}$  to  $10^{18} cm^{-3}$ , and besides the concentration of  $V_{Zn}$  increases, it is obvious that there is a great probability of forming  $V_{Zn}$  in the region of close range interaction with  $V_S^+$ . Hence, the mechanism of self-compensation will be developed to maintain the local electrical neutrality of the crystal by transition of electron from  $V_S^+$  to  $V_{Zn}$  level resulting in  $V_{Zn}^-$  and  $V_S^{++}$ . It is obvious that the probability of forming the associative defects ( $V_{Zn}^- - V_S^{++}$ ) in ZnS crystal is also great. The activation energy of this associate will be small as compared that of  $V_{Zn}$ . Hence, we think that the predominant defects are  $V_{Zn}^-$ ,  $V_S^{++}$  and ( $V_{Zn}^- - V_S^{++}$ ) [15].

We suppose that the peak 340 nm observed in PL spectrum of ZnS is related to the existence of associate ( $V_{Zn}^- - V_S^{++}$ ), 405 nm is related to  $V_S^+$  center [16], 430 nm is related to the irradiation initiated by  $V_{Zn}^-$  defect [17–19], 520 nm is related to the existence of  $V_S^{++}$ . As for the peak 630 nm it is probably connected with the existence of uncontrollable impurity defects.

In PC spectrum of ZnS the following maximums were registered: 3.30, 3.05, 2.88, 1.25, 0.95 and 0.85 eV (Fig. 2). The maximum 3.30 eV is likely to be connected to the transition of electron from ( $V_{Zn}^- - V_S^{++}$ ) level to the conduction band. The maxima 3.05 and 0.85 eV are connected with  $V_S^+$  defect – at the transition of electron from the valence band to  $V_S^+$  level and from  $V_S^+$  to the conduction band, respectively. The maximum 2.88 eV is related to the transition of electron from  $V_{Zn}^-$  level to the conduction band. The peak in PC spectrum corresponding to 0.95 eV and the value 0.57 eV are connected with the transition of electron from valence band to  $V_{Zn}^-$  level (with corresponding values of optical and thermal activation energies). The maximum 1.25 eV is connected with the transition of electron from valence band to  $V_S^{++}$  level.



The low intensity of 430 nm peak in PL spectrum of ZnS (Fig. 1) is caused by small electron cross-section of  $V_{Zn}^-$ . The half-width of 520 nm peak observed in PL spectrum at 77 K is 0.24 eV. The shift of the peak takes place towards short-wavelength region (from 526 nm at 300 K to 520 nm at 77 K). We think that these data prove the elementary nature of this spectral band.

The investigation of ZnO samples showed that the samples obtained at  $Ar^+$  and  $S^+$  implantation have identical properties, with the difference that when  $S^+$  ions are implanted the peaks 369 and 440 nm were observed in PL spectrum (Fig. 3).

We think that the extreme difficulty in obtaining the inversion of conductivity type in original n-type ( $\rho = (10^2 - 10^3) \Omega \cdot cm$ ) ZnO samples is caused by the fact that the establishment of thermodynamic equilibrium in ZnO –  $S_2$  system is limited (as the critical temperature of ZnO is from 200 to 400 K).

When ZnO crystal was doped at the density of ion current more than  $2 \mu A / cm^2$  n-type samples of  $\rho = (10^2 - 5 \cdot 10^3) \Omega \cdot cm$  resistivity were obtained. As it was mentioned above, this is caused by self-annealing of radiation defects in the process of implantation.

The temperature of heat treatment  $T = (300 - 350) ^\circ C$  was found to be enough for stimulation of diffusion in the crystal after ion implantation. And the obtaining of high-resistivity ZnO samples ( $\rho = (10^{10} - 10^{11}) \Omega \cdot cm$ ) corresponds to the establishment of equilibrium between the crystal and oxygen atmosphere at this temperature.

The formation of defects in ZnO crystal follows the above-described mechanism. Hence, we can say that  $V_{Zn}^-$ ,  $V_O^{++}$  and the associate ( $V_{Zn}^- - V_S^{++}$ ) are the predominant acceptor defects in ZnO samples obtained at  $T = (300 - 350) ^\circ C$ . The 385 nm lines in PL spectrum and 3.21 eV maximum in PC spectrum and the value thermal ionization energy ( $0.2 \pm 0.03$ ) eV are related to ( $V_{Zn}^- - V_S^{++}$ ). 400 nm in PL spectrum and the value thermal ionization energy ( $0.3 \pm 0.03$ ) eV are connected with  $V_O^{++}$  level. The peak 460 nm registered in ZnO PL spectrum and the maxima 2.72 and 0.70 eV in PC spectrum can be related to  $V_{Zn}^-$  level of acceptor defect. As for the peak of radiation 505 nm and maxima 0.97 and 2.45 eV in PC spectrum, they probably are connected with the existence  $V_O^+$  of donor defect.

Besides, we think that the implantation of sulfur in ZnO samples causes the formation of relaxed  $S_O - S_O$  defect bound exciton and of  $AX^+$  centers. This is proved by the existence of 369 and 440 nm peaks in PL spectrum. The peak 369 nm registered in PL spectrum of ZnO is probably connected with the radiation of relaxed  $S_O - S_O$  defect-bound exciton [20]. The peak 440 nm registered in PL spectrum and the value of thermal ionization energy ( $0.4 \pm 0.03$ ) eV are connected with the formation of  $AX^+$  complex defect center initiated by interstitial sulfur. Our suggestion is based on the fact that at hot and cold implantation of oxygen atoms in ZnS 440 nm peak was registered in PL spectrum.

The mechanism of formation of complex defect initiated by impurity center at implantation of sulfur in ZnO can be presented as follows. When sulfur occupies the interstitial site  $AX^+$  center should be formed in case of  $S_i$  relaxation [7]. First  $S_i$  captures the valence electron (from valence band) causing the formation of anion–cation O – Zn pairs, and as a result  $S_i$  releases two electrons into conduction band and charges sulfur positively.

Thus, sulfur implanted in ZnO acts as a donor. We think that the obtained  $AX^+$  complex defect [7] first captures a free hole and then a free electron from the valence band resulting in the formation of center bound exciton.

The extreme difficulty in inversion of conductivity type in ZnO is connected with the large value of oxygen electronegativity. The minimum of ZnO free energy corresponds to high concentration of Zn and low concentration of oxygen. The heat treatment of ZnO under equilibrium conditions is not enough for extraction of Zn, especially as there is no possibility to make heat treatment at temperature below  $T_{cr}$ .

## 5. CONCLUSION

So, our investigation has shown that under low-temperature heat treatment after the ion implantation it is really possible to obtain the inversion of conductivity type in ZnS and ZnO compounds. The role of ion implantation in the solution of the mentioned problem is the stimulation of low-temperature diffusion. The properties of the obtained samples mainly depend on the conditions of heat treatment following the implantation, on the temperature of nonmetal, on the pressure and only slightly on the conditions of ion implantation.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors are very grateful to the Science and Technology Department of Georgia for the financial assistance. "The designated project has been fulfilled by financial support of the Georgia National Science Foundation (Grants # GNSF/ST07/4-192, # GNSF/ST07/4-187). Any idea in this publication is possessed by the author and may not represent the opinion of the Georgia National Science Foundation itself".

## REFERENCES

1. F.A. Kroger, H.J. Vink. *Physica*, **20**, 950 (1954).
2. A. Isibashi, M. Ukita, S. Tomiya. In: Proc. 23rd Int. Conf. Physics of Semiconductors, v. 4, Berlin, 3155 (1996).
3. D.B. Laks, C.G. van de Walle, G.F. Neumark. *Phys. Lett.*, **66**, 648 (1991).
4. M. Aven, J.Z. Devine, J. Luminescence, **7**, 195 (1973).
5. D.J. Chadi. *Phys. Rev. B*, **59**, 15181 (1999).
6. J.D. Dow, O.F. Sankey, H.V. Kasowski. *Phys. Rev. B*, **43**, 3496 (1991).
7. D.J. Chadi. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 534 (1994).
8. D.G. Thomas, J.J. Hopfield, G.J. Frosch. *Phys. Rev.*, **150**, 680 (1966).
9. J.J. Hopfield, P.J. Dean, D.G. Thomas. *Phys. Rev.*, **158**, 748 (1967).
10. J.D. Guthbert, D.G. Thomas. *Phys. Rev.*, **158**, 763 (1967).
11. A. Abdel-Kader, F.J. Bryant, J.H.C. Hogg. *Phys. Status Solidi A*, **81**, 333 (1984).
12. T.V. Butkhuzi, B.E. Tsekvava, N.P. Kekelidze, T.G. Khulordava, M.M. Sharvashidze. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 2683 (1999).
13. B. Tell, W. Gibbons. *J. Appl. Phys. B*, **40**, 5320 (1969).
14. T.V. Butkhuzi, N.P. Kekelidze, M.M. Sharvashidze, D.N. Peikrishvili, L.T. Trapaidze. In: Proc. Int. Conf. Solid State Crystals – Materials Science and Applications. Zakopane, 223 (1998).
15. T.V. Butkhuzi, N.P. Kekelidze, T.G. Khulordava, M.M. Sharvashidze, N.M. Gamkrelidze, Kh.V. Gelovani, E.E. Kekelidze. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 575 (2001).
16. K. Era, S. Shionoya, I. Washizawa. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1827 (1968).
17. F.J. Bryant, C.J. Radford, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 1264 (1970).
18. S. Adachi, Y. Machi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 135 (1978).
19. T. Terada. *J. Phys. Soc. Jap.*, **40** 1048 (1976).
20. P. Loose, M. Rosenzweig, M. Wohlecke. *Phys. Status Solidi B*, **75**, 137 (1976).



## PREPARATION OF Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> THIN FILMS AND THEIR ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES

Z.U. Jabua, I.L. Kupreishvili, A.V. Gigineishvili, T.L. Bzhalava

Georgian Technical University  
Z.Jabua@hotmail.com

Accepted December 17, 2009

### 1. INTRODUCTION

Due to their interesting, less studied and sometimes controversial properties rare earth (RE) antimonides represent a class of electronic materials perspective for applications [1–5]. Within the framework of present study, for the first time, there has been developed the technology for preparation of thin films Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> followed by the study of temperature dependences of their electro-physical properties, like the resistivity, Hall constant, thermo-EMF in temperature interval (95 – 700) K.

### 2. EXPERIMENTAL DETAILS

Single-phase Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> thin films were prepared by thermal vacuum evaporation from two independent sources Ho and Sb in the vacuum  $1.3 \cdot 10^{-5}$  Pa on fused sapphire, polycrystalline pyroceramic and monocrystalline silicon substrates. The components used in the compounds contained basic materials 99.9 % Ho and 99.999 % Sb, respectively. The films were prepared at the substrate temperature (1110 – 1120) K. The angles between the substrate normal and evaporator were similar and made up 25 °. The distances of Nd and Sb evaporators from the substrate were 45 and 50 mm for Nd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>. The temperature of Ho and Sb evaporators was 1175 and 870 K, respectively. The thickness of the films was from 0.9 to 1.8 μm. The rate of evaporation was ~ 55 Å / s for Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>.

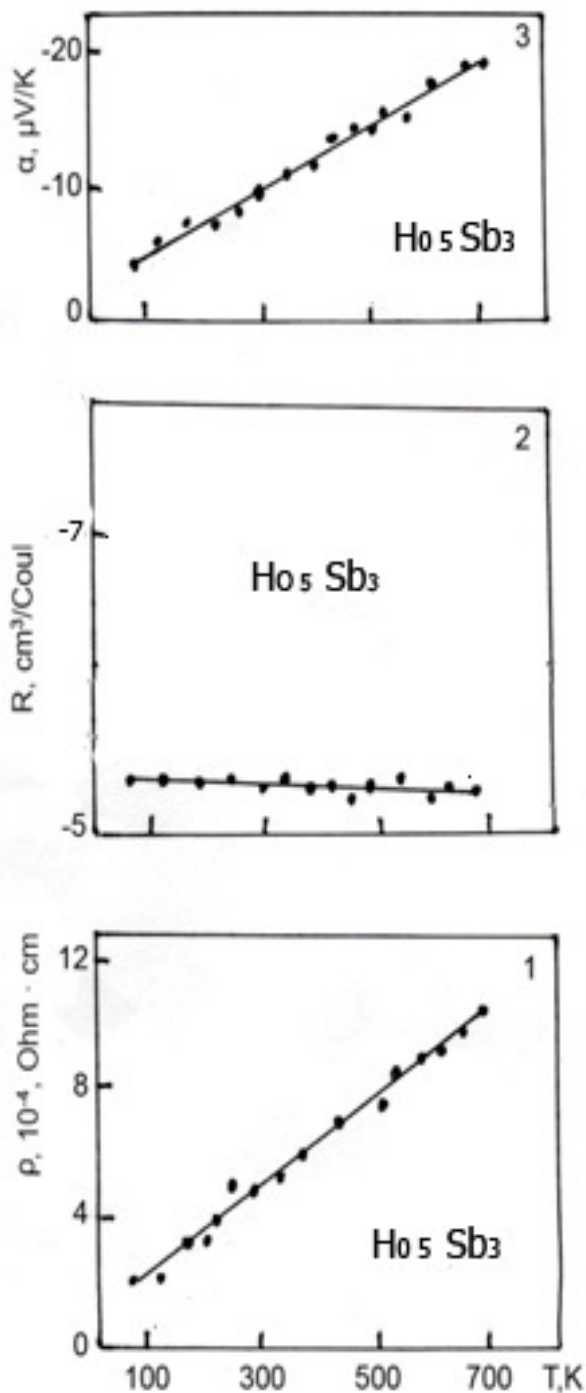
The X-ray microanalysis revealed that the films contained 62.6 at % Ho and 37.4 at % Sb. Films' phase compositions were defined by X-ray method. Roentgenograms were taken using CuKα irradiation and nickel filter, in conditions of the constant regime at the rate (0.5 – 1) degree / min. Identification of the roentgenograms was performed by comparing the obtained X-ray diffractogram with the relevant diagram for the bulk Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> crystal plotted up according to the reference data. The substrate material does not have any significant effect on the phase composition and crystallinity of the films. Keeping the samples in the open air for (3 – 4) days results changes in their color, while roentgenogram shows additional maxima, which are not related to Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>. All points to instability of the Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> thin films in the air.

It is known that, the Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> bulk crystal has hexagonal lattice with parameters  $a = 8.851$  and  $a = 6.234$  Å [1]. The lattice parameter calculated from experimental roentgenogram for Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> thin films made up  $a = 8.85$  and  $a = 6.24$  Å, which correspond to the values for bulk crystals.

In thin Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> films the temperature dependence of the resistivity, Hall constant and thermo-EMF were studied. The study interval was from 100 to 700 K. In order to measure resistivity by means of the compensation method, Hall effect-using constant current and constant magnetic field (17.5 kOe), and Seebeck effect by the absolute method with correction for thermo-EMF of copper [3], two layered islands were deposited on the samples. For the lower layer Cr (to improve adhesion) and for upper layer Cu was used.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The temperature dependences of the electro-physical parameters for  $\text{Ho}_5\text{Sb}_3$  are shown in Fig. 1. The resistivity in the temperature interval (100 – 700) K is linear with a positive temperature coefficient. The dependence is weak.

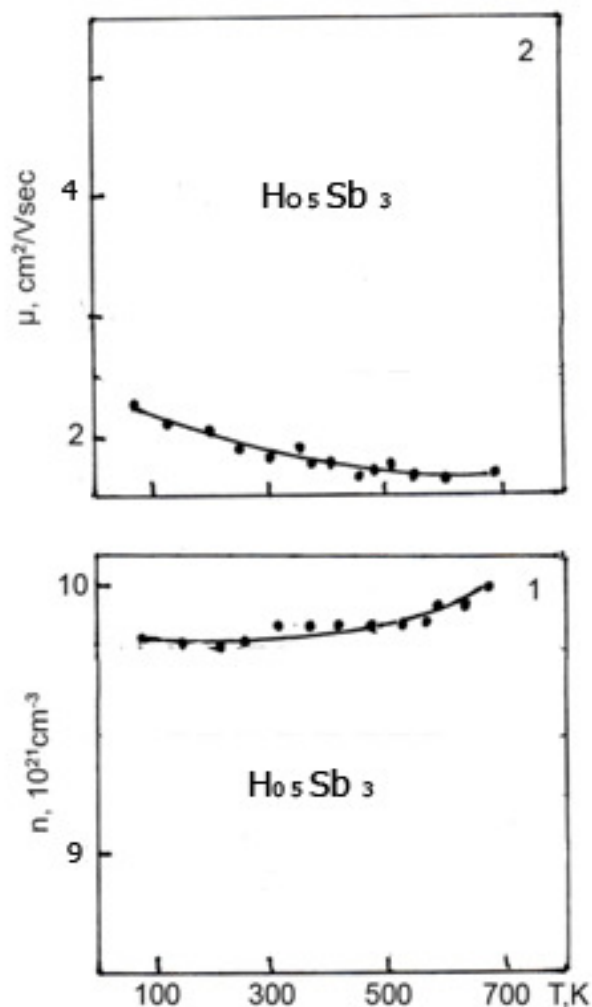


**Fig. 1.** Temperature dependence of resistivity (1), Hall constant (2) and thermo-EMF (3) of  $\text{Ho}_5\text{Sb}_3$  thin films

The magnitude of the resistivity and character of the temperature dependence is similar to the data for the SmS thin films “golden” phase [6], the same is observed in TmSb, YbSb<sub>2</sub>, SmSb, PrSb films [7,8].

As shown in Fig.1.2 and Fig. 1.3, in the whole temperature interval, the Hall constant and the thermo-EMF coefficient are negative. The absolute value of the Hall constant decreases non-linearly, while the absolute value of the thermo-EMF increases with increasing temperature.

Results of the measurements were used for evolution basic parameters – carriers’ mobility and concentration – in the one-band approximation (Fig. 2). When the temperature rises, the mobility decreases (Fig. 2<sub>2</sub>), while concentration increases (Fig. 2<sub>1</sub>).



**Fig. 2.** Temperature dependence of the electron concentration (1) and mobility (2) in Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> thin films.

The character of the temperature dependence of the electro-physical parameters and their absolute values enable us to assume that Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> is a metal.

#### 4. CONCLUSION

The technology for preparation of the Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> thin films by vacuum thermal evaporation from two independent sources of Ho and Sb on glass-ceramics, silicon monocrystal and leucosapphire substrates was developed. The X-ray microanalysis revealed that Ho<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> films contain 62.6 at % Ho and 37.4 at % Sb.

It was measured the temperature dependence of resistivity, Hall constant and thermo-EMF coefficient in the temperature interval from 100 to 700 K. On the basis of this measurements, in on-band approximation, there were assessed the basic parameters as are carriers' mobility and concentration. It was assumed that Nd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> is a metal.

### REFERENCES

1. M.N. Abdusalyamova. J. Mendeleev Chem. Soc., **26**, 673 (1981).
2. G. Vaitheeswaran, L. Petit, A. Svane, V. Kanchana, M. Rajagoplan. J. Phys.: Condens. Mat., **16**, 4429 (2004).
3. L.N. Glurjidze, T.O. Dadiani, Z.U. Jabua, E.V. Dokadze, M.S. Taktakishvili, V.V. Sanadze. Phys. Solid. State, **28**, 2860 (1986).
4. L.N. Glurjidze, M.I. Stamateli, T.S. Lochoshvili, E.V. Dokadze, Z.U. Jabua, T.O. Dadiani. Bull. Georg. Acad. Sci., **138**, 533 (1990).
5. L.N. Glurjidze, T.O. Dadiani, Z.U. Jabua, E.V. Dokadze, M.S. Taktakishvili, V.V. Sanadze. Phys. Solid State, **28**, 2860 (1986).
6. E.V. Goncharova, V.S. Oskotskij, T.L. Bzhalava, M.V. Romanova, I.A. Smirnov. Phys. Solid State, **18**, 2065 (1976).
7. L.N. Glurjidze, M.I. Stamateli, T.S. Lochoshvili, E.V. Dokadze, Z.U. Jabua, T.O. Dadiani. Bull. Georg. Acad. Sci., **138**, 533 (1990).
8. Z.U. Jabua, T.O. Dadiani, A.V. Gigineishvili, M.I. Stamateli, T.S. Lochoshvili. Georg. Eng. News, **3**, 36 (2004).

## ნანონაწილაკების მახასიათებელი თვისებების მათი ზომებზე დამოკიდებულების ფიზიკური ბუნება

### ა. გერასიმოვი

“გერასიმოვი რესერჩ ლაბორატორიზ”  
tsu\_ngmk@yahoo.com

მიღებულია 2009 წლის 21 დეკემბერს

### 1. ნანონაწილაკების განსაკუთრებული თვისება

ცნობილია, რომ მყარი სხეულის მახასიათებელი პარამეტრების მნიშვნელობები მოცემული წნევისა და ველების პირობებში მუდმივია, ხოლო მათი მცირე ნაწილების – ნანონაწილაკების პარამეტრების მნიშვნელობები დამოკიდებულია მათ ზომებზე (ნახ. 1). ეს ნანონაწილაკების ყველაზე განსაკვირვებელი თვისებაა, რომელსაც ვერ ხსნის მყარი სხეულების შესახებ არსებული ფიზიკური წარმოდგენები.

აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ ეს ფიზიკური წარმოდგენები, მიუხედავად მრავალი თეორიული გამოთვლისა, მყარ სხეულებშიც კი ვერ აღწერს ატომურ დონეზე ბევრ ექსპერიმენტულ ფაქტს, რომლებიც დაკავშირებულია ატომის გადაადგილებასთან. მაგალითად, პირველი გვარის ფაზურ გადასვლებს, დაბალტემპერატურულ სტიმულირებულ პროცესებს და სხვა.

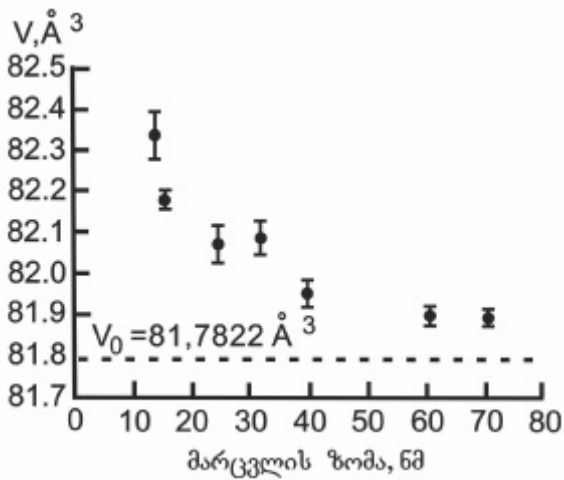
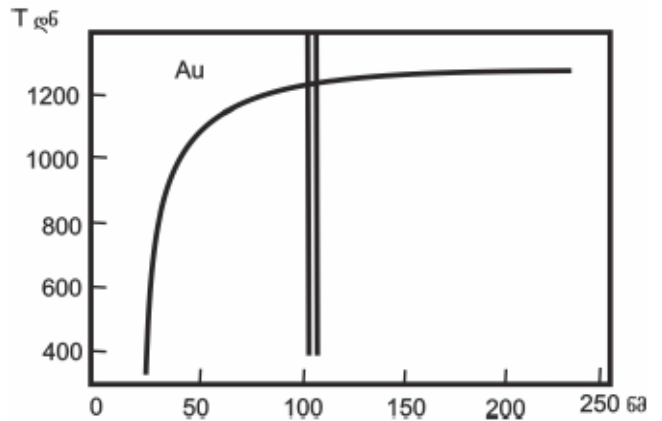
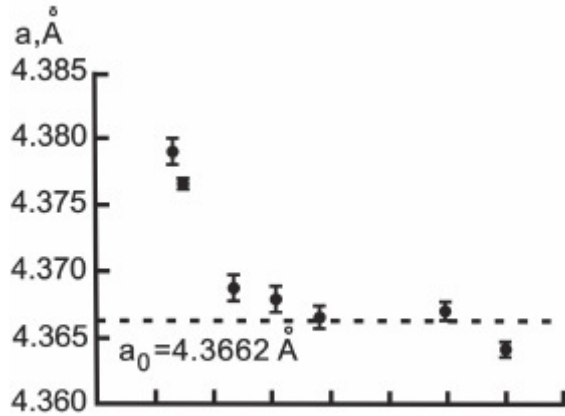
ამასთან დაკავშირებით გვინდა გავიხსენოთ ჰაკსლის ძალზე საინტერესო გამოთქმა “მათემატიკა დოლაბის ქვასავითაა, რასაც მოათავსებ მის ქვეშ, იმასვე ფქვავს; და თუ მოათავსებ ნაცარქათამას (სარეველა მცენარეს), ვერ მიიღებ ხორბლის ფქვილს; ასევე თუ შეავსებ ფორმულებით ბევრ გვერდს, ვერ მიიღებ ჭეშმარიტებას ყალბი წარმოდგენებიდან”.

ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია, დამტკიცებულია თეორიულად და ექსპერიმენტულად კონდენსირებულ გარემოში ატომის გადაადგილების ახალი წარმოდგენები, რომლის თანახმად ატომის გადაადგილება უმთავრესად განისაზღვრება მისი ქიმიური ბმების მდგომარეობით. ამ უკანასკნელის ცვლილება კი შესაძლებელია სხვადასხვა საშუალებით, ხოლო ტემპერატურა წარმოადგენს ერთ-ერთ მათგანს.

ნანონაწილაკების ფიზიკური პარამეტრების მნიშვნელობების მათ ზომებზე დამოკიდებულების ასახსნელად ჩვენ გამოვიყენებთ ზემოთ ხსენებულ ახალ წარმოდგენებს. იმისათვის, რომ ეს უფრო ადვილი გასაგები იყოს, ჩვენ ჯერ განვიხილავთ ახალი წარმოდგენების საშუალებით მყარი სხეულის მოცემული პარამეტრების ბუნებას, რომელთა უმრავლესობა ატომურ დონეზე ძველი წარმოდგენებით ვერ აღიწერება, შემდეგ კი, აქედან გამომდინარე, ავხსნით ნანონაწილაკებში მახასიათებელი პარამეტრების ცვლილებას.

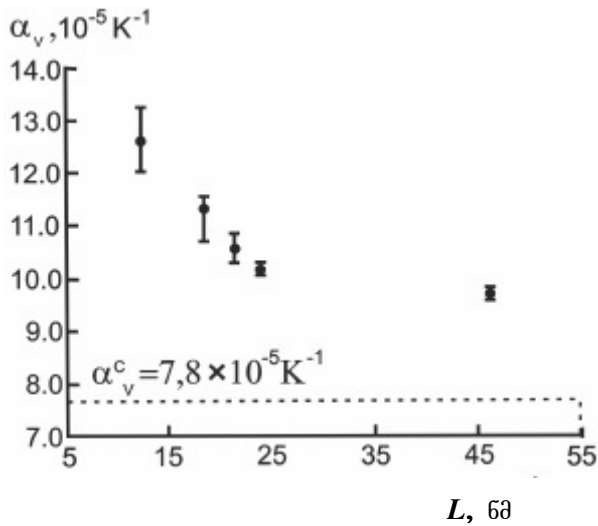
ამისათვის ჯერ განვიხილოთ მყარი სხეულის და ნანონაწილაკების ელექტრონული სტრუქტურა, შემდეგ კი ატომთა გადაადგილების ახალი მექანიზმი მყარ სხეულებში და ნანონაწილაკებში.



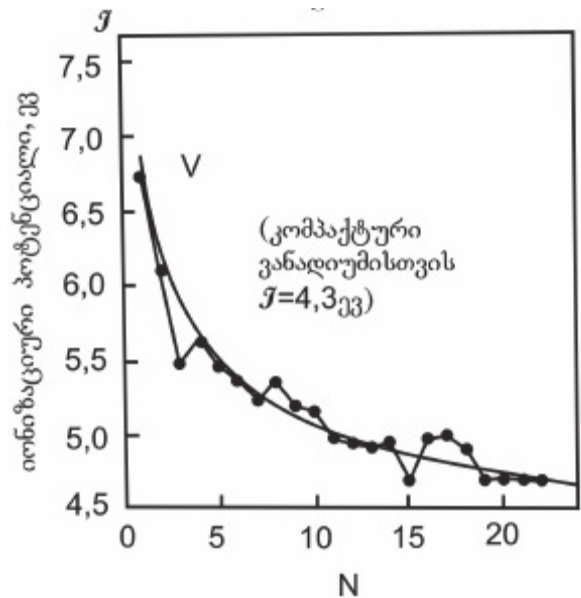


ა

ბ



გ

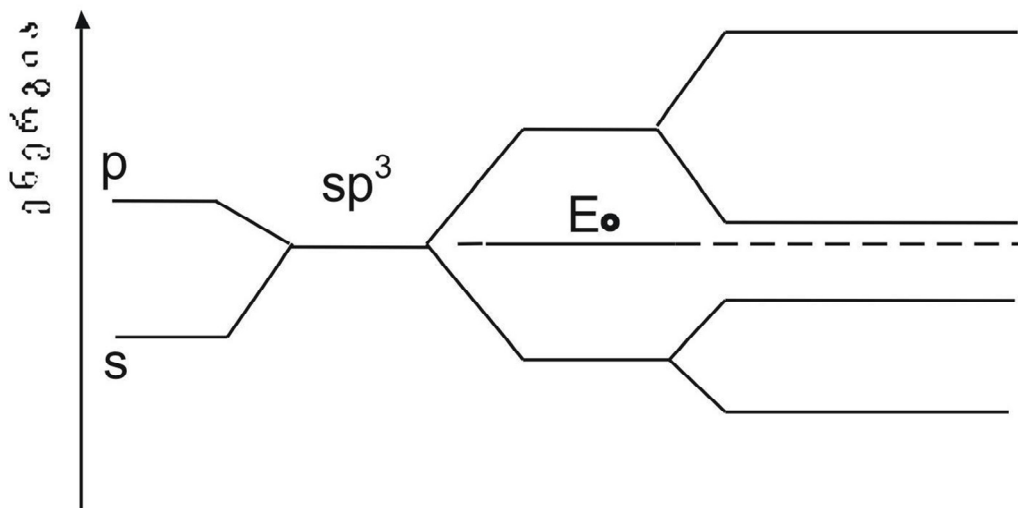


დ

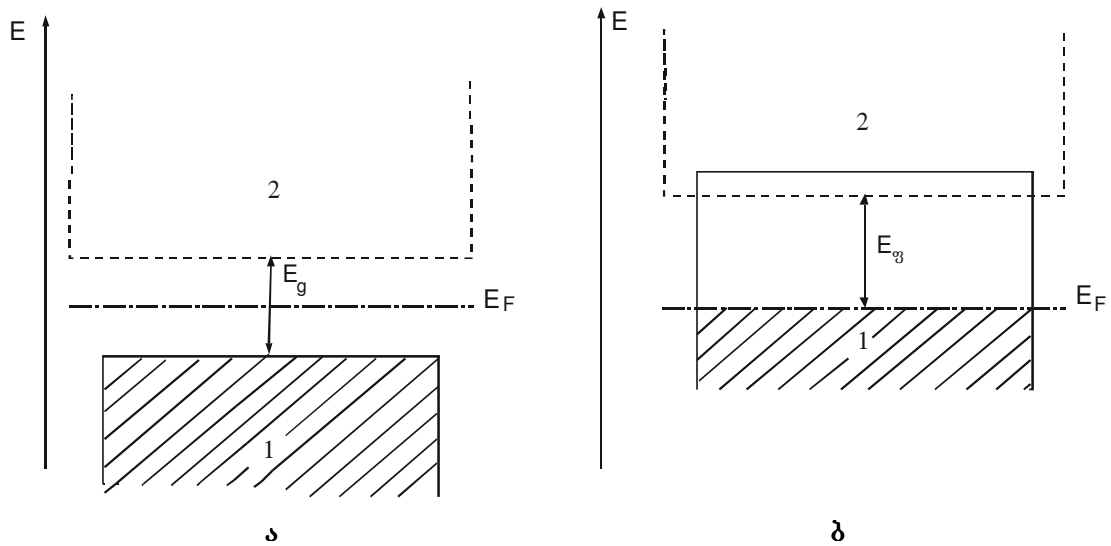
**ნახ. 1.** ფუნდამენტური პარამეტრების მნიშვნელობების დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე. ა – მესრის პარამეტრი  $a$  და ელემენტარული უჯრედის მოცულობა  $V$ ; ბ – Au-ის დნობის ტემპერატურა  $T_m$ ; გ – Se-ის თერმული მოცულობითი გაფართოების კოეფიციენტი; დ – V-ის იონიზაციის პოტენციალი  $I$ .

## 2. მყარი სხეულების ელექტრონული სტრუქტურა

მყარი სხეულის ელექტრონული სტრუქტურის დასადგენად იგი შეიძლება განვიხილოთ როგორც უამრავი ატომისგან შედგენილი დიდი მოლეკულა და მის მიმართ გამოვიყენოთ მიდგომა ატომებს შორის ქიმიური ბმის წარმოქმნის შესახებ. ასეთ მიდგომას იყენებენ კვანტურ ქიმიაში და ცდილობენ მყარი სხეულების თვისებების აღწერას მისი შემადგენელი ატომების თვისებების საფუძველზე. ატომების დაახლოების შემთხვევაში, მათი ენერგეტიკული დონეები გაიხლიჩებიან ე.წ. ზონებად, რომლებიც ანალოგიური არიან ორატომიანი მოლეკულების მდგომარეობებისა (ნახ. 2). განსხვავება მხოლოდ ისაა, რომ დონეების ერთ დამაკავშირებელ და ერთ ანტიდამაკავშირებელ მდგომარეობად გახლეჩის ნაცვლად, ატომების დონეები გაიხლიჩებიან ზონებად, რომლებიც მდებარეობენ დამაკავშირებელი და ანტიდამაკავშირებელი მდგომარეობების ზღვრულ ექსტრემალურ მნიშვნელობებს შორის. ნახევარგამტარებში და დიელექტრიკებში დამაკავშირებელი და ანტიდამაკავშირებელი ზონები ერთმანეთისგან გამოყოფილია აკრძალული ზონით, ხოლო მეტალებში ისინი გადაფარულნი არიან (ნახ. 3). მყარ სხეულებში ელექტრონული სტრუქტურის აღწერისათვის მოცემული მიდგომის საფუძველზე მიღებული შედეგებიდან გამოდის, რომ მეტალებში, ნახევარგამტარებში და დიელექტრიკებში არსებობენ დამაკავშირებელი და ანტიდამაკავშირებელი ზონები, რომლებიც, განსხვავდებიან რა თავისი სტრუქტურით (ქვეზონებით), ენერგეტიკულად სხვადასხვანაირად არიან განლაგებული ერთმანეთის მიმართ და ამიტომ ელექტრონებითაც სხვადასხვანაირად შევსებული  $T = 0\text{ K}$  ტემპერატურაზე. ამრიგად, ნივთიერების ენერგეტიკული ზონების სტრუქტურა, მათი ერთმანეთის მიმართ ენერგეტიკულ სკალაზე განლაგება და მათი შევსება ელექტრონებით მოცემულ ტემპერატურაზე განსაზღვრავს მოცემული ნივთიერების ყველა თვისებას. ამ მახასიათებლების ცვლილება რაიმე ზემოქმედების შედეგად იწვევს ნივთიერების სხვადასხვა თვისების ცვლილებას (აგრეგატული მდგომარეობა, გამტარებლობა, მექანიკური და ოპტიკური თვისებები და სხვა; მაგალითად, Sn დაბალ ტემპერატურაზე ნახევარგამტარია, ხოლო უკვე ოთახის ტემპერატურაზე – მეტალი).



**ნახ. 2.** ატომების დაახლოებისას ჰიბრიდიზებული ორბიტალების წარმოქმნა, მათი დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ ორბიტალებად გახლეჩა და მათგან დამაკავშირებელი და ანტიდამაკავშირებელი ზონების წარმოქმნა.



**ნახ. 3.** დამაკავშირებელი (1) და ანტიდამაკავშირებელი (2) ენერგეტიკული ზონები:

ა) ნახევარგამტარი ან დიელექტრიკი; ბ) მეტალი ( $E_F$  – ფერმის დონე,

$E_g$  – აკრძალული ზონა ნახევარგამტარებში,

$E_{pg}$  – ფსევდოაკრძალული ზონა მეტალებში).

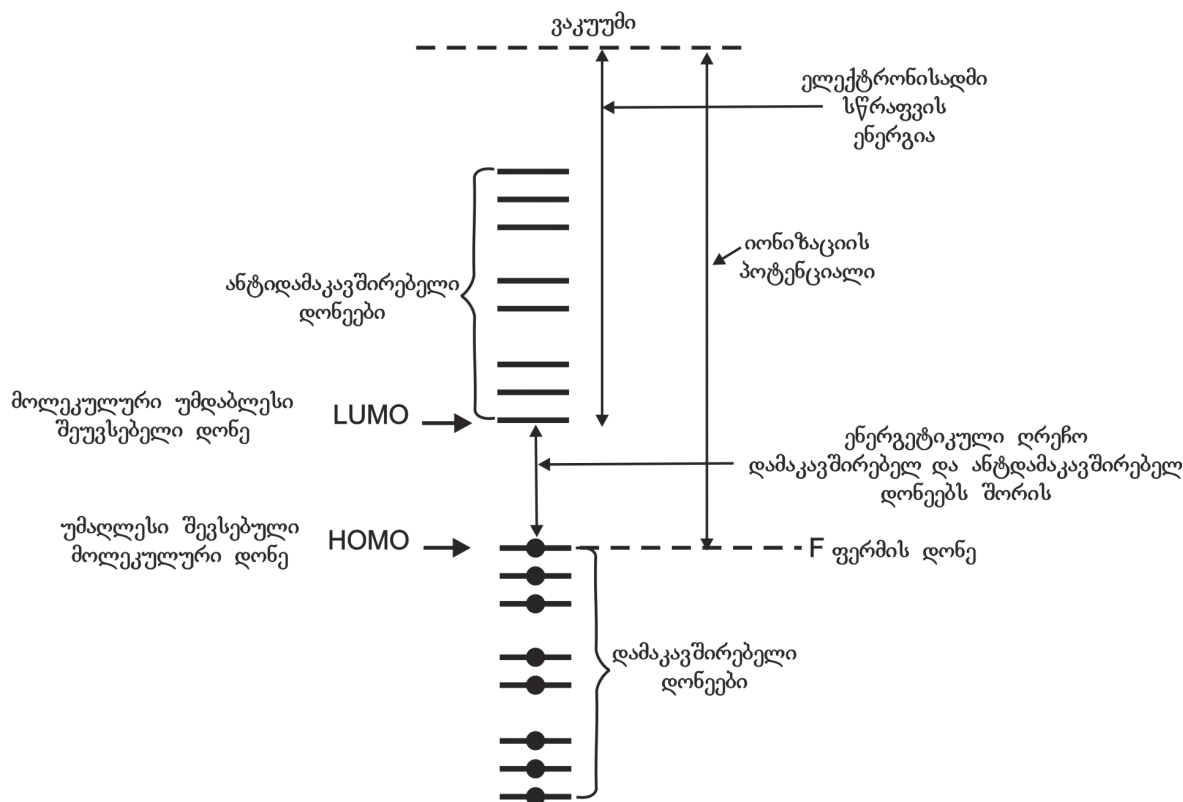
ელექტრონის გადაყვანა რაიმე საშუალებით (სინათლე, სითბო და სხვა) დამაკავშირებელი ზონიდან ანტიდამაკავშირებელ ზონაში, გარდა იმისა, რომ ზრდის გამტარებლობას, ასევე იწვევს ქიმიური ბმის ცვლილებას, რადგან გადასული ელექტრონი ხდება ანტიდამაკავშირებელი, ხოლო დამაკავშირებელ ზონაში ელექტრონების რიცხვი მცირდება – ჩნდება ხვრელი. ამიტომ, ეს წარმოქმნილი კვაზინაწილაკები წარმოადგენენ ანტიდამაკავშირებელ კვაზინაწილაკებს, რომლებიც ამცირებენ ყველა იმ ატომის ქიმიურ ბმას, რომლებთანაც ისინი მოხვდებიან თავიანთი ქაოსური მოძრაობის დროს. ალბათ უპრიანია, რომ ასეთი გრძელი დასახელება “ანტიდამაკავშირებელი კვაზინაწილაკი“, რომელსაც ჩვენ შემდეგ ხშირად გამოვიყენებთ, შევცვალოთ რაიმე მოკლე დასახელებით, კერძოდ, “აკვაზით”. აკვაზების არსებობა მოცემულ ატომთან ადვილებს მის გადაადგილებას კონდენსირებულ არეებში.

### 3. ნანონაწილაკების ელექტრონული სტრუქტურა

ნანონაწილაკების ელექტრონული სტრუქტურის აღსაწერად შექმნილია უამრავი თეორიული კვანტურ-მექანიკური მეთოდი, მაგრამ სამწუხაროდ, მათი საშუალებით გამოთვლილი მახასიათებელი პარამეტრები არ ემთხვევა ექსპერიმენტულ შედეგებს. მიუხედავად ამისა უნდა აღინიშნოს, რომ ყველა ისინი ნანონაწილაკის ენერგეტიკული აგებულებისათვის იძლევა ენერგეტიკული დონეების დისკრეტულ სპექტრს (ნახ. 4).

ენერგეტიკული სპექტრის დისკრეტულობა იწვევს იმას, რომ ალბათობა, რომ ენერგეტიკული დონე დაკავებულია ელექტრონით არის დისკრეტული, რაც ძალზე განსხვავდება ფერმის განაწილების უწყვეტი ფუნქციისაგან, რომელიც მიღებულია კომპაქტური მყარი სხეულის შემთხვევაში. ენერგეტიკული ღრეჩო ელექტრონებით დაკავებულ უმაღლეს მოლეკულურ ორბიტალსა (Higher Occupied Molecular Orbital – HOMO) და ელექტრონებით დაუკავებელ უმაღლეს მოლეკულურ ორბიტალს (Lower Unoccupied Molecular Orbital –

LUMO) შორის, რომელსაც აკრძალული ზონის აზრი აქვს, ნანონაწილაკში ატომების რაოდენობის ზრდასთან ერთად მცირდება და 100-ზე მეტი მეტალური ატომისაგან შედგენილი კლასტერებისათვის ხდება მისი გაქრობა. მაგრამ Ag<sub>55</sub> კლასტერისათვის აკრძალული ზონის სიგანე ჯერ კიდევ 0.2 eV-ია, Ag<sub>79</sub>-სთვის კი – 0.1 eV, რაც მათ ნახევარგამტარულ თვისებებზე მიუთითებს. აქვე გვინდა აღვნიშნოთ, რომ HOMO-ის ენერგეტიკულ მდგომარეობას აიგივებენ ფერმის დონესთან, ენერგეტიკული მანძილი კი ვაკუუმში HOMO-დან ელექტრონის ენერგეტიკულ დონემდე განსაზღვრავს იონიზაციის პოტენციალს, ხოლო ვაკუუმის დონიდან LUMO-ის დონემდე – ელექტრონისადმი სწრაფვის ენერგიას (ნახ. 4).



**ნახ. 4.** ნანონაწილაკის ენერგეტიკული სტრუქტურა.  
 HOMO – ელექტრონებით დაკავებული უმალეს დონე;  
 LUMO – ელექტრონებით დაუკავებელი უმდაბლესი დონე.  
 $I$  – იონიზაციის პოტენციალი;  $Q$  – ელექტრონისადმი სწრაფვა.

განხილული ლიტერატურული მასალის ანალიზი საშუალებას გვაძლევს ნანონაწილაკების ელექტრონული სტრუქტურის შესახებ გავაკეთოთ შემდეგი დასკვნა: ჯერჯერობით არ არსებობს თეორია, რომელიც დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებს შორის არსებული დიდი რაოდენობის თეორიული შრომები იძლევა განსხვავებულ შედეგებს. ჩვენი აზრით ეს გამოწვეულია იმით, რომ ჯერჯერობით ნაპოვნი არ არის ის სწორი ფიზიკურ-ქიმიური წარმოდგენები, რომლებიც ადეკვატურად შეესაბამება ნანონაწილაკების ბუნებას.

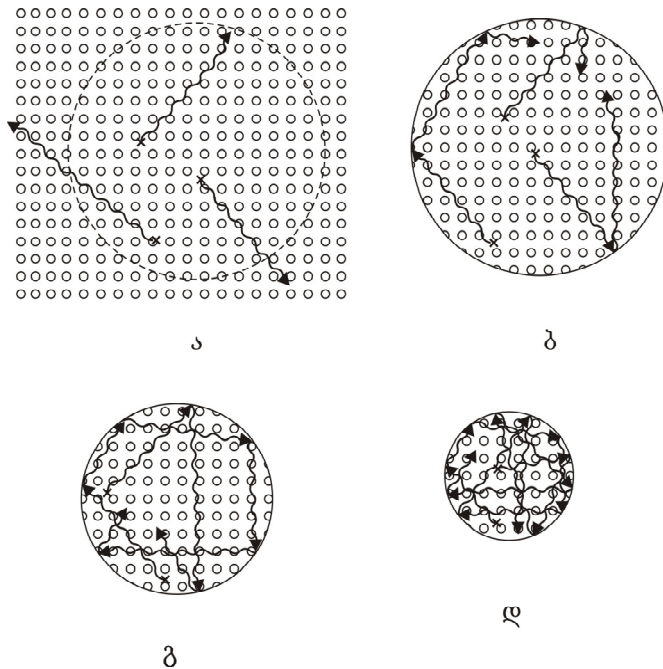
#### 4. ატომთა გადაადგილების კოტენციური მქანნიში მყარ სხეულეში და ნანონაწილაკეში

ზემოთ ნაჩვენები იყო, რომ ატომის ბმის სიძლიერე მეზობელ ატომებთან კონდენსირებულ გარემოში დამოკიდებულია მის დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ ღონეებზე მყოფი ელექტრონების თანაფარდობაზე. მაშინ შეგვიძლია ვთქვათ, რომ აკვაზები ცვლიან დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ ღონეებზე მყოფი ელექტრონების თანაფარდობას, ე.ი. პოტენციურ ენერგიას, და ასუსტებენ იმ ატომთა ქიმიურ ბმებს, რომლებთანაც აღმოჩნდებიან თავის სითბური მოძრაობის დროს, რითაც უადვილებენ მათ გადაადგილებას, ე.ი. ხელს უწყობენ მიგრაციულ პროცესს კონდენსირებულ გარემოში (დამატება 1, ნახ. 5).

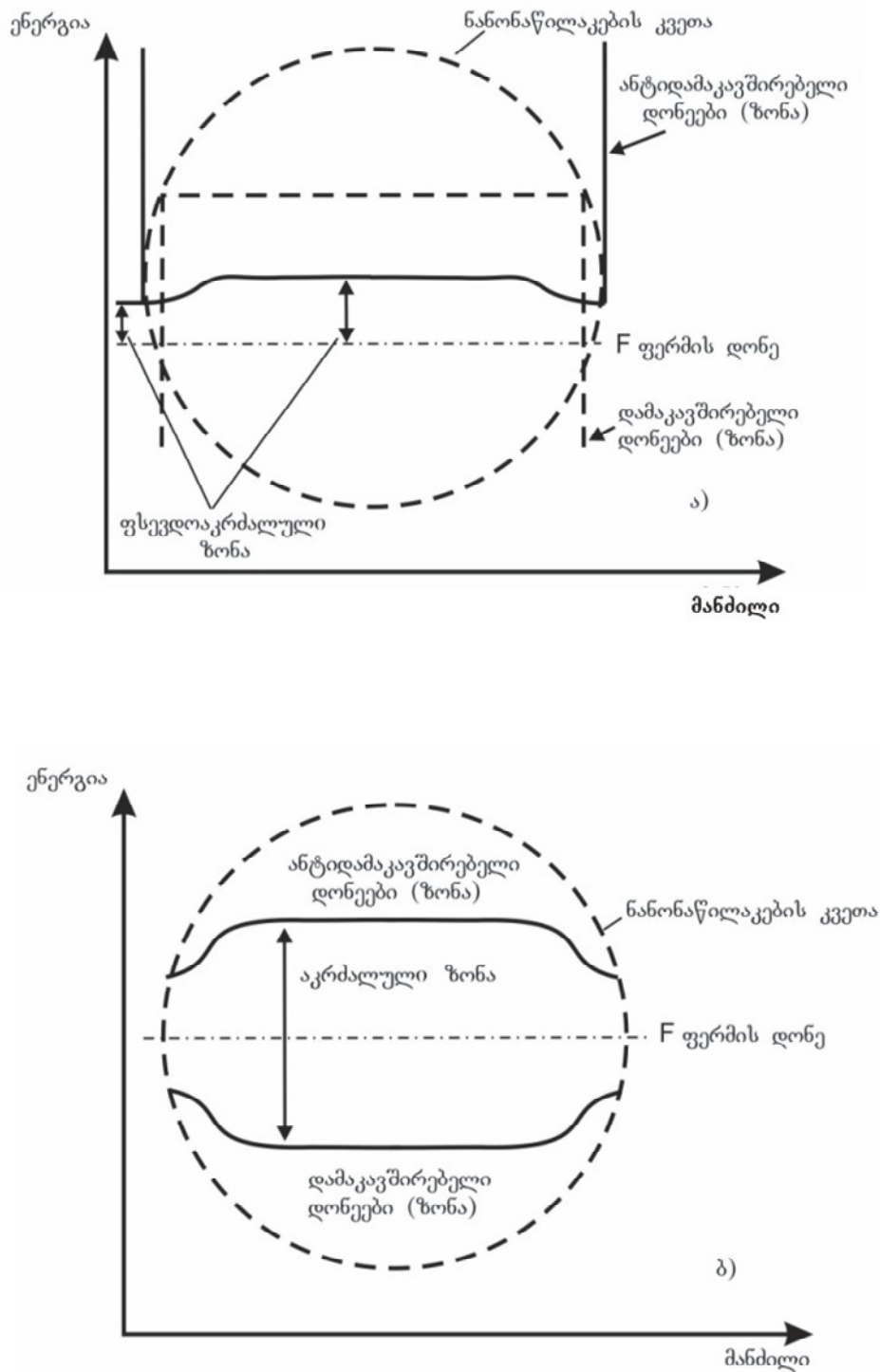
ატომის გადაადგილების ახალი მექანიზმის თანახმად, რეგულარული ატომის მიგრაციული აქტის ალბათობას ექნებ შემდეგი სახე:

$$W_{Migration} = 8\alpha^2 n_{Chance}^5 (n_i / N_a)^6 W_{ph},$$

სადაც  $n_i$  არის აკვაზების კონცენტრაცია,  $N_a$  – ნივთიერების ატომების კონცენტრაცია,  $\alpha$  – დეფექტის მიერ დარღვეული მოცულობის ფარდობა კრისტალში ერთ რეგულარულ ატომზე მოსულ მოცულობასთან,  $n_{Chance}$  – იმ ატომების რიცხვი, რომლებთანაც ატომის რხევის ერთი პერიოდის განმავლობაში მივა აკვაზი, ხოლო  $W_{ph}$  – განსაზღვრული რაოდენობისა და ენერგიის მქონე ფონონების მისვლის ალბათობა. მოტანილი ფორმულიდან ჩანს, რომ რეგულარული ატომის მიგრაცია ძლიერად არის დამოკიდებული აკვაზების კონცენტრაციაზე, რომელთა შეცვლა შეიძლება სხვადასხვა გზით და არა აქვს მნიშვნელობა, თუ რა საშუალებით არის მიღებული აკვაზები: ტემპერატურით, სინათლით, ინჟექციით და ა.შ.



**ნახ. 6.** აკვაზების ერთიდაიგივე რეალური კონცენტრაციის დროს ეფექტური კონცენტრაციის ზრდა ნანონაწილაკის ზომების შემცირებასთან ერთად: ა) კომპაქტურ მყარ სხეულში ნანონაწილაკის ზომის ტოლ არეში სამი აკვაზის ტრაექტორია: ორი მათგანი არიდან გადის; ბ) ნანონაწილაკში სამივე აკვაზის ტრაექტორია მასშია მოთავსებული და ისინი უფრო მეტ ატომებთან გაივლიან, ვიდრე კომპაქტური მყარი სხეულის შემთხვევაში; გ) და დ) ნანონაწილაკის ზომების შემცირებასთან ერთად იგივე სამი აკვაზი უფრო მეტ ატომთან აღმოჩნდება; ბ), გ) და დ) ნანონაწილაკის აკვაზები ზედაპირიდან არეკვლის გამო ზედაპირულ ფენაში მყოფ ატომებთან უფრო ხშირად აღმოჩნდებიან.



**ნახ. 7.** ნანონაწილაკებში ენერგეტიკული დონეების განლაგება ზედაპირთან და სიღრმეში. ზედაპირიდან აკვაზების არეკვლის შედეგად ზედაპირულ ატომებთან აკვაზების ყოფნის ალბათობა მეტია, რაც ა) ნახევარგამტარში მეტად ამცირებს მანძილს დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებს (ზონებს) შორის, ვიდრე სიღრმეში; ბ) მეტალებში აღნიშნული დონეები გადაფარულია და ფსევდოაკრძალული ზონა ზედაპირთან ნაკლებია, ვიდრე სიღრმეში და, შესაბამისად, კონცენტრაციაც გაცილებით მეტია.

ატომის გადაადგილების ახალი მექანიზმი სამართლიანია ნანონაწილაკებისთვისაც, მათი ელექტრონილი სტრუქტურის სპეციფიკის გათვალისწინებით. ნანონაწილაკების შემთხვევაში ანტიდამაკავშირებელ დონეზე რაიმე გზით გადაყვანილი ელექტრონი – აკვაზი იმოდრაავებს ანტიდამაკავშირებელ დონეებზე თავისუფლად, თუ ამ დონეებს შორის ენერგეტიკული მანძილი  $kT$ -ის რივისაა, რაც ხორციელდება ოთახის ტემპერატურაზე (გავიხსენოთ, რომ Ag<sub>79</sub>-ის ენერგეტიკული ღრეჩო არის 0.1 eV, ხოლო შემდეგი ალგზნებული დონე პირველი ალგზნებული დონიდან დაცილებული იქნება  $n^2$ -ჯერ ნაკლები ენერგიით). აკვაზები მოძრაობის დროს მიაღწევენ რა ნანონაწილაკის ზედაპირს, აირეკლებიან მისგან, რის გამოც ისინი ვერ გადიან ნანონაწილაკიდან, განსხვავებით კომპაქტურ სხეულში მოთავსებული იგივე მოცულობის არისაგან (ნახ. 6), ამიტომ აკვაზები ნანონაწილაკში მოთავსებულ ატომებთან უფრო ხშირად აღმოჩნდებიან, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულში, რაც ზრდის მათ ბმების შემასუსტებელ ზემოქმედებას. ეს შეიძლება გამოიხატოს ეფექტური კონცენტრაციით, რომელიც რეალურზე მეტია იმდენად, რამდენად მეტჯერაც აღმოჩნდება მოცემულ ატომთან ნანონაწილაკში აკვაზი, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულში, ატომის ერთი რხევის პერიოდის ტოლი დროის განმავლობაში. შედეგად, ზედაპირულ ფენაში მყოფი ატომები განიცდიან აკვაზის შემასუსტებელ ზემოქმედებას მეტჯერ (ნახ. 6).

აკვაზების ერთნაირი კონცენტრაციის დროს ნანონაწილაკებში მათი ზომების სიმცირის გამო აკვაზები უფრო ხშირად მიაღწევენ და აირეკლებიან ზედაპირიდან, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულებში, შედეგად მათი ქიმიური ბმები უფრო შესუსტებული იქნება, ვიდრე შიდა ნაწილში მყოფი ატომებისა. ბმების შესუსტება იწვევს აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს შემცირებას (ნახ. 7) და მოცემულ ტემპერატურაზე ელექტრონების გადასვლის ინტენსივობის გაზრდას, რაც განაპირობებს აკვაზების ჭარბ კონცენტრაციას ნანონაწილაკის ზედაპირულ ფენაში და აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს მნიშვნელობის შემდგომ შემცირებას. მიიღება ერთი ნივთიერების საინტერესო ენერგეტიკული სტრუქტურა, რომელსაც აქვს აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს სხვადასხვა მნიშვნელობა, ზედაპირთან უფრო მცირე, ვიდრე შუაგულში (ნახ. 7). ნანონაწილაკის ასეთი ელექტრონული სტრუქტურა განაპირობებს ზედაპირულ ფენაში აკვაზების სიჭარბეს და ამ ფენის მეტ სირბილეს შიდა არესთან შედარებით. აქედან გამომდინარე, ზედაპირულ ფენაში ატომების გადაადგილება უფრო ადვილია, ვიდრე ნანონაწილაკის შიდა არეში. ამკარაა, რომ ნანონაწილაკების ზომების შემცირებასთან ერთად ეფექტური კონცენტრაცია მატულობს და ატომის გადაადგილების აღმწერ ფორმულაში რეალური კონცენტრაციის ნაცვლად აღებული უნდა იყოს ეფექტური კონცენტრაცია, რომელიც ყოველი კონკრეტული ნანონაწილაკის ზომის და მოცემული პროცესის შემთხვევაში უნდა იქნას გამოთვლილი.

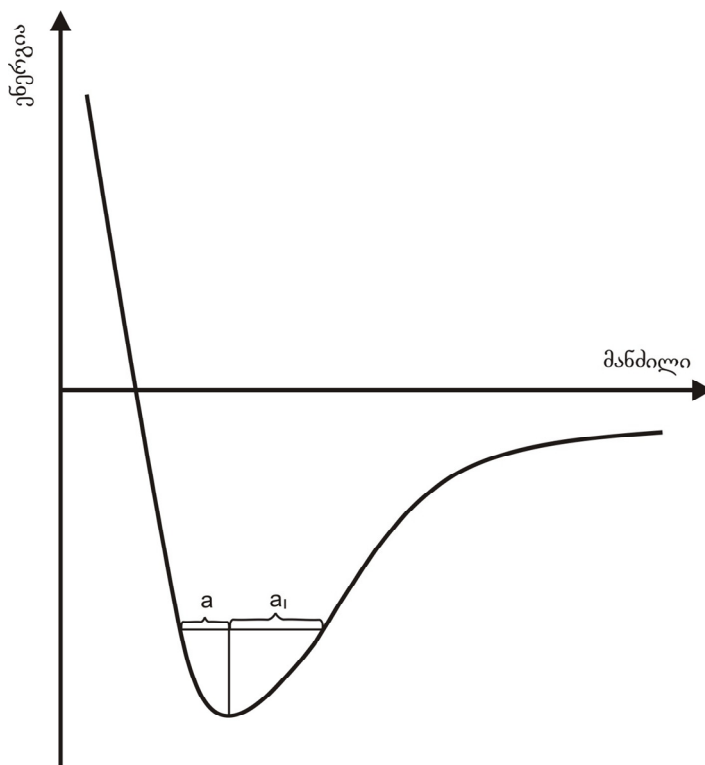
## 5. მესრის პარამეტრის და ღებანის ტემპერატურის ცვლილება ნანონაწილაკების ზომების მიხედვით

### 5.1. მესრის პარამეტრის ცვლილება სინათლისზეგავლენით მყარ სხეულებში

ცნობილია, რომ მყარი სხეულის ტემპერატურის მომატებით ხდება მისი გაფართოება, რაც გამოწვეულია მესრის პარამეტრის გაზრდით. ტრადიციული წარმოდგენების თანახმად, მესრის პარამეტრი იზრდება ატომების რხევის ანჰარმონიული შემადგენლის ხარჯზე, რომლის მიხედვით რხევის დროს წონასწორობის მდგომარეობიდან გადახრა ატომების დაშორებისას მეტია, ვიდრე მათი დაახლოებისას (ნახ. 8).

ახალი წარმოდგენების თანახმად, მესრის პარამეტრის გაზრდა განპირობებულია ატომების გადაადგილებით მათი პირვანდელი წონასწორობული მდგომარეობიდან ქიმიური ბმების შესუსტების გამო. ატომების გადაადგილება კი გამოწვეულია ტემპერატურით წარმოქმნილი აკვაზების მიერ

ქიმიური ბმების შესუსტებით, რადგან ცნობილია, რომ ქიმიური ბმის შესუსტება ავტომატურად ნიშნავს ატომთაშორისი მანძილის ზრდას. გამოთქმული დებულების თანახმად, იგივე უნდა მოხდეს დაბალ ტემპერატურაზეც ათერმული ზემოქმედების შედეგად აკვაზების სათანადო კონცენტრაციის წარმოქმნით. ჩვენ შევისწავლეთ სინათლის მოქმედება მესრის პარამეტრზე Si-ის კრისტალში (იხ. დამატება 2).



**ნახ. 8.** ორ ატომს შორის ურთიერთქმედების ენერგიის დამოკიდებულება მათ შორის მანძილზე. რხევის დროს ატომის ნორმალური მდებარეობიდან გადახრის მანძილი  $a < a_1$ .

მესრის პარამეტრის ფარდობითი ცვლილებისათვის მიღებული იყო გამოსახულება

$$\Delta d / d \sim \sqrt{n_{\text{aquasi}} / N_a} \sqrt{m^* / M_a},$$

სადაც  $d$  არის მესრის პარამეტრის მნიშვნელობა სიბნელეში,  $\Delta d$  – მესრის პარამეტრის ცვლილება განათების შედეგად,  $n_{\text{aquasi}}$  – სინათლით წარმოქმნილი აკვაზების კონცენტრაცია,  $m^*$  – ელექტრონის და ხვრელის გასაშუალოებული ეფექტური მასა,  $M_a$  – Si-ის ატომის მასა. თეორიული გამოთვლის შედეგები დამაკმაყოფილებლად დაემთხვა ექსპერიმენტულს. მოყვანილი ფორმულიდან ჩანს, რომ ერთადერთი ცვლადი არის  $n_{\text{aquasi}}$ , ხოლო დანარჩენი პარამეტრები მუდმივი სიდიდეებია და, ამდენად, სხეულის გაფართოება დამოკიდებულია მხოლოდ აკვაზების კონცენტრაციაზე, მიუხედავად იმისა, თუ რა გზით არიან ისინი წარმოქმნილი.

ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ანჰარმონიული მიახლოების გამოყენების გარეშე შეიძლება აიხსნას სხეულის გაფართოება სხვადასხვა ზემოქმედების შედეგად. სინათლით ზემოქმედების შემთხვევაში მის მიერ წარმოქმნილი აკვაზები ასუსტებენ ქიმიურ ბმებს, რის გამოც მანძილი ატომებს შორის იზრდება. თერმიული ზემოქმედების დროს იგივე ხდება ტემპერატურით წარმოქმნილი აკვაზებით.



### 5.2. ნანონაწილაკებში მესრის პარამეტრის ცვლილების ფიზიკური ბუნება

დადგენილია, რომ მოცემულ ტემპერატურაზე ნაწილაკების ზომების შემცირებასთან ერთად იზრდება მესრის პარამეტრი და ეს ზრდა სუპერწრფივად არის დამოკიდებული ნანონაწილაკის ზომის შემცირებაზე (ნახ. 1ა). ამ დამოკიდებულების ახსნა ადვილია, თუ გამოვიყენებთ ზემოთ მოყვანილ მოსაზრებებს აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის შესახებ.

მოცემულ ტემპერატურაზე ნანონაწილაკებში ეფექტური კონცენტრაცია უფრო მეტად ასუსტებს ქიმიურ ბმებს, ვიდრე რეალური კონცენტრაცია იგივე მოცულობის კომპაქტურ მყარ სხეულში. აკვაზების კონცენტრაციის მატება, როგორც ზემოთ იყო ნაჩვენები, სინათლით ზემოქმედების შემთხვევაში იწვევს ატომებს შორის მანძილის ზრდას, ე.ი. მესრის პარამეტრის ზრდას, რაც დაიშორება ექსპერიმენტზე ნანონაწილაკების შემთხვევაში. მესრის პარამეტრის ზრდის სუპერწრფივი დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომების შემცირებასთან ერთად აიხსნება იმით, რომ აკვაზების ეფექტური კონცენტრაცია იწვევს აკრძალული ენერგიების ღრეჩოს სიდიდის შემცირებას, ეს კი ექსპონენციალურად ზრდის რეალურ წონასწორულ კონცენტრაციას, რომელიც განსაზღვრული ეფექტურობით ამცირებს ქიმიური ბმების ძალას. შედეგად იზრდება მესრის პარამეტრი და, შესაბამისად, ელემენტარული უჯრედის მოცულობა.

აქვე გვინდა აღვნიშნოთ, რომ ზოგიერთი ნივთიერების ნანონაწილაკებში მესრის პარამეტრის მნიშვნელობა სხვადასხვა კრისტალოგრაფიული მიმართულებით განსხვავებული სიდიდებით მატულობს. ეს გამოწვეულია სათანადო კრისტალოგრაფიული მიმართულებით ანტიდამაკავშირებელი დონეების განსხვავებული განლაგებით ენერგეტიკულ სკალაზე. იმ მიმართულებებით, რომელთა გასწვრივაც ანტიდამაკავშირებელი დონეები უფრო ახლოს არიან დამაკავშირებელ დონეებთან, თავს იყრიან აკვაზები და მათი მოქმედებაც მეტია, რაც იწვევს ატომთა შორის მანძილის ცვლილების ანიზოტროპიას.

### 5.3. ნანონაწილაკებში დებაის ტემპერატურის ცვლილება

ნანონაწილაკებში მათი ზომების შემცირებასთან ერთად მცირდება დებაის ტემპერატურა (იხ. ცხრილები 1 და 2).

ამის ახსნა ადვილია ნანონაწილაკებში აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის გათვალისწინებით. მართლაც, როგორც ზემოთ იყო ნაჩვენები, ეფექტური კონცენტრაცია ამცირებს ატომებს შორის ქიმიური ბმების ძალას, ე.ი. კვაზიდრეკადი ძალის  $\beta$  კოეფიციენტის მნიშვნელობას. ცნობილია თერმული გაფართოების  $\alpha$  კოეფიციენტის დამოკიდებულება კვაზიდრეკადი ძალის კოეფიციენტზე  $\alpha \sim 1/\beta a^2$ , სადაც  $a$  არის მესრის პარამეტრი, რომლის ცვლილებაც განათებით ექსპერიმენტზე იზომება. ამავე დროს, ცნობილია დებაის  $\Theta$  ტემპერატურის დამოკიდებულება  $\beta$  კოეფიციენტზე,  $\Theta \sim \beta^2$ . აქედან გამომდინარე, მესრის პარამეტრის ფარდობითი ცვლილება შეიძლება მიახლოებით გამოისახოს დებაის ფარდობითი ტემპერატურის ცვლილებით  $\Delta a/a_0 \approx 2\Delta\Theta/\Theta_0$ ,  $\Delta a = a - a_0$  და  $\Delta\Theta = \Theta - \Theta_0$ , სადაც  $a_0$  და  $\Theta_0$ , შესაბამისად, წარმოადგენენ მესრის პარამეტრის და დებაის ტემპერატურის საწყის მნიშვნელობებს, ხოლო  $a$  და  $\Theta$  მათი მნიშვნელობებია რაიმე ზემოქმედების (ტემპერატურა, სინათლე, წნევა და სხვა) შემდეგ. თუ რაიმე გზით, მაგალითად, სინათლის საშუალებით, გავზრდით აკვაზების კონცენტრაციას, შედეგად გაიზრდება ატომებს შორის მანძილი, ანუ მესრის პარამეტრის მნიშვნელობა, ისევე, როგორც თერმულად წარმოქმნილი აკვაზების გავლენის შედეგად. ამრიგად, ზოგად შემთხვევაში თერმული გაფართოების კოეფიციენტის ნაცვლად უნდა ვიგულისხმობთ აკვაზების ზემოქმედების შედეგად მიღებული გაფართოების კოეფიციენტი. აკვაზების წარმოქმნის საშუალებად სინათლის გამოყენების შემთხვევაში  $a_0$  და  $\Theta_0$  არიან ამ სიდიდეებიც მნიშვნელობები სიბნელეში, ხოლო  $a$  და  $\Theta$  – განათების შემთხვევაში. სინათლის ზემოქმედებით მესრის პარამეტრის ცვლილების დასადგენი ცდით დებაის ტემპერატურის შემცირება დაახლოებით 50 K აღმოჩნდა.

**ცხრილი 1.**

მეტალი	ნაწილაკის ზომა, nm	$\Theta_{D_p} / \Theta_{D_0}$
Ag	20	0.75
Ag	20	0.75 – 0.83
Al	15 – 20	0.50 – 0.67
In	2.2	0.80
Pb	2.2	0.87
Pb	3.7	0.90
Pb	6.0	0.92
V	3.8	0.83
V	6.5	0.86
Pd	3.0	0.64 – 0.83
Pd	6.6	0.67 – 0.89

**ცხრილი 2.**

Ag-ის ნაწილაკის ზომა, nm	დებაის ტემპერატურა, K
13 ± 2	118.8
19 ± 1	122.1
21 ± 2	130.0
24 ± 2	133.1
46 ± 4	134.0
კომპაქტური კრისტალი	135.9

ამრიგად, ანალოგიურად სინათლით წარმოქმნილი აკვაზებისა, ნანონაწილაკებში არსებული აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის ზრდა (რაც მათი ზომების შემცირების დროს ხდება) ამცირებს დებაის ტემპერატურას.

## 6. ნანონაწილაკების ფაზური მდგომარეობისა და დნობის ტემპერატურის დამოკიდებულება მათ ზომებზე

### 6.1. დნობის ფიზიკური მექანიზმი მყარ სხეულებში

როგორც ცნობილია, ნივთიერების აგრეგატული მდგომარეობის ცვლილებას სითბოს გადაცემის ან წართმევის შედეგად ეწოდება I გვარის ფაზური გადასვლა (დნობა, გამყარება, დუღილი, კონდენსაცია, სუბლიმაცია, იონების ემისია). მიუხედავად იმისა, რომ ეს მოვლენები კარგად არის შესწავლილი, არ არსებობს მათი მექანიზმი ატომურ დონეზე, ამის დასამტკიცებლად მოვიყვანთ ცნობილი მეცნიერის დ. გუდსტაინის აზრს: “დნობა და დუღილი – ერთი შეხედვით ადვილად გასაგები მოვლენები, ჩიხში აქცევენ მეცნიერებს, რადგან დღემდე არ არსებობს მათი დამაკმაყოფილებელი ახსნა მიკროსკოპულ დონეზე”.

ატომის გადაადგილების ახალი მექანიზმის მიხედვით, მყარი სხეულის დნობის დასაწყებად საჭიროა რაიმე გზით (სითბო, სინათლე, წნევა და ა.შ.) მიღებულ იყოს აკვაზების კრიტიკული კონცენტრაცია:  $n_{cr} = N_a \sqrt{m^* / M_a}$ , სადაც  $m^*$  ელექტრონებისა და ხვრელების

გასაშუალოებული გამტარებლობის ეფექტური მასაა,  $M$  – მესრის ატომთა მასა, ხოლო  $N_a$  – ატომების კონცენტრაცია (იხ. დამატება 3, ნახ. 9).

## 6.2. ნანონაწილაკის ფაზური მდგომარეობა

ნანონაწილაკის ზედაპირიდან აკვაზების არეკვლის გამო ზედაპირულ ფენაში მყოფი ატომები განიცდიან ატომის ერთი რხევის პერიოდის განმავლობაში აკვაზის შემასუსტებელ ზემოქმედებას გაცილებით მეტჯერ, ვიდრე შიდა არის ატომები (ნახ. 6).

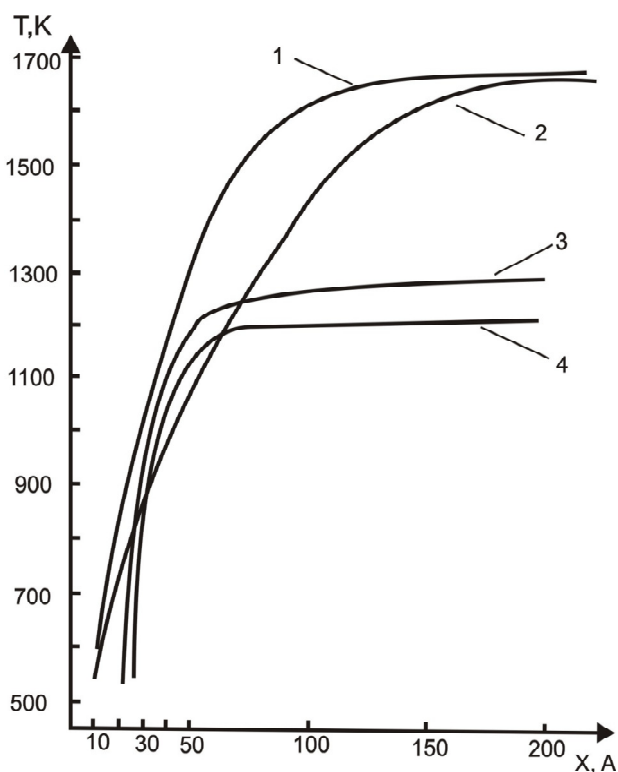
აკვაზების ერთნაირი კონცენტრაციის დროს ნანონაწილაკებში, მათი ზომების სიმცირის გამო, აკვაზები უფრო ხშირად მიაღწევენ და აირეკლებიან ზედაპირიდან, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულებში (ნახ. ნგ, დ), შედეგად მათი ქიმიური ბმები უფრო შესუსტებული იქნება, ვიდრე შიდა ნაწილში მყოფი ატომებისა. ბმების შესუსტება იწვევს აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს მნიშვნელობის შემცირებას (ნახ. 7) და მოცემულ ტემპერატურაზე ელექტრონების გადასვლის ინტენსივობის გაზრდას, რაც განაპირობებს აკვაზების ჭარბ კონცენტრაციას ნანონაწილაკის ზედაპირულ ფენაში და აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს შემდგომ შემცირებას. მიიღება, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ერთი ნივთიერების საინტერესო ენერგეტიკული სტრუქტურა აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს სხვადასხვა მნიშვნელობით, ზედაპირთან უფრო მცირე, ვიდრე შუაგულში (ნახ. 7). ნანონაწილაკის ასეთი ელექტრონული სტრუქტურა განაპირობებს ზედაპირულ ფენაში აკვაზების სიჭარბეს და ამ ფენის მეტ სირბილეს შიდა არესთან შედარებით. აქედან გამომდინარე, ზედაპირულ ფენაში ატომების გადაადგილება უფრო ადვილია, ვიდრე ნანონაწილაკის შიდა არეში. ტემპერატურის მომატებით განსაზღვრულ სიდიდემდე, სხვადასხვა ნივთიერებებისათვის შეიძლება მიღწეულ იყოს ნანონაწილაკის ისეთი ფაზური მდგომარეობა, როდესაც მისი ზედაპირული ფენა გამდნარია, შიდა ნაწილი კი – მყარი.

## 6.3. დნობის მექანიზმი ნანონაწილაკებში

ნახ. 1ბ-ზე მოყვანილია ნანონაწილაკების დნობის ტემპერატურის დამოკიდებულება მათ ზომებზე. ამ საინტერესო ფენომენის ასახსნელად გავიხსენოთ ზემოთ ჩატარებული მსჯელობა იმის შესახებ, რომ ნანონაწილაკებში აკვაზების მიერ ქიმიური ბმების შესუსტება ხდება უფრო მეტად, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულებში, რაც რაოდენობრივად ეფექტური კონცენტრაციის ცნების შემოყვანით არის გათვალისწინებული. იქვე აღნიშნული იყო, რომ ნანონაწილაკის ზომის შემცირებასთან ერთად იზრდება ეფექტური კონცენტრაცია და რომ ზედაპირული ფენის ატომებთან აკვაზების ყოფნის ალბათობა ზედაპირიდან არეკვლის გამო მეტია, ვიდრე ნანონაწილაკის შუა არეში მდებარე ატომებთან, რაც იწვევს ზედაპირული ფენის მეტად დარბილებას. დამატება 3-ში მოყვანილი მასალიდან ცნობილია, რომ მყარი სხეულის დნობა იწყება აკვაზების კრიტიკული კონცენტრაციის მიღწევის შემდეგ, ხოლო კონცენტრაცია კრიტიკულია მაშინ, როცა ატომის ერთი რხევის დროის განმავლობაში ყველა ატომთან ასრუებს მისვლას აკვაზი. ეფექტური კონცენტრაცია კრიტიკულის მნიშვნელობას აღწევს მით უფრო დაბალი რეალური კონცენტრაციის დროს, რაც ნაკლებია ნანონაწილაკის ზომა. დაბალი რეალური კონცენტრაცია კი დნობის ტემპერატურაზე უფრო დაბალ ტემპერატურებზე მიიღწევა. აქედან გამომდინარე, რაც უფრო მცირე ზომისაა ნანონაწილაკი, მით უფრო დაბალ ტემპერატურაზე იწყება მისი დნობა, ხოლო, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, ნანონაწილაკის ზედაპირული ფენიდან აკვაზების არეკვლის გამო ამ ფენის დნობა იწყება უფრო ადრე. ამიტომაც განსაზღვრულ ტემპერატურაზე მიიღება ნანონაწილაკის ისეთი მდგომარეობა, როცა მისი ზედაპირი გამდნარია, ხოლო შიდა ნაწილი – მყარი.

ზემოთ მოყვანილი მოსაზრებების საფუძველზე მოვახდინოთ ნანონაწილაკების დნობის ტემპერატურის მათ ზომებზე დამოკიდებულების რაოდენობრივი შეფასება. დნობის დაწყების აუცილებელ პირობას წარმოადგენს აკვაზების ისეთი კრიტიკული კონცენტრაციის არსებობა,

რომ ატომის ერთი რხევის განმავლობაში ყველა ატომთან მივიღეს ელექტრონი და წაიღოს ატომისაგან რხევის ის დამატებითი ენერგია, რომელიც მან მიიღო გარედან სითბოს სახით. თუ ნანონაწილაკის ზომა (უმარტივეს შემთხვევაში დიამეტრი) იმ მანძილზე ნაკლებია, რომელსაც რხევის პერიოდის განმავლობაში გაივლის აკვაზი, მაშინ ნანონაწილაკის ზედაპირიდან არეკვლის გამო იგი უფრო ხშირად მივა (არა მარტო ზედაპირულ) ატომებთან, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულში (ნახ. 6), რაც ზრდის, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, მის მიერ ქიმიური ბმების შესუსტების ეფექტურობას და უფრო ადვილად მიიღწევა კრიტიკული კონცენტრაცია (დამატება 4, ნახ. 10).



**ნახ. 11.** ნანონაწილაკის დნობის ტემპერატურის დამოკიდებულება მის ზომებზე.  
 1 – Si-ის მთლიანი ნანონაწილაკი; 2 – Si-ის ნანონაწილაკის ზედაპირული ფენა;  
 3 – Au-ისთვის ექსპერიმენტული შედეგები; 4 – Au-ისთვის თეორიული შედეგები.

ნახ. 11-ზე მოყვანილია აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის გამოყენებით გამოთვლილი დნობის ტემპერატურის ნანონაწილაკის ზომებზე დამოკიდებულების მრუდი, რომელიც საკმაოდ კარგად ემთხვევა ექსპერიმენტზე დამზერილ შედეგს.

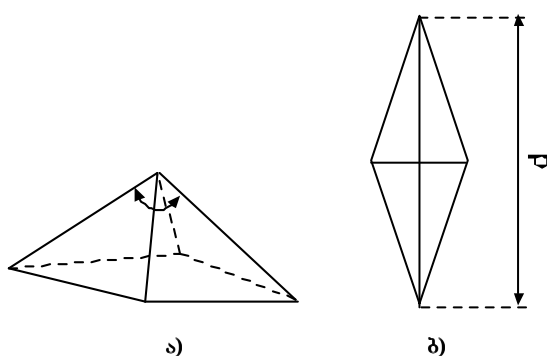
ამრიგად, ცალსახად ნაჩვენებია, რომ ქიმიური ბმების შესუსტებაზე აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის გავლენის გათვალისწინება ნანონივთიერების შემადგენელი ნაწილაკების ზომების შემცირებისას კარგად აღწერს დნობის ტემპერატურის რაოდენობრივ დამოკიდებულებას ნანონაწილაკის ზომებზე.

## 7. ნანოზასაღების მექანიკური თვისებების დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე

### 7.1. მყარი სხეულის მიკროსისაღის დახასიათება

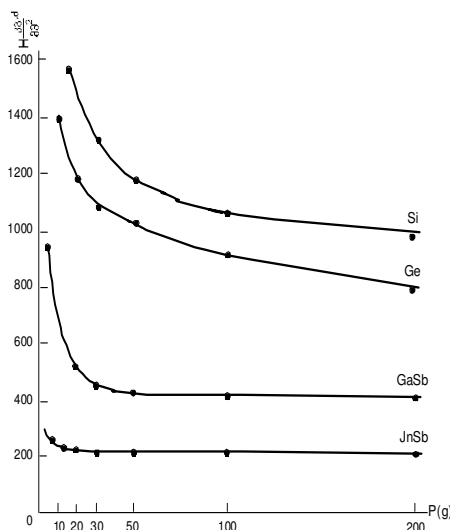
მყარი სხეულების მექანიკური თვისებების შეფასებისათვის ერთერთი ყველაზე გავრცელებული და საკმაოდ მგრძობიარე მეთოდია სისაღის გაზომვა. სისაღის გაზომვას მცირე სიდიდის დატვირთვების გამოყენებით უწოდებენ მიკროსისაღის მეთოდს. აღნიშნულ

მეთოდში ინდენტორი, რომელიც, ჩვეულებრივ, გარკვეული ფორმის ალმასისაგან არის დამზადებული (ნახ. 12ა), განსაზღვრული დატვირთვის ზემოქმედების შედეგად ინერგება გამოსაკვლევ კრისტალში. ჩანერგვის პროცესი მიმდინარეობს მანამ, სანამ გარე ძალა არ გაწონასწორდება შინაგანი ძალებით, რომლებიც ამ დროს კრისტალში წარმოიქმნება. წარმოქმნილი დეფორმაციის შედეგად, ინდენტორის აწევის შემდეგ ნიმუშზე რჩება ანაბეჭდი (ნახ. 12ბ). რაც მეტია ანაბეჭდის ზომა მოცემულ დატვირთვაზე, მით ნაკლებია მიკროსისალე. მოცემულ დატვირთვაზე ანაბეჭდის ზომების მიხედვით, სტანდარტული ფორმულით  $H = p/d^2$  განსაზღვრავენ სისალის სიდიდეს, რომელსაც აქვს განზომილება კგ / მმ<sup>2</sup>, სადაც  $p$  არის დატვირთვა გამოსახული კგ ერთეულებით, ხოლო  $d$  – დიდი დიაგონალის სიგრძე მმ-ებში. მიკროსისალის ზუსტი მნიშვნელობების მისაღებად საჭიროა გამოყენებულ იქნას შედეგების დამუშავების სტატისტიკური მეთოდი, ამიტომ საშუალოს გამოსათვლელად საჭირო ანაბეჭდების რიცხვი შეადგენს რამდენიმე ათეულს.

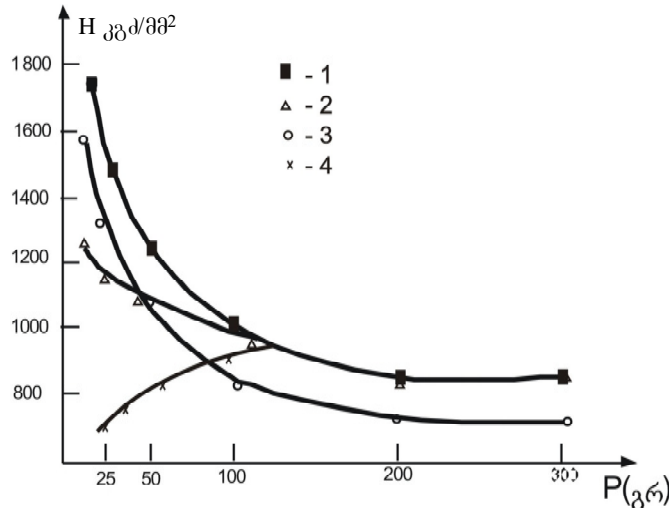


**ნახ. 12.** ა) კნუპის პირამიდა; ბ) კნუპის პირამიდის ანაბეჭდის ფორმა ( $d$  – ანაბეჭდის დიდი დიაგონალი).

აღსანიშნავია, რომ მოცემული ნივთიერებისათვის მიკროსისალე არ წარმოადგენს ფიზიკურ მუდმივას, რადგან მისი მნიშვნელობა დამოკიდებულია გაზომვის მეთოდზე. ზოგადად, იგი წარმოადგენს ინტეგრალურ მახასიათებელ სიდიდეს, რომელიც განისაზღვრება საკვლევი ნივთიერების მექანიკური მახასიათებლებით, როგორცაა პლასტიკურობა, დრეკადობა, სიმტკიცე და ა.შ.



**ნახ. 13.** Si-ის, Ge-ის, GaSb-ის და InSb-ის მიკროსისალის მნიშვნელობების დამოკიდებულება ინდენტორზე მოდებულ დატვირთვაზე. გაზრდილ დატვირთვებზე ინდენტორის ჩანერგვა კრისტალში უფრო ღრმაა, საიდანაც ჩანს, რომ სიღრმეში სისალე ნაკლებია, ვიდრე ზედაპირულ არეში.



**ნახ. 14.** Si-ის მიკროსისალის დამოკიდებულება ინდენტორზე მოდებული დატვირთვის სიდიდეზე: 1 – სიბნელეში; 2 – ლაზერით განათებისას ( $h\nu \geq E_g$ ) აკვაზების კონცენტრაცია მხოლოდ ზედაპირულ ფენაშია; 3 – დიდი ინტენსივობის ლაზერით განათებისას, ე.ი. აკვაზების დიდი კონცენტრაციის დროს ზედაპირზე სისალის მნიშვნელობა ნაკლებია, ვიდრე მოცულობაში; 4 – Si-ის ფილტრში გასული თეთრი სინათლით განათებისას ( $h\nu < E_g$ ) აკვაზები წარმოიქმნება მთელ მოცულობაში.

მიკროსისალეს მაქსიმალური მნიშვნელობა გააჩნია (ნახ. 13) ინდენტორების (ჩანერგვის) საწყის ეტაპზე (ე.ი. ჩანერგვის მცირე სიღრმეების შემთხვევაში). ჩანერგვის სიღრმის ზრდასთან ერთად (ანუ ანაბეჭდის ზომების ზრდასთან ერთად) სისალე თანდათანობით მცირდება.

აღმოჩნდა, რომ მიკროსისალე მცირდება სხეულის გათბობით ან განათებით, რასაც ეწოდება შესაბამისად თერმომექანიკური და ფოტომექანიკური ეფექტები.

აკვაზების არსებობის და მათ მიერ ქიმიური ბმის შესუსტების პირდაპირ ექსპერიმენტულ დასაბუთებას იძლევა ფოტომექანიკური ეფექტი (ნახ. 14).

აქვე წინასწარ აღვნიშნავთ, რომ სინათლის ზემოქმედების ან ტემპერატურის გავლენის შედეგად სისალის ცვლილებას საფუძვლად უდევს ერთი და იგივე მოვლენა, კერძოდ, მათ მიერ აკვაზების წარმოქმნა. ნაჩვენებია, რომ მოცემულ ნახევარგამტარულ ან მეტალურ ნივთიერებაში მიკროსისალე მცირდება აკვაზების კონცენტრაციის ზრდით (დამატება 5, ნახ. 15–18).

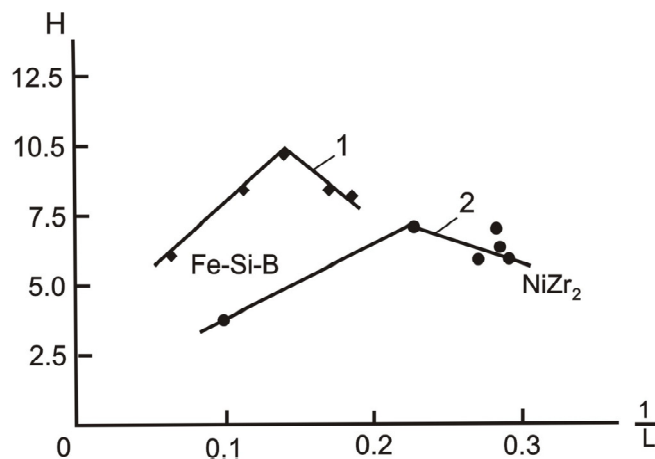
## 7.2. ნანომასალების სისალის დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე

სხვადასხვა მეთოდებით მიღებული ნანომასალების მიკროსისალის გამოკვლევამ აჩვენა საერთო ტენდენცია, რომ ნანონაწილაკის ზომების შემცირებით ნანომასალის სისალე ჯერ იზრდება და შემდეგ მცირდება (ნახ. 19). ნანომასალის მიკროსისალის მნიშვნელობის ზრდის უბანი აღიწერება ე.წ. ჰოლ-პეტჩის ემპირიული თანაფარდობით  $H = H_0 + K/\sqrt{L}$ , სადაც  $H$  არის ნანომასალის სისალე,  $H_0$  – ნივთიერების სისალე,  $K$  – პროპორციულობის კოეფიციენტი,  $L$  – ნანონაწილაკების საშუალო ზომა. მიკროსისალის ზრდა ნანონაწილაკის ზომების შემცირებასთან ერთად აიხსნება ნაწილაკში დისლოკაციების რაოდენობის კლებით, რაც დამტკიცებულია რენტგენული და ელექტრონულ-მიკროსკოპული გამოკვლევებით. მიკროსისალის შემცირების უბანი, არსებულ წარმოდგენებში ანომალიად ითვლება და ჯერჯერობით ახსნა არ აქვს. ატომის გადაადგილების ახალი მექანიზმის საფუძველზე ეს ფენომენი ადვილად აიხსნება.

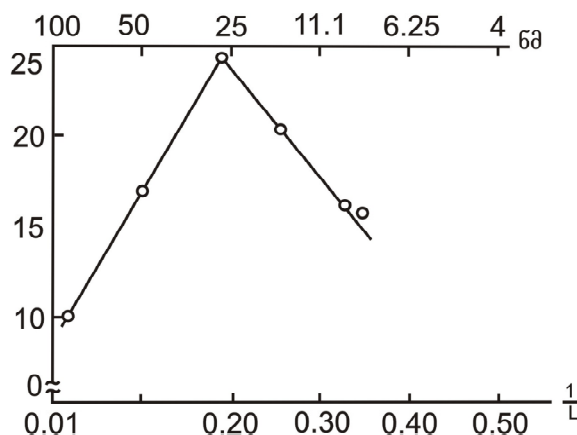
ზემოთ ნაჩვენები იყო, რომ მიკროსისალის მნიშვნელობას განსაზღვრავს ატომის გადაადგილების შესაძლებლობა: რაც უფრო ადვილია ატომის გადაადგილება, მით ნაკლებია მიკროსისალე. ატომის გადაადგილება კი განისაზღვრება მოცემულ ატომთან აკვაზების არსებობით და არ აქვს მნიშვნელობა იმას, თუ რა გზით არიან ისინი წარმოქმნილი. რაც მეტია მათი კონცენტრაცია, მით მეტია ატომის გადაადგილების შესაძლებლობა და ნაკლებია მიკროსისალე.

ნანონაწილაკის განსაზღვრული ზომებიდან დაწყებული (იხ. ზემოთ) მასში წარმოიქმნება ეფექტური კონცენტრაცია, რომელიც ზრდის ატომის გადაადგილების შესაძლებლობას და არბილებს ნანონაწილაკს. ნანონაწილაკის ზომების შემცირებასთან ერთად, როგორც ნაჩვენები იყო, იზრდება აკვაზების ეფექტური კონცენტრაცია და, შესაბამისად, მცირდება მიკროსისალე.

იგივე მსჯელობით აიხსნება ნანომასალებში ექსპერიმენტულად დადგენილი დენადობის ზღვრის ნანონაწილაკის ზომებზე დამოკიდებულების ანომალური სვლა. ნანონაწილაკის ზომების შემცირებასთან ერთად დენადობის ზღვარი ჯერ იზრდება (ნახ. 20, ტეხილის მარცხენა ნაწილი), ჰოლ-ჰეტჩის თანაფარდობის მიხედვით:  $\delta_T = \delta_0 + K/\sqrt{L}$  ( $\delta_T$  დენადობის ზღვარია, ხოლო  $\delta_0$  – შინაგანი დაძაბულობა, რომელიც ეწინააღმდეგება პლასტიკურ ძვრას სხეულში), შემდეგ კი მცირდება (ნახ. 20, ტეხილის მარჯვენა ნაწილი).



ნახ. 19. სხვადასხვა დნობის ტემპერატურის მქონე ნანომასალის სისალის დამოკიდებულება მათი შემადგენელი ნანონაწილაკების ზომებზე,  $T_{m1} < T_{m2}$ .



ნახ. 20. ნანომასალის დენადობის ზღვრის დამოკიდებულება მისი შემადგენელი ნანონაწილაკების ზომებზე. მარცხნივ – არე, რომელიც ემორჩილება ჰოლ-ჰეტჩის თანაფარდობას; მარჯვნივ – ანომალური არე.

აღნიშნული იყო, რომ მეტალებში ფსევდოაკრძალული ზონის სივანე კორელირებს დნობის ტემპერატურასთან. აქედან – რაც მეტია ფსევდოაკრძალული ღრეჩო, მით ნაკლებია მოცემულ ტემპერატურაზე აკვაზების კონცენტრაცია. ნანონაწილაკებში კი რაც ნაკლებია რეალური კონცენტრაცია, მით ნაკლებია ეფექტური კონცენტრაციაც. ამიტომ დნობის მაღალი ტემპერატურის მქონე ნივთიერებების ნანონაწილაკების ზომები უნდა იყოს უფრო ნაკლები, რომ მრავალი არეკვლის საშუალებით ეფექტურმა კონცენტრაციამ მიაღწიოს სათანადო დანიშნულებისთვის საჭირო სიდიდეს. ნახ. 19-დან ჩანს, რომ  $NiZr_2$ -ში ანომალია იწყება უფრო მცირე ზომის ნანონაწილაკებისთვის, ვიდრე Fe – Si – B-ში, რომლის დნობის ტემპერატურაც ნაკლებია, ვიდრე  $NiZr_2$ -ისა.

ნანონაწილაკებში სისალის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების (შემცირების) მრუდს აქვს უფრო ციცაბო სახე, ვიდრე კომპაქტური მყარი სხეულების შემთხვევაში. ტემპერატურის ზრდასთან აკვაზების სიჩქარის მომატება ნანონაწილაკებში ზრდის ზედაპირიდან მათი არეკვლის სიხშირეს და შედეგად, ეფექტურ კონცენტრაციას. ამ უკანასკნელის მომატება კი ამცირებს ენერგეტიკულ ღრეჩოს (დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებს შორის ენერგეტიკულ მანძილს), რაც ზრდის აკვაზების რეალურ კონცენტრაციას ისე, რომ მოცემულ ტემპერატურაზე რეალური კონცენტრაცია ნანონაწილაკში მეტია, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულში, რაც, ეფექტური კონცენტრაციის არსებობასთან ერთად, ნანონაწილაკში განაპირობებს მიკროსისალის მნიშვნელობის უფრო მკვეთრ შემცირებას ტემპერატურის ზრდასთან ერთად, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულში.

აქვე გვინდა აღნიშნოთ, რომ ნანონაწილაკების მექანიკური თვისების ყველა ცვლილება აიხსნება ნანონაწილაკებში აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის ცვლილებით. ნანონაწილაკის ზომების შემცირებასთან ერთად მცირდება იუნგის მოდული, ძვრის მოდული და მოცულობითი დრეკადობა, ეს ყველაფერი განპირობებულია ნანონაწილაკის დარბილებით, რაც გამოწვეულია აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის ზრდით ნანონაწილაკების ზომების შემცირებასთან ერთად.

მყარ სხეულებს ახასიათებთ ე.წ. ზეპლასტიკურობა, რომლის არსი არის ის, რომ მოცემული ნივთიერების მყარი სხეული განსაზღვრულ ტემპერატურაზე მოდებული სათანადო დატვირთვის დროს კი არ ირღვევა, არამედ პლასტიკურად დეფორმირდება. ნანომასალებში, რომლებიც შედგება რაიმე ნივთიერებისა და მასში ჩართული ნანონაწილაკებისაგან ზეპლასტიკურობას ადგილი აქვს (300 – 400) °C-ზე უფრო დაბალ ტემპერატურებზე, ოღონდ უფრო მაღალი დატვირთვების დროს, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულში. ზეპლასტიკურობის ტემპერატურის შემცირება განპირობებულია ნანონაწილაკებში აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის წარმოქმნით, რაც იწვევს მათ დარბილებას, ხოლო მოდებული დატვირთვის მნიშვნელობის მომატება გამოწვეულია იმით, რომ ნანონაწილაკთა შორის მყოფ ნივთიერებაში მოცემულ დაბალ ტემპერატურაზე აკვაზების რეალური კონცენტრაცია არ არის საკმარისი პლასტიკურობისათვის. მოდებული დიდი დატვირთვა წარმოშობს საკმარის წნევას, რომელიც ამცირებს ენერგეტიკულ მანძილს დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ ზონებს შორის, რაც რეალურ კონცენტრაციას ზრდის საკმარის სიდიდემდე ნანონაწილაკთაშორის ნაწილში და მთელ ნანომასალაში ხორციელდება ზეპლასტიკურობა.

მყარი სხეულის სათანადო დატვირთვის დროს შეიძლება ადგილი ჰქონდეს მისი ერთი ნაწილის პლასტიკურ ძვრას მეორის მიმართ – “გასრიალებას” რომელიმე სიბრტყის გასწვრივ. ნანომასალებში პლასტიკური ძვრა ხდება დატვირთვების გაცილებით უფრო დაბალი მნიშვნელობებისას, რაც, გასაგებია, გამოწვეულია ნანონაწილაკებში აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის არსებობით. მაგრამ საინტერესოა განვიხილოთ მიზეზი იმისა, თუ რატომ ხდება ასეთი სრიალი, და არა მთელი მასალის დეფორმაცია. ნანონაწილაკებში, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, პლასტიკური დეფორმაცია ვერ აიხსნება დისლოკაციების მოძრაობით, ამ უკანასკნელთა ნანონაწილაკში არ არსებობის გამო. მას როგორ ხორციელდება პლასტიკური ძვრა ნანონაწილაკებში ატომურ დონეზე? ნანომასალაზე დატვირთვის მოდების დროს



წარმოიქმნება წნევა ნანონაწილაკებზე, რომელთა კრისტალოგრაფიული ორიენტაცია ქაოსურადაა განაწილებული (ე.ი. ერთი ნებისმიერი მიმართულების გასწვრივ განლაგებულ ნანონაწილაკებს ექნებათ სხვადასხვა კრისტალოგრაფიული ორიენტაცია). იმ სიბრტყეში, რომელშიც აღმოჩნდება უფრო მეტი ისეთი ორიენტაციის ნანონაწილაკი, რომ მასზე მოქმედი წნევა (აქ შევნიშნავთ, რომ სხვადასხვა მიმართულების წნევა სხვადასხვანაირად მოქმედებს დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებს შორის ენერგეტიკულ მანძილზე – ზოგიერთი მიმართულების წნევა ამცირებს მას, სხვა მიმართულების კი ზრდის) გამოიწვევს დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებს შორის ენერგეტიკული მანძილის შემცირებას, მაშინ ამ სიბრტყეში რეალური და ეფექტური კონცენტრაცია იქნება მეტი, ვიდრე სხვა, მოცემულის არაპარალელურ სიბრტყეებში და პლასტიკური ძვრა განხორციელდება ასეთი თვისებების მქონე სიბრტყეებში. უნდა აღვნიშნოთ ისიც, რომ რადგან ნანომასალებში ნანონაწილაკები არ არიან იზოლირებული, არსებობს სასრული ალბათობა იმისა, რომ ნანონაწილაკის საზღვართან მისული აკვაზი გააჟონავს ამ საზღვარში და გადავა ნაწილაკთაშორის სივრცეში. ე.ი. ნანონაწილაკები წარმოადგენენ ამ სივრცის აკვაზებით მომარაგების წყაროს. აკვაზების დამატებითი, ინჟექტირებული კონცენტრაცია აადვილებს ატომების ერთმანეთის მიმართ გადაადგილებას.

## 8. ნანონაწილაკებში დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდის და რეპრინსტალიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე

### 8.1. დიფუზიის ახალი მექანიზმი მყარ სხეულებში

დიფუზიის კოეფიციენტის გამოსახულების მისაღებად ატომის გადაადგილების ახალი წარმოდგენების მიხედვით, ზემოთ გამოთვლილილი ატომის მიგრაციული აქტის ალბათობა უნდა გავამრავლოთ ე.წ. “აღრევის სიჩქარეზე”:  $v_a d$ , სადაც  $d$  არის ატომთა შორის მანძილი,  $d = 2r_a$  და  $r_a = (3V_a / 4\pi)^{1/3}$ ,  $V_a$  ატომის მოცულობაა,  $v_a = \sqrt{kT / M_a}$  – ატომის საშუალო სითბური სიჩქარე, ხოლო  $M_a$  – ატომის მასა. მაშინ დიფუზიის კოეფიციენტისათვის გვექნება:

$$D = 16\alpha^2 r_a v_a n_{\text{Chance}}^5 (n_{\text{aquasi}} / N_a)^6 W_F.$$

ამ ფორმულაში შემაგალ ყველა სიდიდეს აქვს ფიზიკური აზრი და მათი მნიშვნელობები შესაძლებელია ავიღოთ საცნობარო ლიტერატურიდან ან გამოვთვალოთ იმ შესაბამისი პირობებისათვის, რომლის დროსაც ტარდება დიფუზია. როგორც ამ ფორმულიდან გამომდინარეობს, დიფუზიის კოეფიციენტის ცვლილებაში ძირითადი წვლილი შეაქვს აკვაზების კონცენტრაციას  $n_{\text{aquasi}}$ , რომელიც შეიძლება ვცვალოთ სხვადასხვა გზით: ტემპერატურით, რადიაციით, ინჟექციით, წნევით და ა.შ. ამიტომ ის აღწერს როგორც თერმულ, ისე ყველა სხვაგვარად სტიმულირებულ დიფუზიურ პროცესს.

თერმული დიფუზიის შემთხვევაში აკვაზების კონცენტრაციის დამოკიდებულება დიფუზიის ტემპერატურაზე  $T$  გამოისახება ფორმულით  $n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g / kT)$ . თუ მას ზემოთ მოყვანილ ფორმულაში შევიტანთ, მივიღებთ

$$D = A\alpha^2 n_{\text{semi}}^{\beta-1} \frac{(N_v N_A)^{5/2}}{N_A^5} \exp\left(-\frac{\beta E_g}{2kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\beta E_g}{2kT}\right),$$

ე.ი. ფრენკლის ტრადიციულ ფორმულას თერმული დიფუზიის კოეფიციენტისათვის, რომელშიც აქტივაციის ენერგიას წარმოადგენს  $U = \beta E_g$ , საიდანაც ჩანს, რომ დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე და ტემპერატურული დამოკიდებულება ძირითადად განისაზღვრება აკვაზების წარმოქმნის ექსპონენციური დამოკიდებულებით ტემპერატურაზე. აქედან ცხადია, რომ

დიფუზიის ფრენკლის თეორია ჩვენ მიერ შემოთავაზებული დიფუზიის მექანიზმის კერძო შემთხვევაა. ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის შესწავლამ დაბალ ტემპერატურაზე ცალსახად აჩვენა, რომ მისი სიდიდე დამოკიდებულია სინათლით შექმნილი აკვაზების კონცენტრაციაზე. ერთსა და იმავე ტემპერატურაზე გაზომილი ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის კოეფიციენტი თერმული დიფუზიის კოეფიციენტთან შედარებით მრავალი რიგით მეტია. დამატება 6-ში მოყვანილი ექსპერიმენტული ფაქტები (ნახ. 21; ცხრილები 5, 6 და 7) ერთმნიშვნელოვნად ამტკიცებს, რომ დიფუზური ნახტომის ელემენტარული აქტი განპირობებულია არა მოცემული ატომის კინეტიკური ენერჯის ფლუქტუაციით, არამედ მოცემული ატომის მეზობელ ატომებთან ბმის პოტენციური ენერჯის ფლუქტუაციით, რაც მიიღწევა მოცემულ ატომთან აუცილებელი რაოდენობის აკვაზების მოსვლით.

### 8.2. დიფუზიის და რეკრისტალიზაციის ფიზიკური ბუნება ნანომასალებში

ნანომასალებში დიფუზიის შესწავლამ აჩვენა, რომ დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა მათში გაცილებით მეტია, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულებში და ვიდრე თვით მარცვლოვან მასალებშიც კი (ესაა მასალა, რომელიც შედგება ნანონაწილაკებზე უფრო დიდი, მაგრამ მაინც პატარა მარცვლებისაგან).

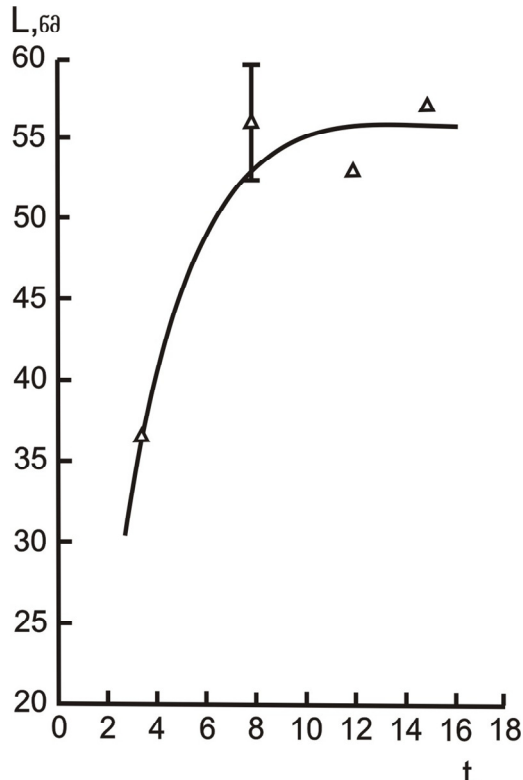
**ცხრილი 3.** სპილენძის და ნიკელის თვითდიფუზიის კოეფიციენტები.

მასალა	დიფუზიის კოეფიციენტი (393 K), $m^2 / s$
ნანო-Cu	$1.8 \cdot 10^{-17}$
კომპაქტური Cu	$1.3 \cdot 10^{-31}$
მარცვლოვანი Cu	$1.7 \cdot 10^{-19}$
ზედაპირი Cu-ის	$1.4 \cdot 10^{-16}$
ნანო-Ni	$1.0 \cdot 10^{-10}$
კომპაქტური Ni	$1.2 \cdot 10^{-25}$
მარცვლოვანი Ni	$3.0 \cdot 10^{-12}$

ცხრილ 3-ში მოყვანილია სხვადასხვა მეთოდით მიღებული, Cu-ში და Ni-ში ერთნაირ პირობებში გაზომილი თვითდიფუზიის კოეფიციენტები ნანომასალებში, მარცვლოვან მასალებში და კომპაქტურ მყარ სხეულებში, საიდანაც ჩანს, რომ ნანომასალებში თვითდიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა მრავალი რიგით მეტია. იგივე ითქმის მინარევების დიფუზიის შემთხვევაზე. მაგალითად, ოქროს დიფუზიის კოეფიციენტი ნიკელის ნანომასალაში  $(0.2 - 0.3)T_m$  ტემპერატურაზე ( $T_m$  დნობის ტემპერატურაა) 14 – 16 რიგით (!) მეტია, ვიდრე ჩვეულებრივ კომპაქტურ პოლიკრისტალურ Ni-ში. იგივეს აქვს ადგილი ზემოთ მოყვანილ კომპაქტურ მყარ სხეულებში ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის დროს. ფოტოსტიმულირების შედეგად დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობის ზრდა განპირობებულია სინათლით წარმოქმნილი დამატებითი აკვაზებით. ამ ორი მოვლენის ასეთი მსგავსება ცალსახად მიგვითითებს იმაზე, რომ ნანომასალებში დიფუზიის კოეფიციენტის დიდი მნიშვნელობა განპირობებული უნდა იყოს ნანონაწილაკებში აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის არსებობით. აქედან გამომდინარე, დიფუზიის კოეფიციენტის ზემოთ მოყვანილ გამოსახულებაში აკვაზების კონცენტრაციისათვის უნდა ავიღოთ ეფექტური კონცენტრაცია, რომელიც რეალურ კონცენტრაციაზე მოცემული ტემპერატურისა და ნანონაწილაკის განსაზღვრული ზომისათვის  $\gamma$ -ჯერ მეტია,  $n_{eff} = \gamma n_0$ .

დიფუზიის კოეფიციენტის გამომსახველ ფორმულაში ამ კონცენტრაციის შეტანით დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა გაზრდება  $\gamma^\beta$ -ჯერ.

ამრიგად, ზედაპირულ ფენაში, მაგალითად, სილიციუმში ეფექტური კონცენტრაციის მომატება 10-ჯერ გამოიწვევს თვითდიფუზიის კოეფიციენტის მილიონჯერ გაზრდას, რადგანაც სილიციუმში თვითდიფუზიისათვის  $\beta = 6$ . ეფექტური კონცენტრაციის ზრდა სუპერწრფივად არის დამოკიდებული ნანონაწილაკების ზომების შემცირებაზე და ტემპერატურის ზრდაზე, ამიტომ ერთდაიგივე ნივთიერებაში დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობები მოცემულ ტემპერატურაზე მინარევული ან საკუთარი ატომებისათვის ნანონაწილაკების შემთხვევაში მრავალი რიგით მეტი იქნება, ვიდრე ჩვეულებრივი ზომის ნიმუშებში.



**ნახ. 22.** ნანონაწილაკის ზომის ცვლილება დროის მიხედვით რეკრისტალიზაციის დროს.

ცნობილია, რომ რეკრისტალიზაცია განპირობებულია დიფუზიური პროცესებით, ამიტომ მისი ფიზიკური ბუნება იგივეა, როგორც ზემოთ აღწერილი დიფუზიური პროცესებისა. ნანომასალებში რეკრისტალიზაციის პროცესი, ე.ი. ნანონაწილაკების ზომების მომატება ტემპერატურის მომატებასთან ერთად, მიმდინარეობს ბევრად უფრო ჩქარა, ვიდრე მარცვლოვან მასალებში. სიჩქარეთა სხვაობა მით მეტია, რაც მეტად განსხვავდება ნანონაწილაკებისა და მარცვლების ზომები ერთმანეთისაგან. ნანომასალის რეკრისტალიზაციის სიჩქარე დროის მიხედვით თანდათან მცირდება, ნანონაწილაკების რეკრისტალიზაციის გამო მათი ზომების გაზრდის შედეგად, და ხდება ისეთივე, რაც მარცვლოვან ნანომასალებში (ნახ. 22). ეს გამოწვეულია აკვაზების შემასუსტებელი ეფექტის შემცირებით ანუ ეფექტური კონცენტრაციის დაცემით აკვაზების ნანონაწილაკის კედლებისგან არეკვლის შემცირების გამო.

## 9. ნანომასალაში სითბური მოვლენების დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე

ნანომასალების ისეთი მნიშვნელოვანი სითბური თვისებები, როგორც არის სითბოტევადობა და სითბოგამტარებლობა დამოკიდებულია მათი შემადგენელი ნანონაწილაკების ზომებზე. ეს დაკავშირებული უნდა იყოს, როგორც სამართლიანად ფიქრობენ მეცნიერები, ნანონაწილაკების სტრუქტურული და ელექტრონული აღნაგობის სპეციფიკასთან. ამ კავშირის დამყარება ძნელდება იმის გამო, რომ სითბოგამტარობის და სითბოტევადობის არსებული მექანიზმები არ არის სრულყოფილი, რადგან ისინი არა მარტო რაოდენობრივად ვერ აღწერენ ამ მოვლენებს, არამედ თვისობრივადაც კი ვერ ხსნიან ბევრ ექსპერიმენტულ ფაქტს. დიულონგის და პტის, შემდგომ აინშტაინის და დებაის მიერ შემოთავაზებული თეორიები ნაწილობრივ აღწერენ ექსპერიმენტზე დამხრობილ ტენდენციებს, მაგრამ მყარი სხეულების შესახებ იმ დროისათვის არსებული მწირი ინფორმაციის გამო მათ ვერ შეძლეს უფრო ღრმად, ატომურ დონეზე, განეკითხებინათ თავიანთი წარმოდგენები ამ მოვლენების ფიზიკური ბუნების თაობაზე. მაგალითად, მათ არაფერი იცოდნენ ქიმიური ბმების შესახებ, რასაც როგორც ზემოთ იყო ნაჩვენები, უდიდესი მნიშვნელობა აქვს მყარი სხეულის ფიზიკურ-ქიმიური ბუნების გასაგებად. ამიტომ მათ მიერ ექსპერიმენტზე იმ დროისათვის დამხრობილი ტენდენციების აღწერა დიდ მიღწევად უნდა ჩაითვალოს. ქვემოთ მოყვანილი იქნება ახალი წარმოდგენები სითბოტევადობის და სითბოგამტარებლობის ბუნებაზე მყარ სხეულებში ქიმიური ბმების თვისებების გათვალისწინებით, რომლებიც საშუალებას იძლევა შეიქმნას ხსენებული მოვლენების ახალი თეორია და რომელიც დღესდღეობით არ არის დასრულებული, მაგრამ მაინც გამოსადეგია ნანომასალებში ამ მოვლენების ფიზიკური ბუნების თვისობრივი გაგებისთვის.

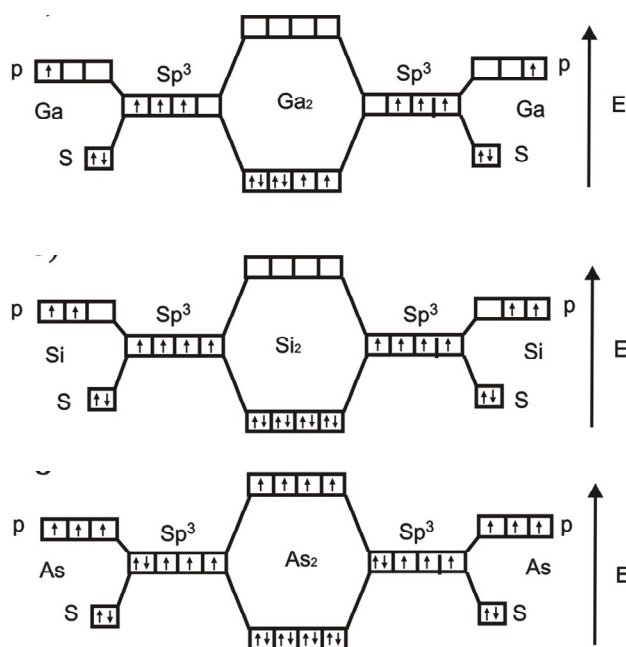
### 9.1. სითბოტევადობის ფიზიკური ბუნება მყარ სხეულებში

დღეისათვის დაგროვილია ამომწურავი მონაცემები ყველა მარტივი მყარი სხეულის (მარტივი ეწოდება მყარ სხეულს, რომელიც შედგება მხოლოდ ერთი ქიმიური ელემენტის ატომებისაგან) სითბოტევადობის ტემპერატურული დამოკიდებულების შესახებ, საიდანაც აშკარაა, რომ მათი დიდი უმრავლესობისათვის დიულონგის და პტის კანონი არ სრულდება, ხოლო აინშტაინის და დებაის თეორიები რაოდენობრივად ვერ აღწერენ ამ დამოკიდებულებას. ეს იმის გამო ხდება, რომ ორივე თეორია ეყრდნობა ჰარმონიულ მიახლოებას, რასაც რეალურ კრისტალებში ადგილი არ აქვს, რადგან ატომები ერთმანეთთან დაკავშირებულია ქიმიური ბმებით და მათი განხილვა, როგორც დამოუკიდებელი ოსცილატორებისა სწორი არ არის. ანჰარმონიულობის განხილვამაც შედეგი არ მოიტანა, მიუხედავად უამრავი თეორიული გამოთვლისა. ამასთან დაკავშირებით აქ უპრიანია გავიხსენოთ ამ სტატიის დასაწყისში მოყვანილი ჰაკსლის ძალზე ხატოვანი გამოთქმა იმის შესახებ, რომ თუ საბაზისო წარმოდგენები არ არის სწორი, ვერავითარი ურთულესი გამოთვლებით ვერ მიაღწევ ჭეშმარიტებას. ჩვენი აზრით, სითბოტევადობის ბუნების დასადგენად აუცილებელია მხედველობაში იყოს მიღებული მყარი სხეულის ატომებს შორის ქიმიური ბმების თვისებები. ამაზე მიგვითითებს ის ფაქტი, რომ მარტივი მყარი სხეულების სითბოტევადობების მნიშვნელობებს ახასიათებთ ისეთივე პერიოდულობის კანონი, რომელსაც ემორჩილება ის ქიმიური ელემენტები, რომელთაგან შედგება ეს მყარი სხეულები. ეს კანონი არის მენდელეევის ქიმიური ელემენტების თვისებების პერიოდულობის ცნობილი კანონი. ჩვენი აზრით, ამ ორ პერიოდულობას შორის კორელაცია გამოწვეულია იმით, რომ ატომებს მათთვის დამახასიათებელი თვისებები გადააქვთ მყარ სხეულებში, რომლებსაც ისინი ერთმანეთთან ქიმიური ბმებით შეერთებისას წარმოქმნიან. ეს ქიმიური ბმები განსხვავებულია არა მარტო სხვადასხვა მყარ სხეულებში, არამედ ისინი თითოეულ მათგანში სხვადასხვანაირად იცვლება კონკრეტული ზემოქმედების (ტემპერატურა, წნევა, სინათლე) შედეგად. ამ ფაქტორების გათვალისწინება აუცილებელია მყარი სხეულების სითბოტევადობის ფიზიკური ბუნების დასადგენად.

სითბო, რომელიც მყარ სხეულს გადაეცემა, მთლიანად რომ იხარჯებოდეს მისი ატომების კინეტიკური ენერჯის გაზრდაზე, მაშინ ყველა მყარ სხეულს ექნებოდა სითბოტევადობის ერთნაირი მნიშვნელობა და იგი ტემპერატურის მომატებით არ შეიცვლებოდა. სინამდვილეში კი ყველა ქიმიურ ელემენტს მყარ მდგომარეობაში აქვს სითბოტევადობის სხვადასხვა მნიშვნელობა, რომლებიც ტემპერატურის მომატებით განსხვავებული სისწრაფით იზრდება. მაშასადამე, მყარ სხეულზე გადაცემული სითბოს ნაწილი გადადის პოტენციურ ენერჯიაში. ამაზე მეტყველებს ის ფაქტი, რომ მყარი სხეულების სითბოტევადობა იმ ტემპერატურაზე, რა ტემპერატურაზეც ხდება ატომური სტრუქტურის ცვლილება, ყოველთვის აღემატება სითბოტევადობას იმ ტემპერატურაზე, რომელზეც ამ ცვლილებას ადგილი არა აქვს. პოტენციური ენერჯის მატება კი განპირობებულია ატომთა ადგილმდებარეობის ცვლილებით მათი ნორმალური მდებარეობიდან, რომელიც მათ აქვთ აბსოლუტურ ნულზე. ატომების მდებარეობის შეცვლა შეუძლებელია ქიმიური ბმის დეფორმაციის გარეშე. ქიმიური ბმის დეფორმაციაში ჩვენ ვგულისხმობთ მისი სიგრძის და სივრცული განაწილების ცვლილებას რაიმე ზეგავლენის შედეგად 0 K-ზე არსებულ მდგომარეობასთან შედარებით. სითბოს გადაცემის დროს ამ დეფორმაციაზე დახარჯული ენერჯია აკუმულირდება და შემდეგ მისი გაცივების დროს დეფორმაციის რელაქსირების შედეგად გამოიყოფა სითბოს სახით. დაბალ ტემპერატურებზე ქიმიური ბმა ძლიერია, ამიტომ მისი დეფორმირება გაძნელებულია და თითქმის მთელი გადაცემული სითბოს რაოდენობა გადადის ატომების რხევების კინეტიკურ ენერჯიაში. ამის გამო სხეულის ერთი გრადუსით გასათბობად საჭიროა ნაკლები სითბო (სითბოტევადობა ნაკლებია), ვიდრე უფრო მაღალ ტემპერატურებზე, სადაც ქიმიური ბმები შესუსტებულია, მათი დეფორმაცია უფრო ადვილია და სხეულზე მიწოდებული ენერჯია უფრო ადვილად გადადის პოტენციურ ენერჯიაში, ვიდრე ატომების რხევის კინეტიკურ ენერჯიაში (სითბოტევადობა დიდია).

ცნობილია, რომ მყარი სხეულების ქიმიური ბმების თვისებები განპირობებულია მათი შემადგენელი ატომების ელექტრონული სტრუქტურებით. მარტივი მყარი სხეულების სითბოტევადობების მნიშვნელობების პერიოდულობის კორელაცია მათი შემადგენელი ატომების თვისებების ცვლილებასთან მიგვიჩვენებს იმაზე, რომ ამ ატომების ვალენტური ელექტრონების შრეების თვისებები, რომლებიც წარმოქმნიან ქიმიურ ბმებს, მნიშვნელოვან როლს თამაშობს სითბოტევადობის ბუნებაში. ბუნებრივია ვივარაუდოთ, რომ რაც უფრო ძლიერად, ხისტად, არიან დაკავშირებულნი ვალენტური ელექტრონები თავიანთ იონურ გულებთან, მით ნაკლებია მყარ სხეულში ქიმიური ბმის დეფორმაციის ალბათობა და გადაცემული სითბოს მით მეტი წილი მიდის ატომების კინეტიკური ენერჯის გაზრდაზე, ე.ი. ერთი გრადუსით გასათბობად მით ნაკლები სითბოა საჭირო და სითბოტევადობაც მით ნაკლებია. ვალენტური ელექტრონების იონურ გულთან კავშირის სიძლიერის გამოსახატად შეიძლება გამოყენებული იყოს მყარ სხეულში ერთი ატომის მოცულობაზე მოსული ვალენტური ელექტრონების ბმის საშუალო ენერჯის სიმკვრივე  $\bar{E}$ , რომელიც გამოითვლება, როგორც ვალენტური ელექტრონების იონიზაციის საშუალო ენერჯის  $\bar{I}$  ფარდობა მყარი სხეულის ატომის მოცულობასთან  $V_a$ : 
$$\bar{E} = \bar{I} / V_a,$$
 სადაც  $\bar{I} = \sum_{i=1}^{i=n} I_i / n$ ,  $I_i$  არის  $i$ -ური იონიზაციის პოტენციალი, ხოლო  $n$  – ვალენტური ელექტრონების რაოდენობა. ეს სიდიდე ახასიათებს იზოლირებულ ატომს. ატომის ქიმიურ ბმაში მონაწილეობის გასათვალისწინებლად ამ სიდიდის გამოთვლის დროს აუცილებელია მხედველობაში იყოს მიღებული ვალენტური ელექტრონების განაწილება ქიმიური ბმის დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებს შორის, რაც განსაზღვრავს ქიმიური ბმის ენერჯიას. მყარი სხეულის ელექტრონული სტრუქტურის აღწერის დროს (ეს ჩვენს მიერ იყო ნაჩვენები) იგი განიხილება როგორც დიდი მოლეკულა, ამიტომ მაგალითისათვის განვიხილოთ უმარტივესი შემთხვევა –  $s$ - და  $p$ -ელექტრონების მქონე ელემენტების ჰიპოთეტური ორატომიანი მოლეკულის წარმოქმნა. მათ შორის ქიმიური ბმა ხორციელდება  $sp^3$  ჰიბრიდიზაციის საშუალებით. ნახ. 23-დან ჩანს, რომ სამვალენტიანი და ოთხვალენტიანი

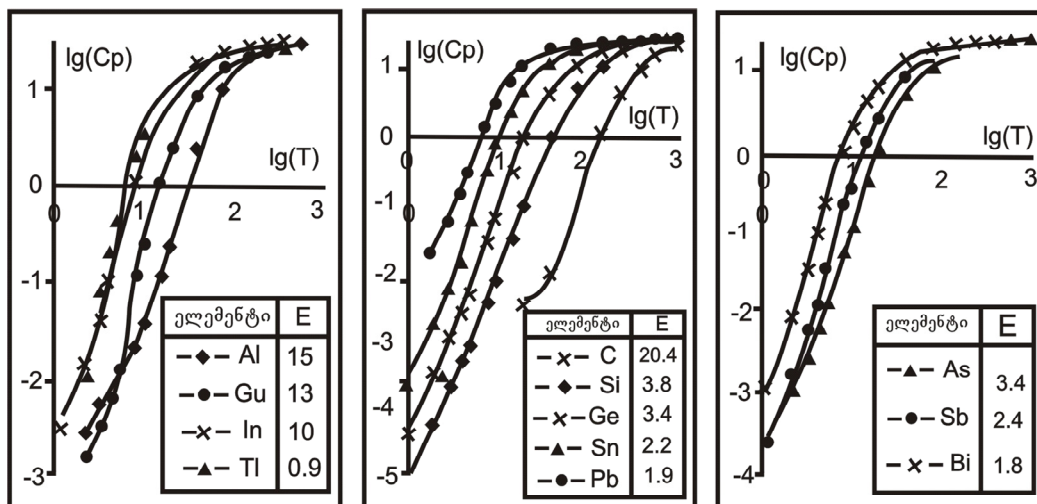
ელემენტებისათვის ორივე ატომის ყველა სავალენტო ელექტრონი თავსდება მხოლოდ დამაკავშირებელ ორბიტალებზე, ხუთვალენტიანი ელემენტების შემთხვევაში კი ანტიდამაკავშირებელ ორბიტალებზე უკვე ორი ელექტრონია, ე.ი. ერთ ატომზე მოდის ერთი ანტიდამაკავშირებელი ელექტრონი, ექვს და შვიდ ვალენტიანი ელემენტებისათვის ანტიდამაკავშირებელ დონეებზე იქნება, შესაბამისად, ოთხი და ექვსი ელექტრონი. ე.ი. ერთ ატომზე მოსულია შესაბამისად, ორი და სამი ელექტრონი. თითოეული ანტიდამაკავშირებელი ელექტრონი აბათილებს ერთ დამაკავშირებელ ელექტრონს და ასუსტებს ელექტრონებსა და იონურ გულს შორის ბმის სიხისტეს იზოლირებულ ატომთან შედარებით. ამიტომ მყარი სხეულისათვის იონიზაციის საშუალო პოტენციალის  $\bar{I}$  გამოთვლის დროს ეს გარემოება შემდეგნაირად უნდა იყოს გათვალისწინებული: იონიზაციის პოტენციალების ჯამს უნდა გამოაკლდეს იონიზაციის საშუალო პოტენციალი  $\bar{I}$  იმდენჯერ ( $\alpha$ -ჯერ), რამდენი ანტიდამაკავშირებელი ელექტრონიც მოდის ერთ ატომზე და ისევ გაიყოს ვალენტური ელექტრონების რაოდენობაზე  $n$ .



**ნახ. 23.** Ga<sub>2</sub>-ის, Si<sub>2</sub>-ის და As<sub>2</sub>-ის ჰიპოთეტური მოლეკულების შექმნის სქემატური გამოსახულება და ელექტრონების განაწილება მათ დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებზე.

მენდელეევის პერიოდული სისტემის I, II, III და IV ჯგუფის ელემენტებისათვის  $\alpha = 0$ , ხოლო V, VI და VII ჯგუფის ელემენტებისათვის უდრის, შესაბამისად, 1, 2 და 3. ნახ. 24-ზე მოყვანილია სითბოტევადობის  $C_p$  მნიშვნელობების ტემპერატურული დამოკიდებულებები მესამე, მეოთხე და მეხუთე ჯგუფის ელემენტებისათვის და მათი შესაბამისი დამაკავშირებელი ელექტრონების ენერგიების სიმკვრივეების საშუალო მნიშვნელობები  $\bar{E}$ . მათი შედარებიდან ჩანს, რომ რაც მეტია  $\bar{E}$ -ის მნიშვნელობები, მით ნაკლებია სითბოტევადობა, ე.ი. რაც უფრო ხისტადაა ბმული ვალენტური ელექტრონები თავის იონურ გულთან, მით ნაკლებია ქიმიური ბმების დეფორმაციის ალბათობა და მით ნაკლები სითბო იხარჯება სხეულის ერთი გრადუსით გათბობისათვის, ე.ი. ნაკლებია სითბოტევადობა. ამ მსჯელობიდან გამომდინარე, მყარი სხეულის სითბოტევადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი ფორმულით:

$C_p = C_{p0} \exp(-U/kT)$ , სადაც  $C_{p0} = 3Nk$  არის მყარი სხეულის სითბოტევადობის მნიშვნელობა იმ შემთხვევაში, როცა ადგილი არა აქვს ქიმიური ბმის დეფორმაციას და მთელი გადაცემული სითბო გადადის რხევების ენერგიაში, ხოლო  $\exp(-U/kT)$  არის ქიმიური ბმის დეფორმაციის ალბათობა. აქ  $k$  ბოლცმანის მუდმივაა,  $T$  – აბსოლუტური ტემპერატურა, ხოლო  $U$  – დეფორმაციის აქტივაციის ენერგია, რომელიც უნდა კორელირებდეს  $\bar{E}$ -სთან.



**ნახ. 24.** სითბოტევადობების მნიშვნელობების  $C_p$  ტემპერატურული დამოკიდებულების კორელაცია ბმის ენერგიის საშუალო მნიშვნელობასთან  $\bar{E}$ . პერიოდული სისტემის თითოეულ ჯგუფში რაც ნაკლებია  $\bar{E}$ -ის მნიშვნელობა, მით უფრო სწრაფად მატულობს  $C_p$ -ის მნიშვნელობა ტემპერატურის ზრდისას.

მათი ურთიერთდამოკიდებულების ცხადი სახე, სამწუხაროდ, ჯერ-ჯერობით ნაპოვნი არ არის, მაგრამ მათი ურთიერთკავშირის შესახებ მეტყველებს შემდეგი ფაქტი: აღმოჩნდა, რომ ნახ. 24-ზე მოყვანილი სითბოტევადობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების ექსპერიმენტული მრუდები აღიწერება სამ ტემპერატურულ ინტერვალში  $U$ -ის სამი სხვადასხვა მნიშვნელობის მქონე ექსპონენციალური ფუნქციებით, მაგრამ ამ სამივე უბნისათვის ადგილი აქვს  $U$ -სა და  $\bar{E}$ -ს შორის შემდეგ თანაფარდობას: თუ ზემოთ მოყვანილი  $C_p = f(T)$  ფორმულით პერიოდული სისტემის რომელიმე ელემენტისათვის მოცემული ჯგუფიდან, ექსპერიმენტული მრუდიდან განვსაზღვრავთ  $U_1$ -ის მნიშვნელობას და ამავე ჯგუფის სხვა ელემენტისათვის ავიღებთ  $U_2$ -ის მნიშვნელობას იმდენჯერ მეტს ან ნაკლებს, რამდენჯერაც  $\bar{E}$ -ის შესაბამისი სიდიდეები მეტია ან ნაკლებია ერთმანეთზე და  $U_2$ -ის ამ მნიშვნელობას ჩავსვამთ ფორმულაში  $C_p = f(T)$ , მაშინ გამოთვლილი მრუდი სათანადო ტემპერატურულ ინტერვალში დაემთხვევა ექსპერიმენტულს. აღვნიშნოთ, რომ მოყვანილი მსჯელობა სამართლიანია პერიოდული სისტემის ყველა ელემენტისათვის, მათი ვალენტობის სპეციფიკის გათვალისწინებით.

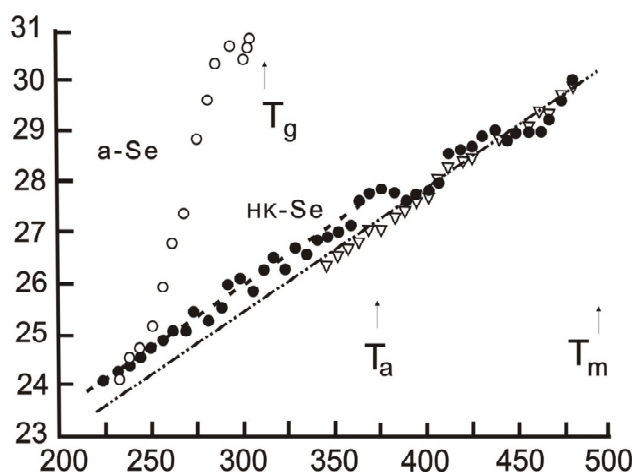
**9.2. ნანომასალებში სითბოტევადობის დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე**

ნანომასალების სითბოტევადობა იზრდება მისი შემადგენელი ნანონაწილაკების ზომების შემცირებასთან ერთად (იხ. ცხრილი 4).

**ცხრილი 4.** ნანომასალებისა და მსხვილმარცვლოვანი მასალების სითბოტევადობების მნიშვნელობების შედარება.

ნივთიერება	ნანონაწილაკის ზომა $L$ , nm	სითბოტევადობა $C_p$ , J / mole	მსხვილმარცვლოვანი, $> 100$ nm
Pd	6	37	25
Cu	8	26	24
Se	10	24.5	24.1
Ru	15	28	23

ნახ. 25-ზე მოყვანილია ნანონაწილაკებისგან და მარცვლებისგან შედგენილი მასალების სითბოტევადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე, საიდანაც ჩანს, რომ 400 K-მდე ნანომასალის სითბოტევადობა მეტია, შემდეგ კი უტოლდება მარცვლოვანი მასალის სითბოტევადობას. ამ ექსპერიმენტული ფაქტების ასახსნელად ჩვენ გამოვიყენებთ ზემოთ ჩამოყალიბებულ ახალ წარმოდგენებს მყარი სხეულების სითბოტევადობის ფიზიკური ბუნების შესახებ. კერძოდ, იმ ფაქტს, რომ რაც ნაკლებია ვალენტური ელექტრონების ბმის სიხისტე მათ იონურ გულთან, მით მეტია სითბოტევადობის მნიშვნელობა და რომ მყარ სხეულებში ქიმიური ბმის სიხისტე მცირდება ანტიდამაკავშირებელი ელექტრონების გაჩენით.



**ნახ. 25.** სითბოტევადობის ტემპერატურული დამოკიდებულება:

- – ნანონაწილაკებისაგან შედგენილ მასალაში,
- – მსხვილმარცვლოვან მასალაში.

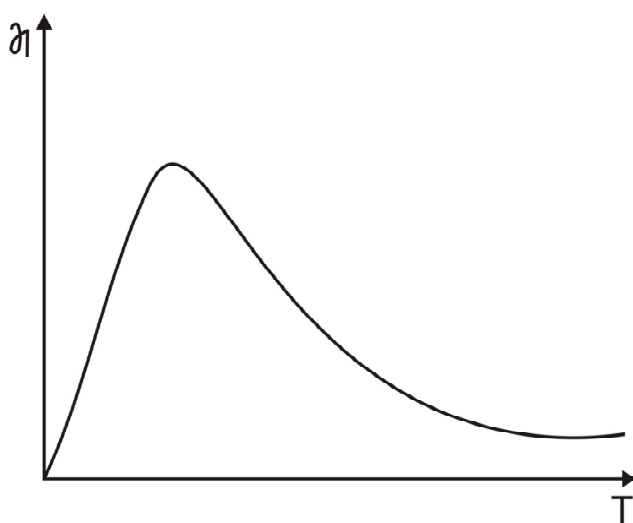
ჩვენს მიერ უკვე არაერთხელ იქნა აღნიშნული, რომ ნანომასალებში ნანონაწილაკების განსაზღვრული ზომებიდან დაწყებული წარმოიქმნება აკვანების ეფექტური კონცენტრაცია, რომელიც ასუსტებს ქიმიურ ბმებს, რაც ასევე ნიშნავს ქიმიური ბმის სიხისტის შემცირებას, და რომ ნანონაწილაკების ზომების შემცირებასთან ერთად ეს კონცენტრაცია იზრდება.



ნანონაწილაკებში ეფექტური კონცენტრაციის გამო ქიმიური ბმის სიხისტის შემცირება იწვევს ქიმიური ბმების დეფორმაციის ალბათობის ზრდას და, როგორც შედეგს, სითბოტევადობის მნიშვნელობის მატებას. ნანომასალის და მარცვლოვანი მასალის სითბოტევადობების ერთნაირი მნიშვნელობები 400 K-ის შემდეგ აიხსნება იმით, რომ ამ ტემპერატურის მიღწევასას ნანონაწილაკების ზომები რეკრისტალიზაციის გამო ხდება ისეთი, და ასევე ეფექტური კონცენტრაცია იმდენად მცირდება, რომ ისინი უკვე გავლენას ვეღარ ახდენენ ქიმიურ ბმებზე.

### 9.3. სითბოგამტარობის ფიზიკური ბუნება მყარ სხეულებში

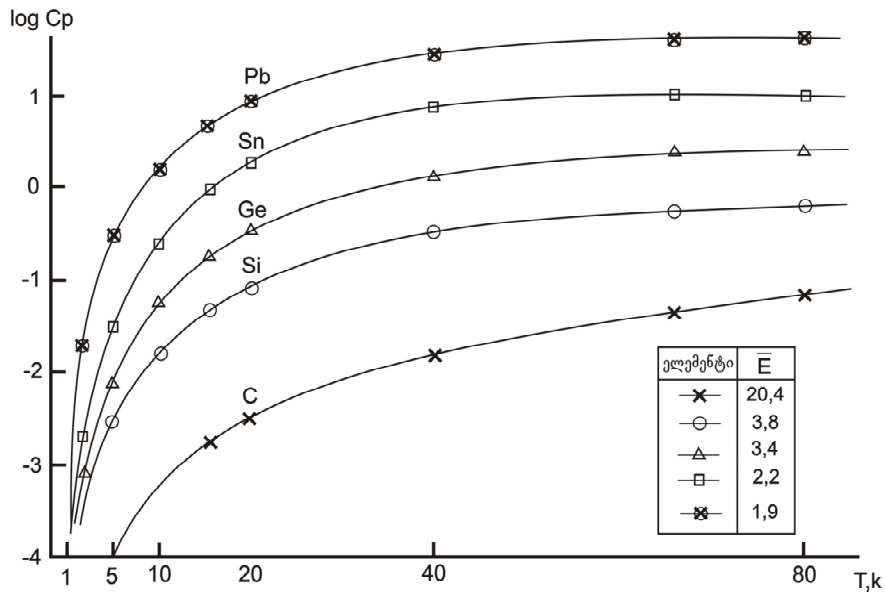
ითვლება, რომ სითბოგამტარობა მყარ სხეულებში ხორციელდება ატომური და ელექტრონული ქვესისტემებით და მისი კოეფიციენტი გამოისახება ფორმულით  $\kappa = C_p v l / 3$ , სადაც  $l$  არის ფონონის ან ელექტრონის თავისუფალი განარბენის სიგრძე, ხოლო  $v$  – ბგერის სიჩქარე მყარ სხეულში მესრული სითბოგამტარობის შემთხვევაში ან ელექტრონის სიჩქარე ელექტრონული სითბოგამტარობის დროს. აქედან გამომდინარე მიღებულია, რომ მოცემული ნივთიერებისათვის  $\kappa$ -ის ცვლილება განპირობებულია თავისუფალი განარბენის ცვლილებით, რაც ხორციელდება ფონონების ან ელექტრონების გაბნევის სხვადასხვა მექანიზმით. ამიტომ ავტორები, რომლებიც ცდილობენ დაადგინონ სითბოგამტარობის ფიზიკური ბუნება, იკვლევენ გაბნევის მექანიზმებს. მიუხედავად მრავალი თეორიული შრომისა, რომლებშიც გამოყენებულია ურთულესი მათემატიკური გამოთვლები, რამდენად საკვირველიც არ უნდა იყოს, სითბოგამტარობის ფიზიკური ბუნება მყარ სხეულებში ჯერ-ჯერობით დადგენილი არ არის. სითბოგამტარობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას აქვს რთული სახე: დაბალ ტემპერატურებზე ის ტემპერატურის მომატებით ძალზე სწრაფად იზრდება და შემდეგ ცვალებადი სიჩქარით მცირდება (ნახ. 26). სხვადასხვა მარტივ მყარ სხეულებში, რომ აღარაფერი ვთქვათ რთულ ნივთიერებებზე, ამ ცვლილების ტემპერატურული არე და სიჩქარე სხვადასხვაა და არსებული წარმოდგენებით არა თუ რაოდენობრივად ვერ აღიწერება, თვისობრივადაც კი ვერ აიხსნება. ეს იმაზე მეტყველებს, რომ ნაპოვნი უნდა იყოს ახალი წარმოდგენები, რომლებზე დაყრდნობითაც შესაძლებელი იქნება ამ რთული მოვლენის აღწერა.



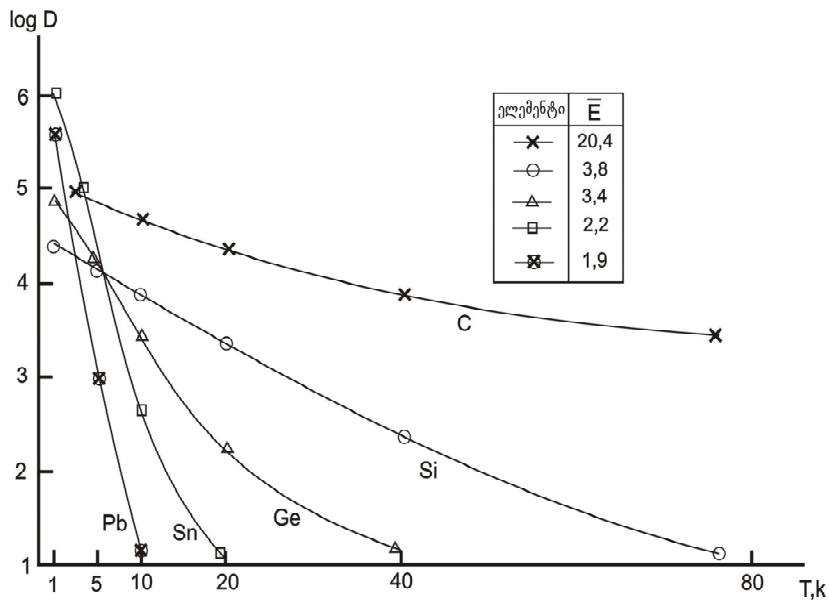
ნახ. 26. მყარი სხეულის სითბოგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

სითბოგამტარობა მყარ სხეულებში ხორციელდება ერთი ატომიდან მეორეზე ენერჯის გადაცემის საშუალებით. ატომები კი ერთმანეთთან დაკავშირებულნი არიან ქიმიური ბმებით,

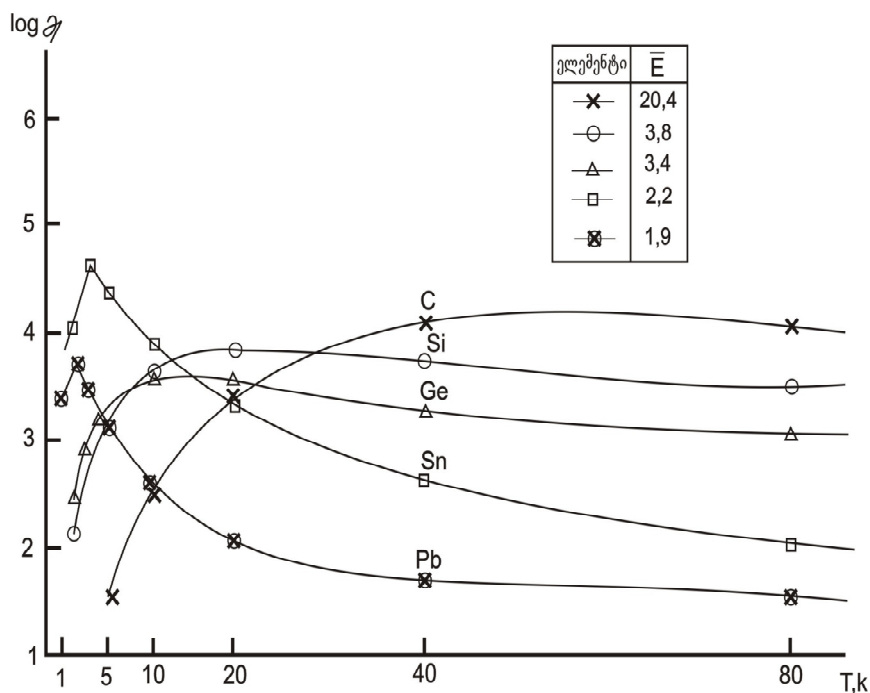
ამიტომ მათი როლი სითბოგამტარობის პროცესში, ჩვენი აზრით, გადამწყვეტი უნდა იყოს. შევეცადოთ გამოვააშკაროთ ეს როლი სითბოგამტარობის რთულ პროცესში. წინა პარაგრაფში ნაჩვენებია იყო ქიმიური ბმის დეფორმაციის როლი სითბოტევადობის ფიზიკურ ბუნებაში. ქიმიური ბმის დეფორმაციის დასახასიათებლად ჩვენ შემოვიღეთ ვალენტური ელექტრონების ბმის საშუალო ენერჯის სიმკვრივე  $\bar{E}$ , რომელსაც ვუწოდებთ ქიმიური ბმის სიხისტე. იგი კარგ კორელაციაშია სითბოტევადობების მნიშვნელობებთან.



ნახ. 27. პერიოდული სისტემის IV ჯგუფის ელემენტების სითბოტევადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.



ნახ. 28. პერიოდული სისტემის IV ჯგუფის ელემენტების ტემპერატურაგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

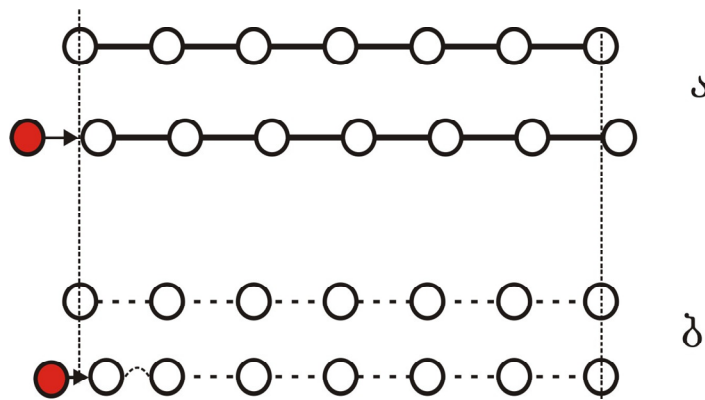


ნახ. 29. პერიოდული სისტემის IV ჯგუფის ელემენტების სითბოგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

კერძოდ, რაც ნაკლებია სიხისტე, მით სწრაფად იზრდება  $C_p$ -ის მნიშვნელობა, მაგრამ სითბოგამტარობის  $\bar{E}$ -სთან შედარება გაძნელებულია, რადგან სხვადასხვა ელემენტების სითბოტევადობის მნიშვნელობების თანაფარდობა განსხვავებულ ტემპერატურულ არეებში ხანდახან დიამეტრალურად საწინააღმდეგოა. ერთ ტემპერატურულ არეში ერთი ელემენტის სითბოტევადობის მნიშვნელობა შეიძლება იყოს მეტი მეორისაზე, სხვა ტემპერატურულ არეში კი – პირიქით. მაგალითად, გავრცელებულია სტერეოტიპი, რომ ვერცხლი უფრო კარგი სითბოგამტარია, ვიდრე სხვა მეტალები. (1 – 130) K ინტერვალში სპილენძის სითბოგამტარობა მეტია, ვიდრე ვერცხლის და მხოლოდ უფრო მაღალ ტემპერატურებზე იცვლება თანაფარდობა საპირისპიროთი. სითბოგამტარობის კოეფიციენტი განისაზღვრება ორი გარემოებით: სითბოტევადობით  $C_p$  და სითბოს ერთეულოვანი სიდიდის დიფუზიით, რომელიც აღიწერება დიფუზიის კოეფიციენტით  $D = vl/3$ . ამ სიდიდეს სხვაგვარად ტემპერატურაგამტარობას უწოდებენ. ორივე ამ მოვლენის ტემპერატურული დამოკიდებულება ერთმანეთის საპირისპირო ხასიათისაა. აბსოლუტური ნულიდან ტემპერატურის მომატებით  $C_p$ -ის მნიშვნელობა იზრდება (ნახ. 27),  $D$  კი კლებულობს თავისი მაქსიმალური მნიშვნელობიდან, რომელიც გაზომილია ყველაზე დაბალ ტემპერატურაზე (ნახ. 28); ხოლო სითბოგამტარობის კოეფიციენტი, რომელიც მათ ნამრავლს წარმოადგენს და  $\kappa = C_p D$  ჯერ იზრდება და მერე მცირდება (ნახ. 29). სხვადასხვა ნივთიერებებისათვის  $C_p$ -ის,  $D$ -ის და  $\kappa$ -ის ცვლილების სიჩქარეები სრულიად განსხვავებულია (ნახ. 27, 28, 29). მაგრამ, როგორც ქვემოთ იქნება ნაჩვენები, ისინი კორელირებენ ქიმიური ბმების სიხისტესთან.

ზემოთ ნაჩვენები იყო, რომ  $C_p$ -ის მნიშვნელობის ზრდა ტემპერატურასთან ერთად განპირობებულია ქიმიური ბმების დეფორმაციით და რხევების ინტენსივობის მატებით, და რომ ტემპერატურის ცვლილების მთელ არეში  $C_p$ -ის მნიშვნელობა იზრდება და გადის ნაჯერობაზე (ნახ. 27).  $D$ -ის შემცირება კი გამოწვეულია მხოლოდ ქიმიური ბმების დეფორმაციით, ანუ სიხისტის შემცირებით ( $D$ -ის შემცირება ტემპერატურის მომატებისას, რომ ქიმიური ბმების დეფორმაციის ალბათობის ზრდით არის გამოწვეული იქედანაც ჩანს, რომ ტემპერატურის

მომატებით იზრდება ტემპერატურული გაფართოების კოეფიციენტი, რაც ცალსახად ქიმიური ბმების დაგრძელებით ანუ დეფორმაციით არის გამოწვეული), ე.ი.  $C_p$ -ის მნიშვნელობის ზრდა დასაწყისში უფრო დიდია, ვიდრე  $D$ -ის შემცირება, ამიტომ  $K$  ძალზე დაბალ ტემპერატურებზე ჯერ იზრდება და შემდეგ მცირდება (ნახ. 29). ასე რომ,  $K$ -ის მნიშვნელობის კლება განპირობებულია  $D$ -ის შემცირებით. აღმოჩნდა, რომ პერიოდული სისტემის მოცემული ჯგუფის ელემენტისთვის რაც ნაკლებია  $\bar{E}$ -ის მნიშვნელობა, მით უფრო დაბალ ტემპერატურაზე იწყება  $D$ -ის შემცირება, მიმდინარეობს უფრო სწრაფად და მიიღწევა  $K$ -ის მაქსიმუმი (ნახ. 29). ეს კორელაცია სამართლიანია ელემენტების პერიოდული სისტემის ყველა ჯგუფისათვის. ზემოთ მოყვანილი მსჯელობიდან აშკარაა, რომ  $\bar{E}$ -ს აქვს გადამწყვეტი როლი სითბოგამტარობის პროცესში. მაგრამ  $\bar{E}$  მოცემული ელემენტისათვის მუდმივი სიდიდეა, ხოლო  $C_p$ ,  $D$  და  $K$  ტემპერატურის მიხედვით იცვლებიან.  $\bar{E}$  ცალკეული ატომის მახასიათებელი სიდიდეა, რომელიც იცვლება, როცა ატომი ქიმიურ ბმას წარმოქმნის. ქიმიური ბმები კი, როგორც ცნობილია, სუსტდება ტემპერატურის მომატების შედეგად. აქედან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ  $D$ -ისა და  $K$ -ის მნიშვნელობების შემცირება ტემპერატურის ზრდასთან ერთად განპირობებულია ქიმიური ბმების სიხისტის შესუსტებით.

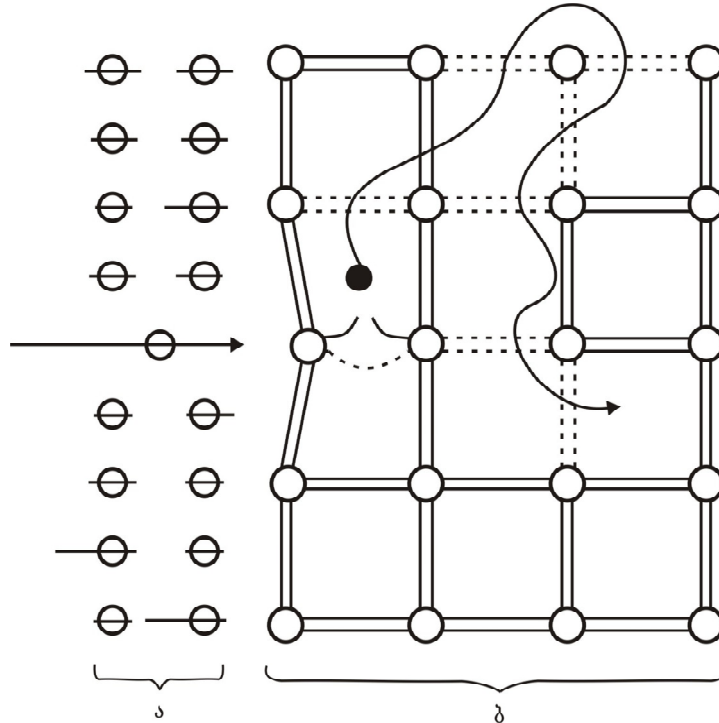


**ნახ. 30.** მყარი სხეულის წარმოდგენა ატომების ერთგანზომილებიანი წყობის საშუალებით. ა) აბსოლუტური სიხისტის მქონე ქიმიური ბმის შემთხვევა; ბ) ძალზე დაბალი სიხისტის მქონე ქიმიური ბმის შემთხვევა.

აუცილებელია დავადგინოთ სიხისტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მექანიზმი. საილუსტრაციოდ განვიხილოთ სითბოს გადაცემის უმარტივესი მოდელი. წარმოვიდგინოთ ორი მყარი სხეული, შედგენილი ერთნაირი ატომების ჯაჭვის სახით, ანუ ერთი ხაზოვანი წყობისაგან. დავუშვათ, რომ ერთში ისინი დაკავშირებული არიან აბსოლუტური სიხისტის მქონე ქიმიური ბმებით (ნახ. 30ა), ხოლო მეორეში – ძალიან მცირე სიხისტის ბმებით (ნახ. 30ბ). გადასაცემი სითბო წარმოვიდგინოთ ატომის სახით, რომელიც ეჯახება წყობის განაპირა ატომს. პირველ შემთხვევაში იმპულსი გადაეცემა ჯაჭვის (წყობის) ბოლო ატომს დაჯახების დროის განმავლობაში, ე.ი. ძალზე სწრაფად. მეორე შემთხვევაში ან სულ არ გადაეცემა, ან ძალიან ნელა, რადგან მთელი ენერგია დაიხარჯება და წავა პირველი და მეორე ატომის ქიმიური ბმების დეფორმაციაზე და ა.შ. პირველ შემთხვევაში ადგილი ექნება უსასრულოდ დიდ სითბოგამტარობას, მეორე შემთხვევაში მას თითქმის არ ექნება ადგილი. ეს ორი ზღვრული მაგალითი გვიჩვენებს, რომ სითბოგამტარობის პროცესში ქიმიური ბმის დეფორმაციას უნდა ჰქონდეს გადამწყვეტი მნიშვნელობა.

ითვლება, რომ ატომებს შორის ქიმიური ბმების შესუსტების მიზეზი არის ატომების რხევების კინეტიკური ენერჯიის მატება ტემპერატურის გაზრდის შედეგად, მაგრამ, ჩვენი

აზრით, ქიმიური ბმების შესუსტება ზორციელდება აკვაზების გაჩენით, რომლებიც შეიძლება წარმოქმნილი იყოს ნებისმიერი გზით: ტემპერატურით (რხეევით), სინათლით, წნევეთ და ა.შ. ქვემოთ მოყვანილი იქნება სითბოს გადატანის დროს წარმოქმნილი აკვაზების  $D$ -ის და  $K$ -ის ტემპერატურულ ცვლილებაზე მოქმედების მოდელი.



**ნახ. 31.** სითბოს გადაცემის აქტის მოდელის სქემატური გამოსახულება. ა) სითბოს წყაროს ატომები – ჰორიზონტალური ხაზების სიგარძე სიმბოლურად გამოხატავს მათი კინეტიკური ენერჯიის სიდიდეს; ბ) სითბოგამტარი მასალის კრისტალური მეხერი და მასში წარმოქმნილი აკვაზის მოძრაობის შესაძლო ტრაექტორია.

სითბოს გადაცემის პროცესის დროს სითბოს წყაროს ატომები მათი კინეტიკური ენერჯიის ფლუქტუაციის გამო სითბოს გადამცემ ნივთიერებას (საკვლევ ნიმუშს) ეჯახებიან სხვადასხვა ენერჯიით (ნახ. 31). მათ შორის განსაზღვრული ალბათობით აღმოჩნდება ატომი ისეთი ენერჯიით, რომელიც საკმარისია სითბოს გადამცემ მასალაში გადაიყვანოს ელექტრონი დამაკავშირებელი ზონიდან ანტიდამაკავშირებელ ზონაში, ე.ი. წარმოქმნას აკვაზი, რომელიც ასუსტებს იმ ატომის ქიმიურ ბმას, რომელთანაც ის აღმოჩნდება. მეტალების შემთხვევაში ელექტრონების გადასვლა არა მარტო ანტიდამაკავშირებელ ზონაში, არამედ უკვე ფერმის ღონიდან მის მაღლა მყოფ დამაკავშირებელ ღონეებზე ასუსტებს ქიმიურ ბმას. ამით არის გამოწვეული, რომ მეტალებში  $D$ -ის მნიშვნელობის ვარდნა უფრო სწრაფად მიმდინარეობს, ვიდრე ნახევარგამტარებსა და დიელექტრიკებში. მაგალითისათვის Sn და Pb შევადაროთ Ge-ს, Si-სა და C-ს (ნახ. 28). დაბალ ტემპერატურებზე დიელექტრიკებში აკვაზის წარმოშობის ალბათობა ძალზე მცირე, მაგრამ მაინც სასრულო სიდიდეა. მიუხედავად იმისა, რომ ამ ტემპერატურებზე აკვაზების კონცენტრაციის მნიშვნელობა ნულთან ახლოა, ისინი მაინც თამაშობენ მნიშვნელოვან როლს, რადგან მათი მოქმედების არე ძალზე მცირეა და ამ არის მოცულობიდან გამოთვლილი ეფექტური კონცენტრაცია საკმარისი იქნება იმისათვის, რომ შეცვალოს ამ არეში არსებული ქიმიური ბმების სიხისტე (ნახ. 31). კინეტიკური ენერჯიის ფლუქტუაციით წარმოქმნილი ერთი აკვაზი უკვე ცვლის ამა თუ იმ ატომს (რომელსაც დაეჯახა სითბოს წყაროს ატომი) და მის მეზობელს შორის ქიმიური ბმის სიხისტეს. სინამდვილეში

აკვანი თავის არსებობის დროის განმავლობაში რეკომბინაციამდე აღმოჩნდება გაცილებით მეტ ატომებთან ზედაპირულ არეში და შეამცირებს მათ შორის ბმის სიხისტეს.

შევაფასოთ ქიმიური ბმის ენერჯიის სიხისტის შემცირება ტემპერატურის მატებით. ზემოთ ნათქვამი იყო, რომ ატომებს შორის ქიმიური ბმის ენერჯია სუსტდება მათ შორის აკვანის გაჩენის შედეგად. ერთი აკვანის გაჩენის ალბათობა, როგორც იყო აღნიშნული,  $W = A \exp(-E_g / kT)$ , სადაც  $E_g$  არის სითბოს გამტარი საკვლევი მასალის აკრძალული ან ფსევდოაკრძალული ზონა, ხოლო  $T$  – სითბოს წყაროს ტემპერატურა,  $k$  – ბოლცმანის მუდმივა (ორი აკვანის გაჩენის ალბათობა გაცილებით მცირეა და თითქმის ნულის ტოლია). თუ ერთი აკვანი ქიმიური ბმის ენერჯიას ამცირებს  $E_g / 2$  სიდიდით, მაშინ ატომის მოცულობაზე მოსული შემასუსტებელი ენერჯიის სიმკვრივე იქნება  $E_g / 2V_a$ , რომლითაც შემცირდება  $\bar{E}_0$ . ამ შემთხვევაში  $\bar{E} = \bar{E}_0 - (E_g / 2V_a) A \exp(-E_g / kT)$ .

ახლა გავარკვიოთ, თუ როგორ არის  $\bar{E}$  დაკავშირებული  $D$ -ის განმსაზღვრელ პარამეტრებთან. მივიღოთ, რომ  $D = \nu l$ , სადაც, ჩვენი წარმოდგენით,  $\nu$  არის ატომის რხევის საშუალო სიჩქარე, ხოლო  $l$  – ატომთა შორის მანძილი სითბოს გავრცელების მიმართულებით. აბსოლუტური სიხისტის პირობებში  $l_0$  არ იცვლება (ნახ. 30), ხოლო ქიმიური ბმის დეფორმაციის დროს იგი მცირდება. დეფორმაციის ალბათობა შეიძლება გამოვხატოთ, როგორც  $\exp(-(\bar{E}_0 - \bar{E}) / (kT)')$ , სადაც  $(kT)'$  არის ერთი ატომის მოცულობაზე მოსული კინეტიკური ენერჯიის სიმკვრივე  $(kT)' = kT / V_a$ , მაშინ  $D = \nu l_0 \exp(-(\bar{E}_0 - \bar{E}) / kT)$ . აქედან ჩანს, რომ  $D$  ძლიერ არის დამოკიდებული  $\bar{E}$ -ის ცვლილებაზე.

ზემოთ თქმულიდან აშკარაა, რომ აკვანების წარმოქმნით მცირდება ტემპერატურაგამტარობა და, შესაბამისად, სითბოგამტარობაც.

#### 9.4. სითბოგამტარობა ნანომასალებში

ნანომასალებში სითბოტევადობის შესახებ მონაცემები ერთმანეთისაგან განსხვავდება იმის მიხედვით, თუ როგორ არის დამზადებული ნანომასალა, რა ზომებისაა მათი შემადგენელი ნანონაწილაკები და მთელი ნანომასალის რა ნაწილს წარმოადგენენ ისინი. მაგრამ ყველა ამ ექსპერიმენტულ მონაცემს საერთო აქვს ის, რომ სითბოგამტარობის მნიშვნელობები ნანომასალებში ნაკლებია, ვიდრე იგივე ნივთიერების კომპაქტურ ნიმუშებში. იგივე ითქმის ტემპერატურაგამტარობაზე, მაგალითად, Ag-ის ნანომასალის შემადგენელი ნანონაწილაკების, ზომებით (20 – 47) nm, ტემპერატურაგამტარობის მნიშვნელობა გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე კომპაქტური ვერცხლის. ამ ფაქტების ახსნა ადვილია ნანონაწილაკებში არსებული აკვანების ეფექტური კონცენტრაციის გამოყენებით. ეფექტური კონცენტრაცია ასუსტებს ქიმიურ ბმებს, ანუ მათ სიხისტეს უფრო მეტად, ვიდრე ნანონაწილაკის ზომის მქონე კომპაქტური მასალის მოცულობაში რეალური კონცენტრაცია. ქიმიური ბმის სიხისტის შემცირებით, როგორც ზემოთ იყო ნაჩვენები, მცირდება ტემპერატურაგამტარობა და სითბოგამტარობა.

### 10. დასკვნითი შენიშვნები

წინამდებარე სტატიის არსი შეიძლება შემდეგი დასკვნების სახით ჩამოვაყალიბოთ (ძირითადად გამოყენებული იქნა შრომები [1–7]).

ნანონაწილაკები ზომების მიხედვით მოთავსებულია მცირე მოლეკულებსა და კომპაქტურ მყარ სხეულებს შორის და თავისი თვისებებით განსხვავდება ორივე მეზობლისაგან. მყარი სხეულების ფიზიკური თვისებები ემორჩილება სათანადო კანონზომიერებებს, მოლეკულები კი სხვა კანონზომიერებებით ხასიათდება. ნანონაწილაკები, ისევე როგორც მყარი სხეულები,

მოლეკულებისაგან განსხვავებით, ხასიათდება კოლექტიური თვისებებით (ფაზური მდგომარეობა, სითბო და ელექტროგამტარებლობა და ა.შ.). მაგრამ ეს თვისებები დამოკიდებული აღმოჩნდა მათ ზომებზე (ნახ. 1). ნანონაწილაკების შექმნამ და მათი თვისებების შესწავლის პირველმა შედეგებმა აჩვენა, რომ კაცობრიობას საქმე აქვს მატერიის აქამდე უცნობ ფორმასთან.

დღეისათვის მყარი სხეულების და მოლეკულების თვისებები და კანონზომიერებები კარგად არის შესწავლილი და არსებობს მათ შესახებ ფიზიკური წარმოდგენები, რომლებიც უმრავლეს შემთხვევაში ხსნიან ამ კანონზომიერებებს, მაგრამ სამწუხაროდ არის ბევრი ექსპერიმენტული ფაქტი, რომლებიც ამ წარმოდგენებით ვერ აიხსნება. ნანონაწილაკების თვისებების მათ ზომებზე დამოკიდებულების ახსნა ტრადიციული მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიის საფუძველზე შეუძლებელი აღმოჩნდა. ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია კონდენსირებულ გარემოში ატომის გადაადგილების ახალი წარმოდგენები, დამტკიცებული თეორიულად და ექსპერიმენტულად, რომლებიც ხსნიან მყარ სხეულებში ყველა ექსპერიმენტულ ფაქტს.

ამ წარმოდგენების თანახმად, ნივთიერების ყველა თვისება განისაზღვრება მის შემადგენელ ატომებს შორის ქიმიური ბმების მდგომარეობით მოცემულ პირობებში. ცნობილია, რომ, მყარ სხეულებში, ისე როგორც მოლეკულებში, ქიმიურ ბმაში მონაწილე ელექტრონები შეიძლება იმყოფებოდნენ ორ კვანტურ მდგომარეობაში, როდესაც ისინი ან აძლიერებენ ან ასუსტებენ ატომებს შორის ქიმიურ ბმებს. პირველ შემთხვევაში ისინი იმყოფებიან დამაკავშირებელ ორბიტალებზე, მეორეში კი – ანტიდამაკავშირებელზე. მყარ სხეულებში და მათ ნაღობებში ორბიტალები გაერთიანებული არიან ზონებში (ნახ. 2). დიელექტრიკებში და ნახევარგამტარებში დამაკავშირებელი (ვალენტური) და ანტიდამაკავშირებელი (გამტარებლობის) ზონები ერთმანეთისაგან გამოყოფილი არიან მოცემული ნივთიერებისათვის დამახასიათებელი განსაზღვრული სიდიდის აკრძალული ზონით (ნახ. 3ა). მეტალებში კი ისინი გადაფარული არიან და ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლისათვის საჭირო ენერგია განისაზღვრება ენერგეტიკული მანძილით ფერმის დონიდან ანტიდამაკავშირებელი ზონის ქვედა კიდემდე, რომელსაც ფსევდოაკრძალული ზონა ეწოდება (ნახ. 3ბ).

ელექტრონის გადასვლით დამაკავშირებელი ზონიდან ანტიდამაკავშირებელ ზონაში ან ინჟექციის შედეგად წარმოქმნილი თავისუფალი ელექტრონი ანტიდამაკავშირებელ ზონაში და თავისუფალი ადგილი (ხვრელი) დამაკავშირებელ ზონაში წარმოადგენენ ანტიდამაკავშირებელ კვაზინაწილაკებს (ადკნ), რომელთა აღსანიშნავად გამოიყენება ტერმინი “აკვაზი”. იმის მიუხედავად, თუ რა საშუალებით ხორციელდება მათი რიცხვის ცვლილება (ტემპერატურით, სინათლით და ა.შ.), აკვაზები ასუსტებენ იმ ატომების ქიმიურ ბმებს, რომელთანაც ისინი მოხვდებიან.

ამ წარმოდგენების თანახმად, ნივთიერების ენერგეტიკული ზონების სტრუქტურა, მათი ერთმანეთის მიმართ ენერგეტიკულ სკალაზე განლაგება და მათი შევსება ელექტრონებით მოცემულ ტემპერატურაზე განსაზღვრავს მოცემული ნივთიერების ყველა თვისებას. ამ მახასიათებლების უმთავრესად კი, დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებზე ელექტრონების რაოდენობის ცვლილება, რაიმე ზემოქმედების შედეგად, იწვევს ნივთიერების ყველა თვისების ცვლილებას (აგრეგატული მდგომარეობა, გამტარებლობა, მექანიკური და ოპტიკური თვისებები და სხვა).

კონდენსირებულ გარემოში რომელიმე ატომთან შეიძლება მოხვდეს რამოდენიმე ადკნ, მათი ქაოსური მოძრაობის შედეგად, გარკვეული ალბათობით (აკვაზების მოცემული კონცენტრაციისათვის) და იმდენად შეასუსტოს ამ ატომის ქიმიური ბმები, რომ გაუადვილოს მას გადაადგილება კრისტალურ მესერში. ატომის გადაადგილების ალბათობისათვის მიიღება შემდეგი გამოსახულება

$$W_A = A(n_{\text{quasi}} / N_a)^\beta W_{ph}, \quad (1)$$

სადაც  $n_{aquasi}$  არის აკვაზების კონცენტრაცია,  $N_a$  – ნივთიერების ატომების კონცენტრაცია,  $W_{ph}$  – სათანადო სიდიდის ფონონის მოცემულ ატომთან მოსვლის ალბათობა,  $A$  – ტემპერატურაზე სუსტად დამოკიდებული კოეფიციენტი,  $\beta$  – ატომის გადაადგილებისათვის საჭირო მასთან მოსული აკვაზების რიცხვი. ამ გამოსახულებიდან ჩანს, რომ ეს ალბათობა უმთავრესად განისაზღვრება აკვაზების კონცენტრაციით და არა ტემპერატურით, განსხვავებით მიღებული წარმოდგენებისაგან, რომლის მიხედვით იგი ექსპონენციალურად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე:

$$W_A = B \exp(-U/kT) \quad (2)$$

( $U$  არის ატომის გადაადგილებისათვის საჭირო აქტივაციის ენერგია,  $T$  – აბსოლუტური ტემპერატურა,  $k$  – ბოლცმანის მუდმივა,  $B$  – ტემპერატურაზე სუსტად დამოკიდებული კოეფიციენტი).

ატომის გადაადგილების ახალი მექანიზმი სამართლიანია ნანონაწილაკებისთვისაც, მათი ელექტრონული სტრუქტურის სპეციფიკის გათვალისწინებით, რომელიც წარმოადგენს დამაკავშირებელი და ანტიდამაკავშირებელი დონეების ერთმანეთთან საკმაოდ ახლოდ განლაგებულ დისკრეტულ სპექტრს. ნანონაწილაკების შემთხვევაში ანტიდამაკავშირებელ დონეზე რაიმე გზით გადაყვანილი ელექტრონები იმოდრავებენ ანტიდამაკავშირებელ, ხოლო ხვრელები დამაკავშირებელ დონეებზე თავისუფლად, თუ ამ დონეებს შორის ენერგეტიკული მანძილი  $kT$  რიგისაა, რაც ხორციელდება ოთახის ტემპერატურაზე.

აღკნ მოძრაობის დროს მიაღწევს რა ნანონაწილაკის ზედაპირს, აირეკლება მისგან. ზედაპირიდან აკვაზების არეკვლის გამო ისინი ვერ გადიან ნანონაწილაკიდან, განსხვავებით კომპაქტურ სხეულში მოთავსებული იგივე მოცულობის არისაგან (ნახ. 6), ამიტომ აკვაზები ნანონაწილაკში მოთავსებულ ატომებთან უფრო ხშირად აღმოჩნდებიან, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულში, რაც ზრდის მათ ბმების შემასუსტებელ ზემოქმედებას. ეს შეიძლება გამოიხატოს ეფექტური კონცენტრაციით, რომელიც რეალურზე მეტია იმდენად, რამდენად მეტჯერაც აღმოჩნდება მოცემულ ატომთან ნანონაწილაკში აკვაზი, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულში, ატომის ერთი რხევის პერიოდის ტოლი დროის განმავლობაში.

აკვაზების ერთნაირი კონცენტრაციის დროს ნანონაწილაკებში მათი ზომების სიმცირის გამო აკვაზები უფრო ხშირად მიაღწევენ და აირეკლებიან ნანონაწილაკის ზედაპირიდან. შედეგად ზედაპირთან მყოფი ატომების ქიმიური ბმები უფრო შესუსტებული იქნება, ვიდრე ნანონაწილაკის შიდა ნაწილში მყოფი ატომებისა. ბმების შესუსტება იწვევს აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს შემცირებას (ნახ. 7) და მოცემულ ტემპერატურაზე ელექტრონების გადასვლის ინტენსივობის გაზრდას, რაც განაპირობებს აკვაზების ჭარბ კონცენტრაციას ნანონაწილაკის ზედაპირულ ფენაში და აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს მნიშვნელობის შემდგომ შემცირებას. მიიღება ერთიდაიგივე ნივთიერების საინტერესო ენერგეტიკული სტრუქტურა, რომელსაც აქვს აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს სხვადასხვა მნიშვნელობა: ზედაპირთან უფრო მცირე, ვიდრე შუაგულში (ნახ. 7). ნანონაწილაკის ასეთი ელექტრონული სტრუქტურა განაპირობებს ზედაპირულ ფენაში აკვაზების სიჭარბეს და ამ ფენის მეტ სირბილეს შიდა არესთან შედარებით. აქედან გამომდინარე, ზედაპირულ ფენაში ატომების გადაადგილება უფრო ადვილია, ვიდრე ნანონაწილაკის შიდა არეში. ამკარაა, რომ ნანონაწილაკების ზომების შემცირებასთან ერთად ეფექტური კონცენტრაცია მატულობს. აქედან გამომდინარე, ატომის გადაადგილების აღმწერ ფორმულაში რეალური კონცენტრაციის ნაცვლად აღებული უნდა იყოს ეფექტური კონცენტრაცია, რომელიც ყოველი კონკრეტული ნანონაწილაკის ზომის და მოცემული პროცესის შემთხვევაში უნდა იქნას გამოთვლილი.

ზემოთ მოყვანილი წარმოდგენების საშუალებით მოცემულ ნაშრომში ახსნილია ნანონაწილაკებში მათ ზომებზე დამოკიდებული მესრის პარამეტრის, დებაის და ღნობის ტემპერატურის, მექანიკური თვისებების, დიფუზიის კოეფიციენტის, სითბოტევადობისა და სითბოგამტარობის ცვლილების მექანიზმი.



**დამატება 1**

განვიხილოთ მიგრაციის ახალი მექანიზმი ყველაზე კარგად შესწავლილ ნახევარგამტარებში, როგორცაა Ge და Si. შემდეგ ნაჩვენებია იქნება ამ მექანიზმის გამოყენება სხვა ნახევარგამტარების, მეტალებისა და მათი ნადნობების შემთხვევაში.

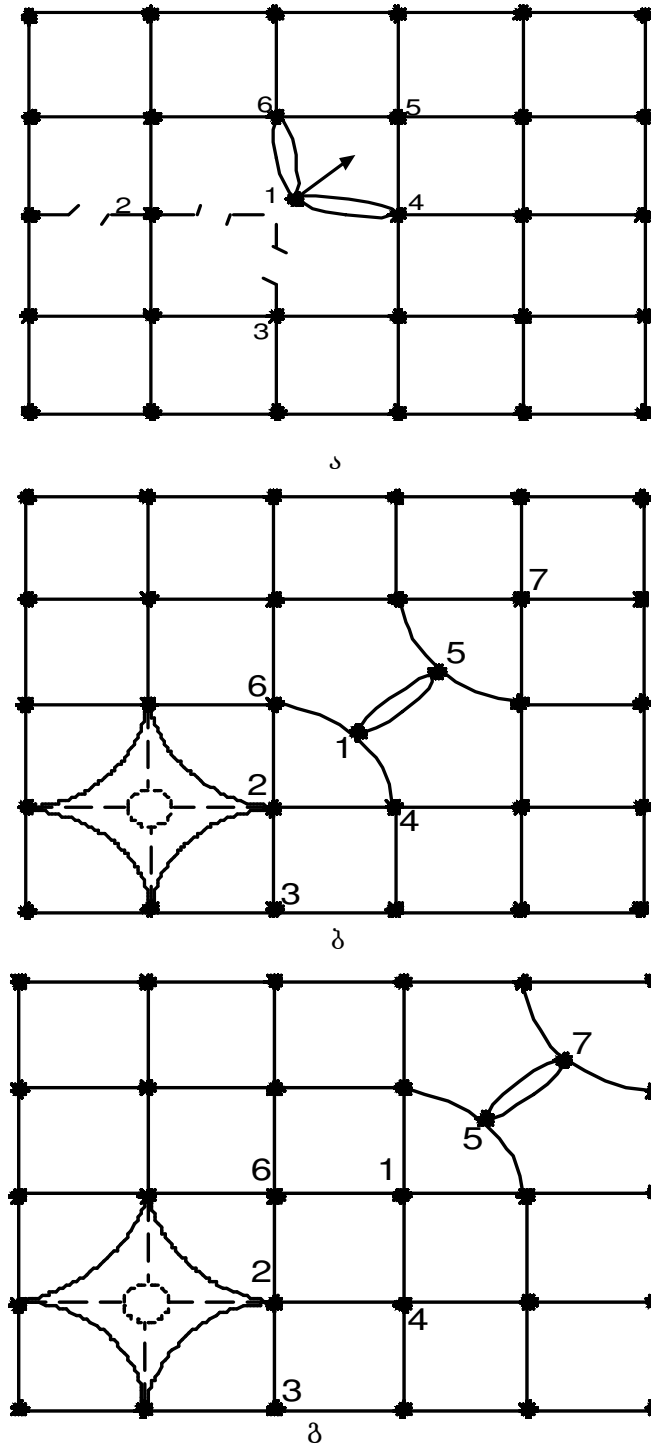
მიგრაციული ნახტომი აღიწერება მოდელით, რომელიც გულისხმობს შემდეგ ელემენტარულ აქტებს (ნახ. 5): დანიშნული ატომის გამოსვლა კვანძიდან, რაც რომელიმე მეზობელ ატომთან ჰანტელის შექმნის ტოლფასია (ჰანტელურს უწოდებენ ისეთ კვანძთაშორის მდგომარეობას, როცა ორი ატომი იმყოფება გარკვეულ მანძილებზე თავისუფალ კვანძთან; როგორც გამოთვლებმა აჩვენეს, მას ყველაზე ნაკლები პოტენციური ენერგია შეესაბამება სხვა კვანძთაშორის მდგომარეობებთან შედარებით; თვითდიფუზიის შემთხვევაში ელემენტარულ ნივთიერებებში ჰანტელი შედგება ერთნაირი ატომებისაგან, რომლებიც ერთნაირი მანძილით არიან დაცილებული თავისუფალი კვანძიდან); ერთ-ერთი მეზობელი ატომის გადასვლა განთავისუფლებულ კვანძში (ეს ორი თანმიმდევრული აქტი ფრენკელის ტიპის დეფექტის, ე.ი. ვაკანსიის და მის არეში გადასული ატომის ერთობლიობის, შექმნის ეკვივალენტურია); ჰანტელის დაშლის შედეგად დანიშნული ატომის მოხვედრა კვანძში, ხოლო მეორე ატომის მიერ ახალი ჰანტელის შექმნა. ყველა ეს აქტი განიხილება როგორც თანმიმდევრული, ამიტომ მიგრაციული ნახტომის ალბათობა წარმოადგენს მათი ალბათობების ნამრავლს.

ვთქვათ, ნახევარგამტარში რაიმე გზით გაჩენილია აკვანძები, მაშინ მოცემულ ატომთან, განსზაღვრული ალბათობებით, შეიძლება იმყოფებოდეს აკვანძების სხვადასხვა რაოდენობა, ამასთან, მით ნაკლები ალბათობით, რაც მეტია აკვანძების ეს რაოდენობა. ალმასის მესრის მქონე ნახევარგამტარებში თითოეულ ატომზე მოდის ოთხი დამაკავშირებელი ელექტრონი. მოცემული ატომის მეზობელ ატომებთან ბმის მაქსიმალური ძალა დამოკიდებული იქნება აკვანძების რაოდენობაზე მის მახლობლად. დავუშვათ, რომ Ge-ის ან Si-ის კრისტალში მოცემულ ატომთან, რომლის გადაადგილებასაც ჩვენ ვაკვირდებით (დანიშნული ატომი), რომელიმე ერთი მხრიდან მოვიდა ორი აკვანძი (ნახ. 5ა) და ორი ბმა შესუსტდა. მაშინ, როგორც ქიმიიდან ვიცით, ატომებს შორის მანძილები (1) – (2) და (1) – (3) გაიზრდება, ხოლო დანარჩენი ორი ბმა, სადაც უარყოფითი მუხტის სიმკვრივე მეტია, თავისკენ გადაქაჩავს დანიშნულ ატომს და იგი ამ ჯამური მოქმედების შედეგად აღმოჩნდება კვანძთაშორის მდგომარეობაში, სადაც მაშინვე ქმნის ჰანტელურ კვანძთაშორისო მდგომარეობას (5) ატომთან. წარმოიქმნება წყვილი – კვანძთაშორისი ატომი და ვაკანსია.

მაგრამ წერტილოვანი დეფექტების ეს წყვილი ვერ იქნება სტაბილური, ვინაიდან ვაკანსიასთან უახლოეს მანძილზე მყოფი კვანძთაშორისი ატომი, დამაკავშირებელი ელექტრონის ჩაჭერის შემთხვევაში, აღადგენს დამაკავშირებელი ელექტრონების სიმკვრივეს და მიიზიდება კვანძისაკენ. აქედან გამომდინარე, წარმოქმნილი წყვილის სტაბილიზაციისათვის აუცილებელია ატომის რხევის  $\tau$  პერიოდის განმავლობაში მეზობელი ატომის გადასვლა ვაკანტურ კვანძში; ამისათვის კი საჭიროა, რომ ამ ატომის ბმა შემდეგი კოორდინაციული სფეროს ატომებთან შემცირდეს მინიმუმ ნორმალური ბმის მნიშვნელობამდე (რადგანაც დამაკავშირებელი მუხტის გადაწელების გამო ამ ბმის სიდიდე გაზრდილი იყო), რათა ეს გადასვლა (ნახ. 5ბ) განხორციელდეს ფონონების დახმარებით. ამასთან, აუცილებელია მოცემულ ატომთან მაქსიმალური ენერგიის მქონე ფონონების არსებობა იმ რაოდენობით, რომელიც დნობის ტემპერატურაზე მათი საშუალო რიცხვის ტოლია, რადგანაც სტრუქტურის ყველაზე მეტი ცვლილება მიმდინარეობს სწორედ დნობის ტემპერატურაზე.

ატომის გამოსვლა კვანძთაშორისში და მეზობელი ატომის გადასვლა ვაკანსიაში თანმიმდევრული მოვლენებია და ფრენკელის ტიპის დეფექტის წარმოქმნის ალბათობა ტოლი იქნება მათი ალბათობების ნამრავლსა:

$$W_{\text{Formation}} = W_{\text{Interstitial}} W_{\text{Transition}} \cdot$$



**ნახ. 5.** მიგრაციული აქტის სქემა: ა) დანიშნული (1) ატომის გამოსვლა კვანძიდან; ბ) მეზობელ (5) ატომთან ჰანტელის შექმნა და (2) ატომის გადასვლა თავისუფალ კვანძში; გ) ჰანტელის დაშლა (1) ატომის კვანძში მოხვედრით და ახალი ჰანტელის შექმნა (5) და (7) ატომებით.

აქ  $W_{Interstitial}$  კვანძის ატომის კვანძთაშორისში გამოსვლის ალბათობაა, ხოლო  $W_{Transition}$  – მეზობელი ატომის ვაკანსიაში გადასვლის ალბათობა.  $W_{Interstitial}$  განისაზღვრება მოცემულ ატომთან ერთდროულად ორი აკვანის არსებობით ერთ ატომზე მოსულ  $V_a = 1/N_a$  მოცულობაში, სადაც  $N_a$  ატომების კონცენტრაციაა.

ერთი აკვაზის მოხვედრის ალბათობა  $V_a$  მოცულობაში იქნება  $2n_i/N_a$ , ამასთან  $n_e = n_h \equiv n_i$ , სადაც  $n_e$  და  $n_h$ , შესაბამისად, ელექტრონებისა და ხვრელების კონცენტრაციებია საკუთარი გამტარებლობის პირობებში; ხოლო  $\tau$  დროის განმავლობაში  $V_a$  მოცულობაში აკვაზის მოხვედრის ალბათობა მიიღება  $2n_i/N_a$  ალბათობის გამრავლებით იმ ატომების რიცხვზე, რომელთაც  $\tau$  დროის განმავლობაში მივა ეს კვაზინაწილაკი, ანუ სიდიდეზე  $n_{Chance} = \tau/t$ . აქ  $t = (t_e + t_h)/2$  არის  $V_a$  მოცულობაში კვაზინაწილაკის ყოფნის საშუალო დრო;  $t_e = 2r_a/v_e$  და  $t_h = 2r_a/v_h$  ( $r_a$  საშუალო ატომთაშორისი მანძილია, ხოლო  $v_e$  და  $v_h$ , შესაბამისად, ელექტრონების და ხვრელების საშუალო სიბრტყის სიჩქარეები). ორი კვაზინაწილაკის ერთდროული მოხვედრის ალბათობა  $V_a$  მოცულობაში  $\tau$  დროის განმავლობაში, იმ პირობით, რომ ერთი კვაზინაწილაკი ამ მოცულობაში უცდის მეორეს  $t$  დროის განმავლობაში იქნება:

$$W_{Interstitial} = 2n_{Chance}^2 (n_i / N_a)^2.$$

ალბათობა  $W_{Interstitial}$  განისაზღვრება, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ,  $V_a$  მოცულობაში  $\tau$  დროის განმავლობაში ანტიდამაკავშირებელი კვაზინაწილაკის მოსვლით და ატომთან მაქსიმალური ენერჯის მქონე ფონონების იმ რაოდენობის არსებობით, რომელიც ტოლია მათი საშუალო რიცხვისა  $T = T_m$  დნობის ტემპერატურაზე. თუ უკანასკნელი პირობის განხორციელების ალბათობას აღვნიშნავთ, როგორც  $W_{ph}$ , მივიღებთ, რომ

$$W_{Transition} = 2n_{Chance}^2 (n_i / N_a)^2 W_{ph}.$$

$W_{ph}$ -ის გამოსათვლელად უნდა გავითვალისწინოთ, რომ მაღალი ტემპერატურის პირობებში  $T \gg T_D$ , სადაც  $T_D$  დებაის ტემპერატურაა,  $n_{ph}$  რაოდენობის ფონონების არსებობის ალბათობა თითოეულ ატომთან შეიძლება გამოითვალოს ჰუასონის განაწილებით.

იმისათვის, რათა ატომის ადგილმდებარეობის შეცვლის ერთი დიფუზური აქტი განხორციელდეს, კვანძში მყოფი დანიშნული ატომი (1), უნდა მოხვდეს სხვა კვანძში. ჰანტელის დაშლისა და ატომის (1) კვანძში მოხვედრის ალბათობა შეიძლება გამოვთვალოთ იმ მოსაზრების საფუძველზე, რომ ჰანტელის მდგომარეობაში მყოფ ატომს აქვს ოთხი ბმა. ამიტომ ვვარაუდობთ, რომ მის დასაშლელად აუცილებელია ორი ბმის გაწყვეტა; ამ შემთხვევაში ამ პროცესის ალბათობა გამოისახება ისევე, როგორც ატომის კვანძიდან გამოსვლის შემთხვევაში, მხოლოდ იმ განსხვავებით, რომ, ვინაიდან ჰანტელი წარმოადგენს დეფექტს, მის მახლობლად კვაზინაწილაკის აღმოჩენის ალბათობის შეფასებისას აუცილებელია გავითვალისწინოთ  $\alpha$  მამრავლი, რომელიც პირველ მიახლოებაში შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ, როგორც დეფექტის მიერ დარღვეული მოცულობის ფარდობა ერთ რეგულარულ ატომზე მოსულ მოცულობასთან. მაშინ

$$W_{Dumbbells} = 2\alpha^2 n_{Chance} (n_i / N_a)^2.$$

ზემოთ ჩამოთვლილი პროცესები თანმიმდევრულია, ამიტომ რეგულარული ატომის მიგრაციული აქტის ალბათობას ექნება შემდეგი სახე:

$$W_{Migration} = W_{Interstitial} W_{Transition} W_{Dumbbells} = 8\alpha^2 n_{Chance}^5 (n_i / N_a)^6 W_{ph}.$$

საიდანაც ჩანს, რომ რეგულარული ატომის მიგრაცია ძლიერად არის დამოკიდებული აკვაზების კონცენტრაციაზე, რომელთა შეცვლა შეიძლება სხვადასხვა გზით და არა აქვს მნიშვნელობა, თუ რა საშუალებით არის მიღებული აკვაზები: ტემპერატურით, სინათლით, ინჟექციით და ა.შ.

## დამატება 2

ჩვენ შევისწავლეთ სინათლის მოქმედება მესრის პარამეტრზე Si-ის კრისტალში. გაზომილ იქნა Si-ის მესრის პარამეტრის ცვლილება სინათლის ზემოქმედების დროს. კრისტალის ტემპერატურის მატება არ აღემატებოდა  $150^{\circ}\text{C}$ -ს. გამოკვლეული იყო Si-ის ნიმუშები, ლეგირებული Sb-ით  $2.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ -ის ტოლ კონცენტრაციამდე და ზედაპირის ორიენტაციით (100). გასაზომად გამოყენებული იყო პრეცეზიული გაზომვის რენტგენული დიფრაქციული მეთოდი მესრის პარამეტრის ეტალონის საშუალებით დანადგარზე  $\text{DPH} - 3\text{M}$ . ნიმუშის ტემპერატურის კონტროლისათვის გამოიყენებოდა ქრომელ-კოპელის თერმოწყვილი, რომელიც სითბოგამტარი წებოთი იყო დამაგრებული ნიმუშზე. განათება ხდებოდა სინდიციანი ნათურით  $\text{DPH} - 1000$ . ჩატარებული იყო საკონტროლო გაზომვები სიბნელეში, როცა ნიმუშის ტემპერატურა სპეციალური ლუმელის გამოყენებით ისეთივე იყო, როგორც განათების დროს. აღმოჩნდა, რომ სინათლით განათებისას მესრის პარამეტრი  $d_{\text{Light}} = 5.43089 \text{ \AA}$ , ხოლო იგივე ტემპერატურაზე სიბნელეში –  $d = 5.43067 \text{ \AA}$ , ე.ი. ცვლილება შეადგენდა  $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ -ს, მაშინ როცა გაზომვის ცდომილება იყო  $5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ -ს.

ჩატარებული იყო მესრის პარამეტრის ფარდობითი ცვლილების თეორიული გამოთვლები ჰარმონიულ მიახლოებაში, აკვაზების მოცემული კონცენტრაციისათვის. მესრის პარამეტრის ფარდობითი ცვლილებისათვის მიღებული იყო გამოსახულება

$$\Delta d / d \sim \sqrt{n_{\text{aquasi}} / N_a} \sqrt{m^* / M_a},$$

სადაც  $d$  არის მესრის პარამეტრის მნიშვნელობა სიბნელეში,  $\Delta d$  – მესრის პარამეტრის ცვლილება განათების შედეგად,  $n_{\text{aquasi}}$  – სინათლით წარმოქმნილი აკვაზების კონცენტრაცია,  $m^*$  – ელექტრონის და ხვრელის გასაშუალოებული ეფექტური მასა,  $M_a$  – Si-ის ატომის მასა. თეორიული გამოთვლის შედეგები დამაკმაყოფილებლად დაემთხვა ექსპერიმენტულს. მოყვანილი ფორმულიდან ჩანს, რომ ერთადერთი ცვლადი არის  $n_{\text{aquasi}}$ , ხოლო დანარჩენი წევრები მუდმივი სიდიდეებია და სხეულის გაფართოება დამოკიდებულია მხოლოდ აკვაზების კონცენტრაციაზე, მიუხედავად იმისა, თუ რა გზით არის ისინი წარმოქმნილი. ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ანჰარმონიული მიახლოების გამოყენების გარეშე შეიძლება აიხსნას სხეულის გაფართოება სხვადასხვა ზემოქმედების შედეგად. სინათლით ზემოქმედების შემთხვევაში მის მიერ წარმოქმნილი აკვაზები ასუსტებენ ქიმიურ ბმებს, რის გამოც მანძილი ატომებს შორის იზრდება. თერმიული ზემოქმედების დროს იგივე ხდება ტემპერატურით წარმოქმნილი აკვაზებით.

## დამატება 3

ნივთიერების ტემპერატურის მასზე გადაცემული სითბოს რაოდენობაზე დამოკიდებულების გრაფიკიდან (ნახ. 9ა) ჩანს, რომ ნივთიერების ტემპერატურა მატულობს გადაცემული სითბოს რაოდენობის ზრდასთან ერთად (OA უბანი) გარკვეულ ტემპერატურამდე ( $T_m$ ), რის შემდეგ მისი ტემპერატურა აღარ იცვლება, მიუხედავად იმისა, რომ გრძელდება სითბოს (კინეტიკური ენერჯის) გადაცემა (AB უბანი), თანაც ნივთიერება A წერტილში არის მყარი, ხოლო B წერტილში უკვე თხევადია, ტემპერატურა კი ორივე წერტილში ერთნაირია. ითვლება, რომ AB მონაკვეთზე, სადაც არა აქვს ადგილი ტემპერატურის მომატებას, სითბოს სახით მიწოდებული კინეტიკური ენერჯია იხარჯება ქიმიური ბმების რღვევაზე. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ A და B წერტილებში ბმის ენერჯიები მხოლოდ (5–10)%-ით განსხვავდება ერთმანეთისაგან, ხოლო თანამედროვე რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით ნაჩვენებია, რომ B წერტილში ახლო წესრიგი (ანუ მოცემულ ატომთან მეზობელი ატომების განსაზღვრული მდებარეობები) არაა დარღვეული, მაგრამ უკვე თავს

ინენს ნივთიერების მექანიკური არასტაბილურობა (ძვრის მიმართ წინააღმდეგობის მკვეთრი შემცირება, დენადობის ზრდა). ამიტომ ძალზე მნიშვნელოვანია განვიხილოთ, თუ რა პროცესები მიმდინარეობს მყარ სხეულში, როდესაც მას სითბოს გადაცემით.

სითბოს გადაცემასთან ერთად იზრდება ნივთიერების ატომების კინეტიკური ენერგია, ე.ი. ტემპერატურა. ამასთან ერთად ხდება ელექტრონების გადასვლა დამაკავშირებელი ზონიდან ანტიდამაკავშირებელში. თითოეულ გადასვლას შეესაბამება ელექტრონის გაჩენა ანტიდამაკავშირებელ ზონაში და ხვრელისა – დამაკავშირებელ ზონაში. ამ დროს იცვლება ელექტრონის პოტენციური ენერგია და მისი სივრცული განაწილება.

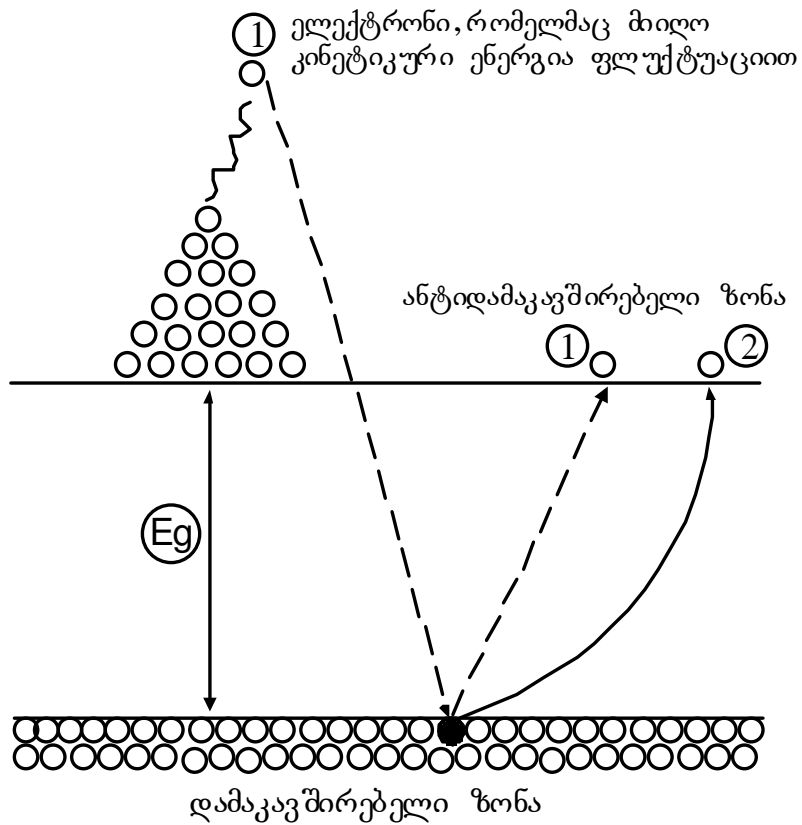
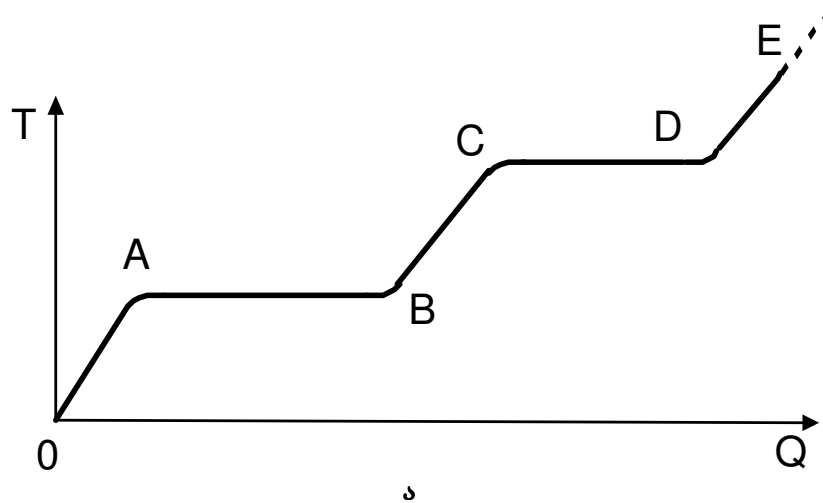
სითბო, რომელიც გადაეცემა სხეულს, მასში ვრცელდება მძიმე (ატომური) და მსუბუქი (ელექტრონული) ქვესისტემების საშუალებით და ელექტრონების გადასვლა ვალენტურიდან გამტარებლობის ზონაში შეიძლება მოხდეს ორი ხერხით: (1) ატომურ-ატომური დაჯახებების შედეგად ატომის მიერ მიღებული კინეტიკური ენერგიის ფლუქტუაციის ხარჯზე და (2) ელექტრონ-ელექტრონული დაჯახებების შედეგად ელექტრონის მიერ მიღებული კინეტიკური ენერგიის ფლუქტუაციის ხარჯზე (დარტყმითი მექანიზმი). ელექტრონების ქაოსური მოძრაობის გამო, რაღაც ალბათობით, რომელიმე ელექტრონს უნდება აკრძალული ზონის  $E_g$  სივრცეზე მეტი კინეტიკური ენერგია და როცა ეს ელექტრონი დაეჯახება ბმულ ელექტრონს, გადასცემს  $E_g$  ენერგიას, გაათავისუფლებს მას და ამავე დროს თვითონაც თავისუფალი დარჩება. ამრიგად, მისი კინეტიკური ენერგიის  $E_g$ -ის ტოლი ნაწილი გადაეცა ბმულ ელექტრონს, რომელიც გადავიდა დამაკავშირებელი ორბიტალიდან ანტიდამაკავშირებელზე, თვითონ კი დაკარგა  $E_g$  ტოლი კინეტიკური ენერგია, ე.ი. “გაცივდა” (ნახ. 9ბ).

ამრიგად, მოხდა კინეტიკური ენერგიის გარდაქმნა პოტენციურ ენერგიად ისე, რომ ატომების კინეტიკური ენერგია არ შეიცვალა. საწყის ეტაპზე, მიუხედავად იმისა, რომ თავისუფალი მატარებლები ბევრად მსუბუქნი არიან, ვიდრე ატომები, და მათი სიჩქარე მოცემულ ტემპერატურაზე გაცილებით მეტია, ვიდრე ატომებისა, პირველი პროცესის ალბათობა სჭარბობს მეორისას იმის გამო, რომ ატომების კონცენტრაცია არის  $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , ხოლო თავისუფალი ელექტრონების კონცენტრაცია მრავალი რიგით ნაკლებია. მაგრამ ელექტრონების კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად მატულობს მეორე პროცესის ალბათობა და ელექტრონები სითბოს სახით მიღებული კინეტიკური ენერგიის სულ უფრო მეტ ნაწილს ხარჯავენ ახალი თავისუფალი მატარებლების წარმოქმნაზე.

დნობის ტემპერატურის მიღწევის შემდეგ სხეულისათვის გადაცემული სითბო აღარ იწვევს ტემპერატურის ზრდას იმის გამო, რომ დროის ერთეულში გადაცემული კინეტიკური ენერგია (სითბოს გადაცემის სიჩქარე) უტოლდება ამავე დროში დარტყმითი მექანიზმით თავისუფალი მატარებლების წარმოქმნაზე დახარჯულ კინეტიკურ ენერგიას. თუ სითბოს გადაცემის სიჩქარე მეტია, ვიდრე მისი ხარჯვის სიჩქარე, მოხდება მყარი სხეულის გადახურება. სიჩქარეთა უკუთანაფარდობის დროს კი – გაცივება. იმის გამო, რომ ფლუქტუაციები წარმოიქმნება სივრცულად არათანაბრად, მყარი სხეულის ზოგიერთ უბნებში დნობა უფრო ადრე დაიწყება.

დროის ერთეულში ატომური სისტემის მიერ გადატანილი სითბოს რაოდენობა არის  $kT N_a v_a$ , ხოლო თავისუფალი მატარებლების მიერ გადატანილი –  $kT n_e v_e$ , სადაც  $kT$  არის ერთ ნაწილაკზე მოსული საშუალო კინეტიკური ენერგია,  $n_e$  და  $N_a$ , შესაბამისად, თავისუფალი მატარებლებისა და ატომების კონცენტრაციებია, ხოლო  $v_e$  და  $v_a$  – მათი საშუალო სითბური სიჩქარეები. რადგან  $v_e > v_a$ , ერთი და იგივე რაოდენობის სითბოს გადასატანად თავისუფალი მატარებლების ნაკლები კონცენტრაციაა საჭირო, ვიდრე ატომებისა. ამ კონცენტრაციის განსაზღვრა შესაძლებელია ტოლობიდან:

$$kT n_e v_e = kT N_a v_a .$$



ბ

**ნახ. 9.** ა) ნივთიერების ტემპერატურის დამოკიდებულება მასზე გადაცემული სითბოს რაოდენობაზე; ბ) ელექტრონის გადაყვანის სქემატური გამოსახულება დამაკავშირებელი ზონიდან ანტიდამაკავშირებელ ზონაში ელექტრონ-ელექტრონული დაჯახებით (დარტყმითი მექანიზმი): 1 – ელექტრონი, რომელიც ეჯახება ბმულ ელექტრონს და გადადის ანტიდამაკავშირებელ ზონაში; 2 – დარტყმითი მექანიზმით გათავისუფლებული ელექტრონი.

აღმოჩნდა, რომ ამ ტოლობას ადგილი აქვს დნობის ტემპერატურის მახლობლად და  $n_{cr}$  არის კრიტიკული კონცენტრაცია. ამ ტემპერატურებზე უფრო დაბლა  $kTn_e v_e < kTn_a v_a$ , ხოლო

დნობის ტემპერატურაზე, როცა  $n_e > n_{cr}$ , პირიქით  $-kTn_e v_e > kT N_a v_a$ . ამ შემთხვევაში  $E_g$ -ზე მეტი ენერგიის მქონე ფლუქტუაციის წარმოქმნა აკვავებში უფრო ალბათურია, ვიდრე ატომების ქვესისტემაში.

გამოვთვალოთ Si-ის მაგალითზე აკვავების რა რაოდენობაა საჭირო მთელი გადაცემული სითბოს აკვავებს შორის გასანაწილებლად ისე, რომ ატომებს აღარაფერი დარჩეთ. თუ ატომის ერთი რხევის დროის განმავლობაში ატომთან, რომელმაც მიიღო დამატებითი ენერგია, აუცილებლად მივა თავისუფალი აკვავი, მაშინ მას გადაეცემა ატომის შესაბამისი საშუალო ენერგიის მნიშვნელობაზე მეტი კინეტიკური ენერგია, რომელიც სწრაფად გადასწილდება აკვავებს შორის და დაიხარჯება ახალი თავისუფალი მატარებლების წარმოქმნაზე.

ამრიგად, “თავისუფალი” ელექტრონის კინეტიკური ენერგიის ხარჯზე მოხდა ბმული ელექტრონების გადაყვანა გამტარებლობის ზონაში და ამავე დროს ატომების ბმის ენერგიის, ე.ი. მისი პოტენციური ენერგიის შეცვლა ისე, რომ ატომის კინეტიკური ენერგია არ შეცვლილა. გამოვთვალოთ თუ ელექტრონების რა კონცენტრაციაა საჭირო, რომ მთელი გადაცემული სითბო გადასწილდეს ელექტრონებზე. ატომის ერთი რხევის პერიოდის,  $\tau \approx 5 \cdot 10^{-13}$  s-ის, განმავლობაში თავისუფალი აკვავი, რომლის საშუალო სიჩქარე დნობის ტემპერატურის მახლობლად არის  $v \approx 5 \cdot 10^7$  cm/s, გაივლის მანძილს  $s = v\tau \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$  cm. თუ ამ სიდიდეს გავყოფთ ატომებს შორის მანძილზე, მივიღებთ ატომების რაოდენობას, რომელსაც შემოურბენს თავისუფალი აკვავი  $\tau$  დროში:  $\approx 1000$ . ე.ი. ყველა  $5 \cdot 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> ატომთან  $\tau$  დროის განმავლობაში თავისუფალი აკვავის მისასვლელად საჭიროა  $\sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> აკვავი. იგივე სიდიდეს მივიღებთ ზემოთ მოყვანილი ფორმულიდან, თუ მასში ჩავსვათ სითბური მოძრაობის საშუალო სიჩქარის შემდეგ მნიშვნელობებს: თავისუფალი მატარებლებისათვის  $-m^* v_e^2 / 2 = 3kT / 2$ , ატომებისათვის  $-M v_a^2 / 2 = kT / 2$ . აქედან მივიღებთ:

$$n_{cr} = N_a \sqrt{m^* / M_a},$$

სადაც  $m^*$  ელექტრონებისა და ხვრელების გასაშუალოებული გამტარებლობის ეფექტური მასაა,  $M$  – მესრის ატომთა მასა,  $N_a$  – ატომების კონცენტრაცია. კონცენტრაციას, რომლის მიღწევასაც მთელი გადაცემული სითბო ხმარდება ელექტრონ-ელექტრონული დაჯახებების (დარტყმითი მექანიზმი) საშუალებით ახალი თავისუფალი მატარებლების წარმოქმნას, როგორც აღვნიშნეთ, კრიტიკული კონცენტრაცია ეწოდება. ყველა ნახევარგამტარს გააჩნია საკუთარი კრიტიკული კონცენტრაცია (მაგალითად, Ge-ისთვის –  $2 \cdot 10^{19}$ , Si-ისთვის –  $6 \cdot 10^{19}$ , GaAs-ისთვის –  $4 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>), რომლის მნიშვნელობები, ორივე მეთოდით გამოთვლილი, ემთხვევა თავისუფალი მატარებლების (აკვავების) ექსპერიმენტულად გაზომილ კონცენტრაციას იმ ტემპერატურაზე, რომელიც ძალზე ახლოა მათი დნობის ტემპერატურასთან. ეს შეტყვევებს იმაზე, რომ დნობის პროცესის დაწყებისათვის მნიშვნელოვანია არა ტემპერატურა, არამედ  $n_{cr}$ , რომლის მიღწევა შეიძლება სხვადასხვა საშუალებით. ე.ი. თუ რაიმე ზემოქმედებით მივიღებთ  $n_{cr}$ -ს, დნობა შეიძლება დაიწყოს ტემპერატურაზე  $T < T_m$ , რაც დასტურდება ექსპერიმენტულად.

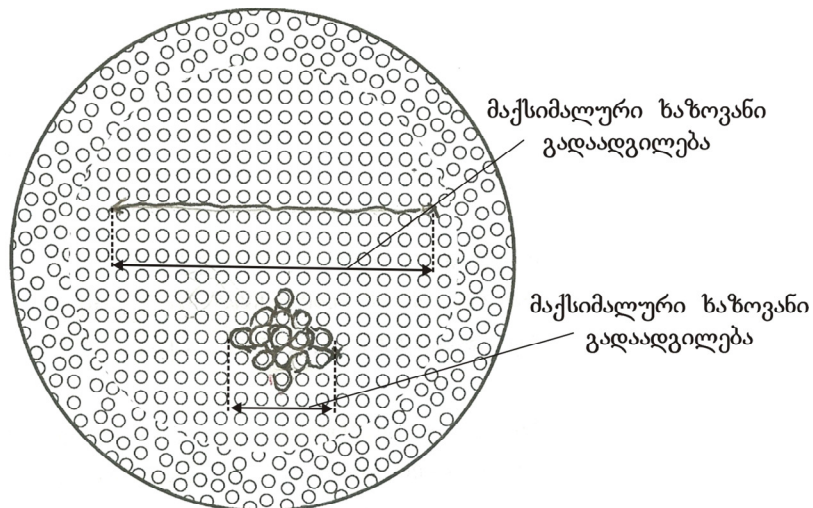
ამრიგად, ვაჩვენეთ, რომ სხეულის გასადნობად საჭიროა თავისუფალი მატარებლების განსაზღვრული (კრიტიკული) კონცენტრაცია და თუ რაიმე სხვა გზით შევძლებთ ამ კონცენტრაციის მიღწევას, დნობა შეიძლება დაიწყოს დნობის ტემპერატურაზე უფრო დაბალ ტემპერატურაზე.

B წერტილში ყოველ  $\sim (5 - 9)$  არაიონიზებულ ატომზე მოდის ერთი იონიზირებული ატომი. შეიძლება ეს თანაფარდობა უფრო მცირეც იყოს, მაშინ  $E_g$ -ის ტოლი ( $E_g$  არის აკრძალული ზონა ნახევარგამტარებში, ხოლო ფსევდოაკრძალული ზონა – მეტალებში) ენერგიის ფლუქტუაცია არ არის საკმარისი იმისათვის, რომ მოახდინოს უკვე ერთხელ იონიზებული ატომის მეორადი იონიზაცია (მეორად იონიზაციას სჭირდება გაცილებით მეტი ენერგია) და იგი გადაეცემა მოცემული ატომის რხევას, რომელიც გადაუნაწილებს ამ ენერგიას

მეზობელ ატომებს, ისინი კი, თავის მხრივ, მთელ სხეულს, რაც ნიშნავს ტემპერატურის თანდათანობით მომატებას. B წერტილის შემდგომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად გრძელდება ანტიდამაკავშირებელი და დამაკავშირებელი ზონების მოძრაობა ერთმანეთის მიმართ მათი გადაფარვის შემდგომაც. ამიტომ მეორადი იონიზაციის ენერგია მცირდება, მაშინ როდესაც ფლუქტუაციის (კინეტიკური ენერგიის, რომელიც ტოლია ატომების მეორადი იონიზაციის ენერგიისა), სისწირე გახდება ისეთი, რომ კინეტიკური ენერგიის პოტენციურში გადასვლის (ახალი აკვაზების წარმოქმნა) სიჩქარე, ე.ი. “გაცივების” სიჩქარე გაუტოლდება სითბოს “შემოდინების” სიჩქარეს, ისევე, როგორც დნობის დროს, ტემპერატურა აღარ გაიზრდება (C წერტილი). იმ ატომებს, რომელთა მახლობლადაც მოხდა ფლუქტუაცია, ორი ელექტრონი ექნებათ დამაკავშირებელ ორბიტალზე და ორიც – ანტიდამაკავშირებელზე. ეს კი ნიშნავს, რომ ქიმიური ბმა მათ შორის არ არსებობს და ატომები ერთმანეთისგან განიზიდება. ამ ადგილას გაჩნდება გაზის ჩანასახი (ოპალესცენცია). ჩანასახების ზრდასთან ერთად იწყება დუღილი, ე.ი. თხევადი ფაზიდან აიროვანში გადასვლა – აორთქლება.

**დამატება 4**

ეფექტური კონცენტრაციის დასადგენად საჭიროა გამოვთვალოთ აკვაზის განარბენის წრფივი პროექციის საშუალო მნიშვნელობა და შევადაროთ იგი ნანონაწილაკის დიამეტრს, რათა განვსაზღვროთ აკვაზის ზედაპირიდან არეკვლების რაოდენობა. საშუალოს მიანხლოებით გამოსათვლელად საჭიროა განისაზღვროს აკვაზის განარბენის მინიმალური და მაქსიმალური მნიშვნელობები და გაიყოს ორზე. მინიმალური სიგრძე იქნება იმ სფეროს დიამეტრის ტოლი, რომელშიც აკვაზი შემოუვლის ყველა ატომს, მაქსიმალური კი ის, რომელიც შეესაბამება მის სწორხაზოვან მოძრაობას ნანონაწილაკში (ნახ. 10). მივიღებთ ნანონაწილაკის ზედაპირიდან არეკვლების საშუალო რაოდენობას:  $K = L/D$ , სადაც  $L$  – აკვაზის ტრანექტორიის სიგრძის საშუალო მნიშვნელობაა,  $D$  – ნანონაწილაკის დიამეტრი.



**ნახ. 10.** ნანონაწილაკებში ატომის ერთი რხევის პერიოდის განმავლობაში ხაზოვანი გადაადგილების მნიშვნელობის ორი ზღვრული შემთხვევა.

თუ კომპაქტურ მყარ სხეულში აკვაზის შემასუსტებელ მოქმედებას ჩავთვლით ერთის ტოლად, მაშინ ეფექტური კონცენტრაციის შემთხვევაში აკვაზის შემასუსტებელი მოქმედება იქნება  $1+K$ -ჯერ მეტი. გარდა ამისა, რადგან ეფექტური კონცენტრაცია მეტად ასუსტებს ქიმიურ ბმებს, საჭიროა გავითვალისწინოთ ის ფაქტი, რომ აკვაზები, ასუსტებენ რა ქიმიურ



ბმებს, ასევე ამცირებენ აკრძალულ ზონას (უფრო ზოგადად რომ ვთქვათ, მანძილს დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებს შორის) სიდიდით:  $\Delta E = -(1.5 - 2.0)n^{-3} \cdot 10^{-8} \text{ eV}$ , სადაც  $n$  აკვაზების კონცენტრაციაა. ეს სათანადოდ გამოიწვევს რეალური კონცენტრაციის ზრდას და იგი ტოლი იქნება  $n_n = A \exp(-(E_g - \Delta E)/2kT)$ . ამრიგად, ნანონაწილაკში რეალური კონცენტრაცია მოცემულ ტემპერატურაზე უფრო მეტია, ვიდრე კომპაქტურ ნახევარგამტარში. ამ კონცენტრაციებს შორის სხვაობაა  $\Delta n = n_n - n_0$ , სადაც  $n_n$  - არის აკვაზების კონცენტრაცია ნანონაწილაკში, ხოლო  $n_0$  - კომპაქტურ მყარ სხეულში. ამრიგად, ნანონაწილაკში ეფექტური კონცენტრაცია გამოისახება  $n_{eff} = (1 + K)n_0 + \Delta n$  ფორმულით. დნობა ნანონაწილაკში დაიწყება მაშინ, როცა  $n_{eff}$  გაუტოლდება  $n_{cr}$ -ს შესაბამისი  $n_0 = (n_{eff} - \Delta n)/(1 + K)$ -ის დროს. მოცემულ ნივთიერებაში კონცენტრაციის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდებიდან შეიძლება განვსაზღვროთ  $n_{cr}$ -ის ტოლი  $n_{eff}$ -ის შესაბამისი  $n_0$ -ის ტემპერატურა, რომელიც ნანონაწილაკის დნობის ტემპერატურა იქნება. ნახ. 11-ზე მოყვანილია ამ პროცედურით გამოთვლილი დნობის ტემპერატურის ნანონაწილაკის ზომებზე დამოკიდებულების მრუდი, რომელიც საკმაოდ კარგად ემთხვევა ექსპერიმენტზე დამზერილ შედეგს.

ზედაპირული ფენის დნობის ტემპერატურის მნიშვნელობის გამოსათვლელად უნდა გავითვალისწინოთ ის ფაქტი, რომ აკვაზები არეკვლის გამო ზედაპირულ ატომებთან 2-ჯერ უფრო მეტი დროის განმავლობაში იმყოფებიან, ამიტომ  $K_{surf} = 1 + 2L/D$  და ზედაპირზე  $\Delta n$ -ც მეტია, ვიდრე ნანონაწილაკის შუა ნაწილში. ამ უკანასკნელის ძალზე უხეში შეფასებით შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ  $\Delta n_{surface}$  ორჯერ მეტია, ვიდრე ნანონაწილაკის შიდა ფენაში, მაშინ ზედაპირულ ფენაში ეფექტური კონცენტრაციისათვის გვექნება:  $n_{surf\ eff} = (1 + 2K)n_0 + 2\Delta n$ . საიდანაც ჩანს, რომ დნობა ნანონაწილაკის ზედაპირულ ფენაში დაიწყება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე დანარჩენ არეში (ნახ. 11), რადგან დნობის დაწყებისათვის საჭირო რეალური კონცენტრაცია ზედაპირულ ფენაში  $n_{0\ surf} = (n_{cr} - 2\Delta n)/(1 + 2K) < n_0 = (n_{cr} - \Delta n)/(1 + K)$ .

ამრიგად, ცალსახად ნაჩვენებია, რომ ჭიმიური ბმების შესუსტებაზე აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის გავლენის გათვალისწინება ნანონივთიერების შემადგენელი ნაწილაკების ზომების შემცირებისას კარგად აღწერს დნობის ტემპერატურის რაოდენობრივ დამოკიდებულებას ნანონაწილაკის ზომებზე.

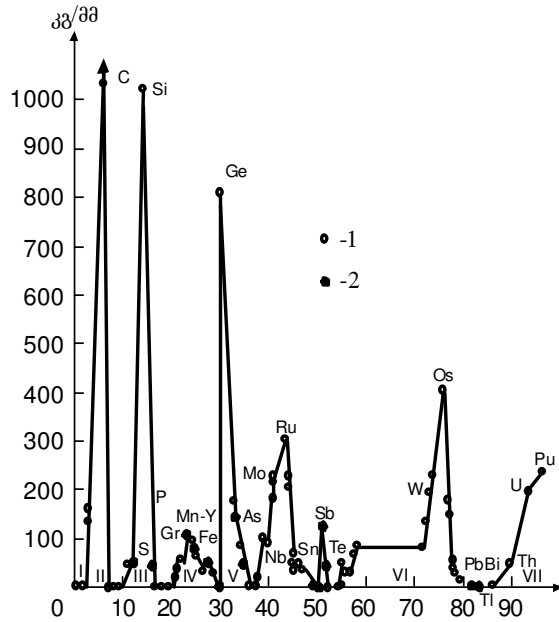
### დამატება 5

მიკროსისალის ფიზიკური არსი შემდეგში მდგომარეობს: ეს არის საშუალო კონტაქტური წნევა ანაბეჭდის ზედაპირზე, ან ღრეკადი პლასტიკური დეფორმაციის საშუალო კუთრი მუშაობა მოსული გამოდევნილი მოცულობის ერთეულზე. აღსანიშნავია, რომ მოცემული ნივთიერებისათვის მიკროსისალე არ წარმოადგენს ფიზიკურ მუდმივას, რადგან მისი მნიშვნელობა დამოკიდებულია გაზომვის მეთოდზე. ზოგადად, იგი წარმოადგენს ინტეგრალურ მახასიათებელ სიდიდეს, რომელიც განისაზღვრება საკვლევი ნივთიერების მექანიკური მახასიათებლებით, როგორცაა პლასტიკურობა, ღრეკადობა, სიმტკიცე და ა.შ.

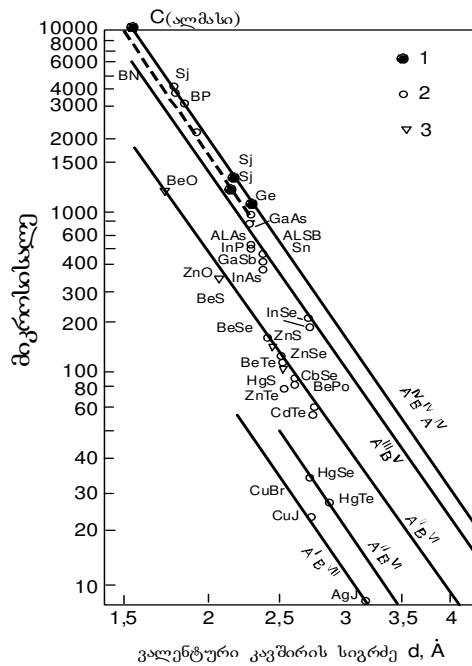
მიკროსისალეს მაქსიმალური მნიშვნელობა გააჩნია ინდენტირების (ჩანერგვის) საწყის ეტაპზე (ე.ი. ჩანერგვის მცირე სიღრმეების შემთხვევაში). ჩანერგვის სიღრმის ზრდასთან ერთად (ანუ ანაბეჭდის ზომების ზრდასთან ერთად) სისალე თანდათანობით მცირდება. გაზომვის შედეგები, რომლებიც მოყვანილია ნახ. 13-ზე (Si-ის, Ge-ის, GaSb-ის და InSb-ის სუფთა კრისტალებისათვის) და ნახ. 13-ზე მიუთითებენ, რომ მიკროსისალის მნიშვნელობა ზედაპირულ ფენაში მეტია, ვიდრე სიღრმეში. ნახ. 15-ზე წარმოდგენილია მიკროსისალის პერიოდული ცვლილების ატომურ ნომერზე დამოკიდებულების მრუდი (გაზომვები ჩატარებულია ვიკერსის

მეთოდით ოთახის ტემპერატურაზე). ამ დამოკიდებულებიდან ჩანს, რომ სისალის მთავარი მაქსიმუმები შეესაბამება კოვალენტურ კრისტალებს: C-ს, Si-ს და Ge-ს; მეხუთე პერიოდში – Sb-ს; მეექვსე პერიოდში – Bi-ს, რომელთაც ახასიათებთ კოვალენტური კავშირები და არა Sn-ს და Pb-ს, რომლებიც ამჟღავნებენ ლითონურ ხასიათს.

მიკროსისალის დამოკიდებულება ვალენტური კავშირის სიგრძეზე ალმასის ტიპის ნახევარგამტარებისათვის, მოყვანილია ნახ. 16-ზე, საიდანაც ჩანს, რომ ატომთაშორისი მანძილის ზრდასთან ერთად მიკროსისალის მნიშვნელობები წრფივად მცირდება. მიკროსისალე ახასიათებს კრისტალების მექანიკურ სიმტკიცეს ანუ მესრის წინააღმდეგობას პლასტიკური დეფორმაციებისა და რღვევის მიმართ, რაც ატომებს შორის ქიმიური ბმებით არის განპირობებული.



ნახ. 15. ელემენტთა სისალისა (1) და მიკროსისალის (2) პერიოდული ცვლილება ატომური ნომრის მიხედვით.



ნახ. 16. კოვალენტური კრისტალების მიკროსისალის დამოკიდებულება ვალენტური კავშირის სიგრძეზე: 1 – ალმასი; 2 – სფალერიტი; 3 – ვიურციტი.

აკვაზების არსებობის და მათ მიერ ქიმიური ბმის შესუსტების პირდაპირ ექსპერიმენტულ დასაბუთებას იძლევა მყარი სხეულის სისალის სინათლის გავლენით გამოწვეული ცვლილების შესწავლა. აქვე წინასწარ აღვნიშნავთ, რომ ამ ზემოქმედების ან ტემპერატურის გავლენის შედეგად სისალის ცვლილებას საფუძვლად უდევს ერთი და იგივე მოვლენა, კერძოს მათ მიერ აკვაზების წარმოქმნა.

### ფოტომექანიკური ეფექტის ფიზიკური ბუნება

ფოტომექანიკური ეფექტი არის ზედაპირული სისალის ცვლილება განათების შედეგად. ამ მოვლენას უკავშირებენ დისლოკაციების გათავისუფლებას და მათი მოძრაობის გაადვილებას მოქმედი მექანიკური ძაბვის ველში. მაგრამ ფოტომექანიკური ეფექტის დისლოკაციური მიდგომის ახსნის ყველაზე დიდი წინააღმდეგობაა ის, რომ ფოტომექანიკური ეფექტის სიდიდე ძლიერ უნდა იყოს დამოკიდებული საკვლევ ნიმუშში არსებულ დისლოკაციათა რაოდენობაზე, მაგრამ ექსპერიმენტზე ეს გავლენა არ დაიმზირება.

აღმოჩნდა, რომ მიკროსისალის შემცირება დამოკიდებულია მუხტის მატარებელთა კონცენტრაციაზე.

აღსანიშნავია, რომ ფოტომექანიკური ეფექტის ბუნება ატომის გადაადგილების ტრადიციული მექანიზმით ვერ აიხსნება.

ახალი წარმოდგენები მყარ სხეულებში ატომთა გადაადგილების შესახებ საშუალებას იძლევა აღიწეროს ფოტომექანიკური ეფექტის ფიზიკური მექანიზმი ატომურ ღონეზე და აიხსნას მასთან დაკავშირებული ყველა ექსპერიმენტული შედეგი.

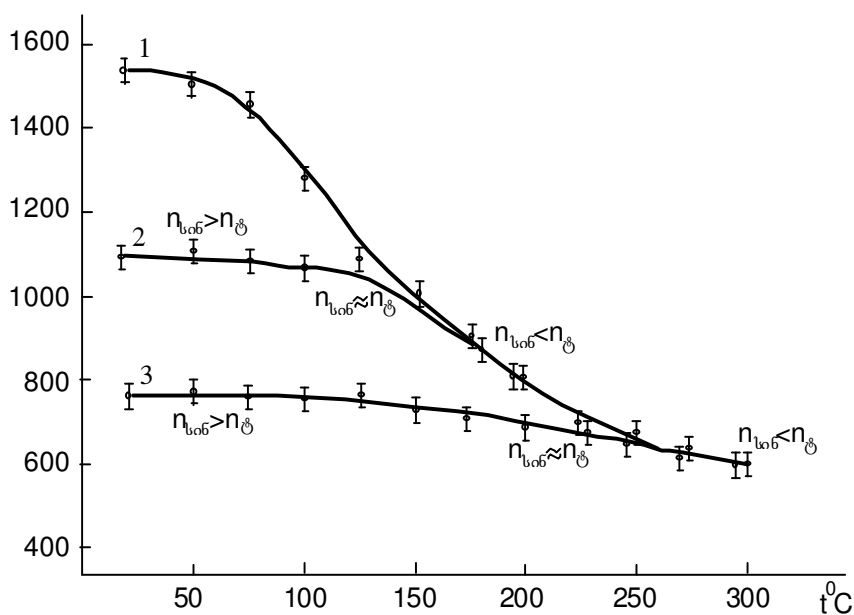
მიკროსისალის გაზომვისას ინდენტორის ზეწოლის გავლენით ხდება მასალის რღვევა და, როგორც შედეგი, გამოსაკვლევ ნივთიერების გარკვეული მასის გადაადგილება. თუ სინათლის ზემოქმედებით ხდება ნახევარგამტართა დარბილება და, შესაბამისად, მიკროსისალის სიდიდის შემცირება, ეს ნიშნავს ნივთიერების ამ მასის გადაადგილების გაიოლებას, რაც საბოლოო ჯამში გამოწვეულია ატომთა ერთმანეთის მიმართ გადაადგილების უნარის გაზრდით, ე.ი. ატომთაშორისი ურთიერთქმედების ცვლილებით.

ელექტრონის ყოველ გადასვლას დამაკავშირებელი ზონიდან ანტიდამაკავშირებელ ზონაში თან ახლავს აკვაზების წარმოქმნა. რაც უფრო მეტი იქნება კრისტალში აღვზნებით წარმოქმნილი აკვაზები, რომლებიც მათი სითბური მოძრაობისას აღმოჩნდებიან მესრის ატომის მახლობლად, მით მეტად შემცირდება ბმის ენერგია და ატომებს მიენიჭებათ ერთმანეთის მიმართ მობრუნების და გადაადგილების დამატებითი თავისუფლება, რაც ბუნებრივია გამოიწვევს ნივთიერების დარბილებას.

ამრიგად, ქიმიური ბმის სიდიდის შეცვლა ხდება აკვაზების ზემოქმედების შედეგად, რაც ცალსახად მტკიცდება ამ ცვლილებათა სიდიდის კორელაციით აკვაზების კონცენტრაციასთან. მაგალითისათვის ნახ. 14-ზე მოყვანილია მიკროსისალის შემცირება სხვადასხვა ენერგიის კვანტების მქონე სინათლით განათების შემთხვევაში. ნახაზიდან ჩანს, რომ  $h\nu \geq E_g$  ენერგიის კვანტებით განათების შემთხვევაში მიკროსისალე მცირდება ინდენტორის ჩანერგვის მხოლოდ იმ არეში (დატვირთვის ზრდასთან ერთად იზრდება ინდენტორის ჩანერგვის სიღრმე), სადამდეც მოცემული სინათლე აღწევს მისი შთნთქმის კოეფიციენტის შესაბამისად (მრუდი 2). დიდი ინტენსივობის, ანუ აკვაზების დიდი კონცენტრაციის დროს ზედაპირზე მიკროსისალის მნიშვნელობა ნაკლებია, ვიდრე დიდ სიღრმეებზე მოცულობაში (მრუდი 3).  $h\nu < E_g$  ენერგიის კვანტები შთაინთქმებიან მხოლოდ ინდენტორის მიერ შექმნილ დეფექტურ არეში და ამიტომ ისინი მოქმედებენ ცლაში გამოყენებული ყველა დატვირთვის შესაბამის ჩანერგვის სიღრმეზე (მრუდი 4).

ფოტომექანიკური ეფექტის ახალი მექანიზმის თანახმად, მიკროსისალის ცვლილება კორელირებს აკვაზების კონცენტრაციის ცვლილებასთან. აქედან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ნიმუშის გახურებისას მიკროსისალის შემცირება ხდება, ძირითადად, ტემპერატურულად შექმნილი აკვაზებით. ამიტომ ჩატარებულ იქნა მიკროსისალის ტემპერატურული დამოკიდებულებების ექსპერიმენტული კვლევები Si-ის კრისტალში, როგორც სიბნელეში, ისე სხვადასხვა ინტენსივობის თეთრი სინათლით ზემოქმედებისას.

ფოტომექანიკური ეფექტის ტემპერატურული დამოკიდებულების კვლევის შედეგები მოცემულია ნახ. 17-ზე. მრუდი 1 შეესაბამება მიკროსისალის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას სიბნელეში, ხოლო მრუდები 2 და 3 –  $I_1$  და  $I_2$  ინტენსივობების სინათლით განათების შემთხვევებს. სინათლისა და ტემპერატურული მრუდების შერწყმის წერტილის მდებარეობა დამოკიდებულია განათების ინტენსივობაზე. განსაზღვრულ ტემპერატურულ არეში ტემპერატურა ვერ ახდენს გავლენას განათებული ნიმუშის მიკროსისალეზე. ეს ტემპერატურული ინტერვალი გაცილებით მეტია მაღალი ინტენსივობისათვის. შემდგომ ორივე შემთხვევაში დაიმზირება გარკვეული ტემპერატურული დამოკიდებულება და ტემპერატურის შემდგომი მომატებისას ფოტომექანიკური ეფექტი ქრება. ამრიგად, განათების ინტენსივობის ზრდისას ხდება გაუნათებელი და განათებული (ფოტომექანიკური ეფექტის) ტემპერატურული მრუდების შერწყმის წერტილის გადაადგილება უფრო მაღალ ტემპერატურულ არეში.



**ნახ. 17.** Si-ის მიკროსისალის ტემპერატურული დამოკიდებულება სიბნელეში (1) და სინათლეში სინათლის ინტენსივობებისას  $I_1$  (2) და  $I_2$  (3),  $I_1 < I_2$ .

აკვაზების კონცენტრაციების გაზომვებმა და გამოთვლებმა აჩვენეს, რომ განათებული ნიმუშის მიკროსისალის ტემპერატურული დამოკიდებულების ჰორიზონტალურ უბანზე ნიმუშის ზედაპირზე სინათლით წარმოქმნილი აკვაზების სტაციონარული კონცენტრაცია  $n_L$  ყოველთვის აღემატება ტემპერატურით წარმოქმნილი აკვაზების კონცენტრაციას  $n_T$  ( $n_L > n_T$ ), რის გამოც ტემპერატურა არ მოქმედებს მიკროსისალის მნიშვნელობაზე. იმ უბანზე, სადაც განათებული ნიმუშის მიკროსისალის ტემპერატურული დამოკიდებულება დაიმზირება, ეს კონცენტრაციები

თანაზომადია ( $n_L \approx n_T$ ), ხოლო ტემპერატურული და სინათლის მრუდების შერწყმის წერტილის შემდეგ უფრო მაღალ ტემპერატურებზე ტემპერატურით წარმოქმნილი აკვაზების კონცენტრაცია  $n_T$  აღემატება სინათლით წარმოქმნილთა კონცენტრაციას  $n_L$ -ს ( $n_T > n_L$ ) და ამიტომ ტემპერატურა მოქმედებს მიკროსისალის ცვლილებაზე. ამრიგად, ცალსახად არის ნაჩვენები, რომ მოცემულ ტემპერატურაზე, ე.ი. როცა ფონონების წვლილი ერთნაირია, ნივთიერების დარბილების სიდიდე დამოკიდებულია მხოლოდ აკვაზების კონცენტრაციაზე, მიუხედავად იმისა, თუ რა საშუალებით არიან წარმოქმნილი ისინი – სინათლით თუ ტემპერატურით.

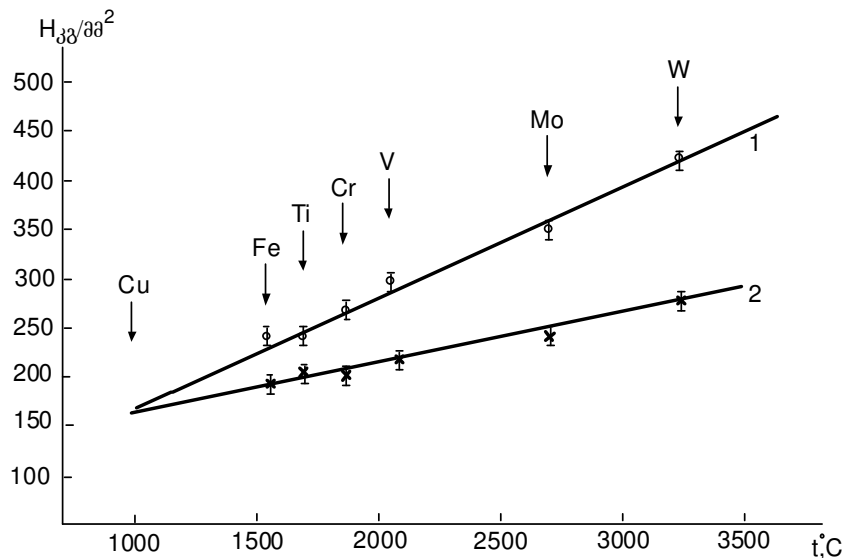
### სინათლის გავლენა მეტალების მიკროსისალის მნიშვნელობაზე

ნაჩვენები იყო, რომ მეტალებში აგრეთვე არსებობენ დამაკავშირებელი და ანტიდამაკავშირებელი ზონები, რომელთა შორის შესაძლოა განხორციელდეს ელექტრონთა კვანტური გადასვლები. ეს ზონები შეიძლება გადაფარული იყოს, ამიტომ ენერგეტიკული შუალედი (მანძილი) დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ ღონეებს შორის შეიძლება დახასიათდეს  $T = 0$  ტემპერატურაზე ფერმის ღონესა და ანტიდამაკავშირებელი ზონის ფსკერს შორის ენერგეტიკული მანძილით (ნახ. 3), რომელსაც ეწოდება ფსევდოაკრძალული ზონა ან ფსევდოღრეწო  $E_{pg}$ . ამიტომ სინათლის ზეგავლენით ელექტრონების გადასვლა დამაკავშირებელი ზონის ღონეებიდან ანტიდამაკავშირებელი ზონის ღონეებზე შეიძლება მოხდეს სინათლის შთანთქმის შემთხვევაში, რამაც შესაბამის სიღრმეზე უნდა უზრუნველყოს მეტალებში ფოტომექანიკური ეფექტის არსებობა. ელექტრონის გადასვლა დამაკავშირებელი ზონიდან ანტიდამაკავშირებელში ასუსტებს ქიმიურ ბმას, როგორც ამას ადგილი აქვს ნახევარგამტარებში.

მეტალების შემთხვევაში ელექტრონების გადასვლა დამაკავშირებელ ზონაში შედარებით ღრმა ღონეებიდან თავისუფალ მაღალ ღონეებზე აგრეთვე შეამცირებს ბმის ენერგიას, მაგრამ ბმა სუსტდება გაცილებით ნაკლებად, ვიდრე დამაკავშირებელი ღონიდან ანტიდამაკავშირებელზე ასეთივე ენერგეტიკული გადასვლისას. ისევე როგორც ნახევარგამტარებში, მნიშვნელობა არა აქვს იმას, თუ რა სახის ზემოქმედებით განხორციელდება ეს გადასვლები. სინათლის საშუალებით ელექტრონების გადასვლის შემთხვევაში, იმავე ზონის შედარებით მაღალ ღონეებზე მათი თერმალიზაცია, ანუ უკან დაბრუნება ხდება  $\sim 10^{-14}$  s-ის განმავლობაში, ხოლო სხვა ზონის ფსკერზე მოხვედრის შემთხვევაში ისინი ყოვნდებიან  $\sim 10^{-11}$  s-ის განმავლობაში, რაც მნიშვნელოვნად მეტია, ვიდრე ატომების რხევის პერიოდი  $\sim 10^{-13}$  s. ამიტომ თუ ელექტრონთა ამ გადასვლებს განვახორციელებთ სინათლის საშუალებით მუდმივ ტემპერატურაზე, ქიმიური ბმის ენერგია უნდა შემცირდეს და, როგორც შედეგი, მოიმატოს ატომების ერთმანეთის მიმართ გადაადგილების ალბათობამ, რამაც უნდა გამოიწვიოს მიკროსისალის მნიშვნელობის შემცირება. ე.ი. ადგილი ექნება ფოტომექანიკურ ეფექტს. მაგრამ სინათლის ზეგავლენა მეტალებისათვის შესაძინევი იქნება მხოლოდ იმ შემთხვევაში (ისევე როგორც ნახევარგამტარებისთვის), როდესაც ანტიდამაკავშირებელ ღონეებზე სინათლის ზემოქმედებით გადაყვანილი ელექტრონების კონცენტრაცია იქნება თანაზომადი ან მეტი, ვიდრე მოცემულ ტემპერატურაზე სითბოს საშუალებით გადაყვანილი ელექტრონების კონცენტრაცია. აქედან გამომდინარე, იმ მეტალებში, რომელთაც აქვთ დიდი ფსევდოღრეწო, სინათლის გავლენა ოთახის ტემპერატურაზე იქნება შესაძინევი: რაც მეტია ფსევდოღრეწო, მით ნაკლები იქნება ანტიდამაკავშირებელ ზონაში ტემპერატურის ზემოქმედებით წარმოქმნილი ელექტრონების კონცენტრაცია და მეტი იქნება სინათლით გამოწვეული მათი ფარდობითი ცვლილება.

ამ მოსაზრებების დასამტკიცებლად ჩვენს მიერ გამოკვლეულ იქნა სინათლის გავლენა შემდეგი მეტალების მიკროსისალის მნიშვნელობებზე: Fe, Ti, V, Cr, Mo, W. ამ მეტალების მონოკრისტალური ნიმუშები იჭრებოდა (111) ზედაპირული ორიენტაციით, რომელიც განისაზღვრებოდა რენტგენოდიფრაქციული მეთოდით.

ნახ. 18-ზე მოყვანილია გამოკვლეული მეტალების მიკროსისალის მნიშვნელობები სიბნელეში და ერთნაირი ინტენსივობის თეთრი სინათლით განათების შემდეგ. ჩანს, რომ რაც უფრო მაღალია მეტალის დნობის ტემპერატურა, ე.ი.  $E_m$  და დიდია  $E_F$  ( $E_m$  კორელირებს  $E_F$  მნიშვნელობასთან), მით მეტია განათების ფარდობითი წვლილი, ე.ი. მეტია ფოტომექანიკური ეფექტი.



**ნახ. 18.** მეტალების მიკროსისალის მნიშვნელობის დამოკიდებულება დნობის ტემპერატურაზე. 1 – გაზომილი სიბნელეში; 2 – სინათლით მოქმედებისას.

ფოტომექანიკური ეფექტი მეტალებში დაიშვირება იმ შემთხვევაში, როცა დამაკავშირებელი ზონის ღრმა დონეებიდან სინათლით გადაყვანილი ელექტრონების კონცენტრაცია ზემოთ მდებარე დონეებზე ან ანტიდამაკავშირებელ ზონაში თანაზომადია, ან მეტია იმ ელექტრონების კონცენტრაციაზე, რომლებიც გადაყვანილნი არიან ტემპერატურით იმავე დონეებზე, ე.ი. როცა ადგილი აქვს მეტალის დარბილებას.

### დამატება 6

დიფუზიის კოეფიციენტის გამოსახულების მისაღებად ატომის გადაადგილების ახალი წარმოდგენების მიხედვით ზემოთ გამოთვლილი ატომის მიგრაციული აქტის ალბათობა უნდა გავამრავლოთ, ე.წ. “აღრევის სიჩქარეზე”  $v_a d$ , სადაც  $d$  არის ატომთა შორის მანძილი,  $d = 2r_a$  და  $r_a = (3V_a / 4\pi)^{1/3}$ ,  $V_a$  ატომის მოცულობაა,  $v_a = \sqrt{kT / M_a}$  – ატომის საშუალო სითბური სიჩქარე, ხოლო  $M_a$  – ატომის მასა. მაშინ გვექნება:

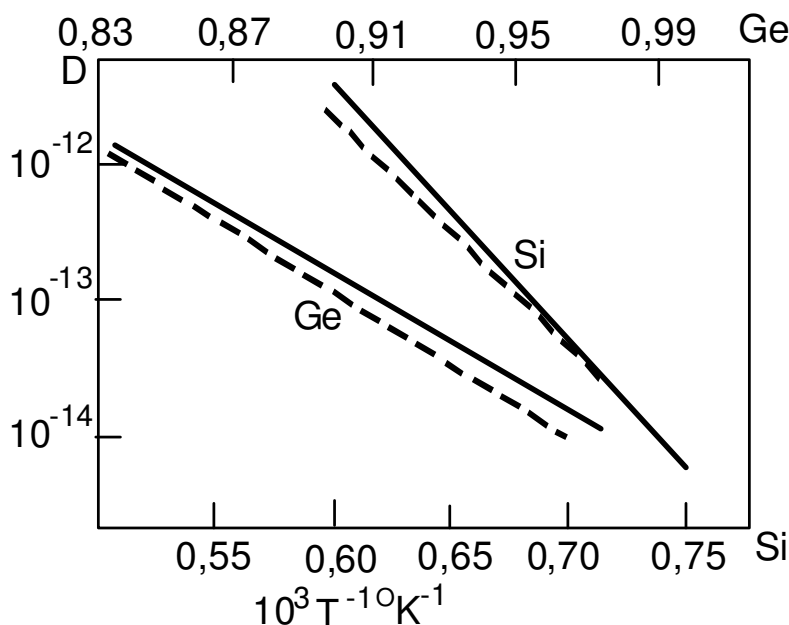
$$D = 16\alpha^2 r_a v_a n_{Chance}^5 (n_{quasi} / N_a)^6 W_F .$$

ამ გამოსახულებაში კომბინატორიკის საშუალებით გათვალისწინებულია, რომ სწორედ დანიშნული ატომის კვანძში მოხვედრა წარმოადგენს სასურველ შემთხვევას დიფუზიის პროცესისათვის. ფორმულაში შემავალ ყველა სიდიდეს აქვს ფიზიკური აზრი და შესაძლებელია ავიღოთ საცნობარო ლიტერატურიდან ან გამოვთვალოთ იმ შესაბამისი პირობებისათვის, რომლის დროსაც ტარდება დიფუზია. როგორც ამ ფორმულიდან გამომდინარეობს, დიფუზიის კოეფიციენტის ცვლილებაში ძირითადი წვლილი შეაქვს აკვაზების კონცენტრაციას  $n_{quasi}$ , რომელიც შეიძლება ვცვალოთ სხვადასხვა გზით: ტემპერატურით, რადიაციით, ინჟექციით, წნევით და ა.შ. ამიტომ ის აღწერს როგორც თერმულ, ისე ყველა სხვაგვარად სტიმულირებულ

დიფუზიურ პროცესს. თერმული დიფუზიის შემთხვევაში აკვანების კონცენტრაციის დამოკიდებულება დიფუზიის ტემპერატურაზე  $T$  გამოისახება ფორმულით  $n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp(-E_g / kT)$ . თუ მას ზემოთ მოყვანილ ფორმულაში შევიტანთ, მივიღებთ

$$D = A \alpha^2 n_{semi}^{\beta-1} \frac{(N_V N_A)^{5/2}}{N_A^5} \exp\left(-\frac{\beta E_g}{2kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\beta E_g}{2kT}\right),$$

ე.ი. ფრენკლის ტრადიციულ ფორმულას თერმული დიფუზიის კოეფიციენტისათვის, რომელშიც აქტივაციის ენერგიას წარმოადგენს  $U = \beta E_g$ , საიდანაც ჩანს, რომ დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე და ტემპერატურული დამოკიდებულება ძირითადად განისაზღვრება ტემპერატურაზე აკვანების წარმოქმნის ექსპონენციური დამოკიდებულებით. აქედან ცხადია, რომ დიფუზიის ფრენკლის თეორია ჩვენ მიერ შემოთავაზებული დიფუზიის მექანიზმის კერძო შემთხვევაა.



**ნახ. 21.** Ge-ის და Si-ის თვითდიფუზიის კოეფიციენტების ტემპერატურული დამოკიდებულება: ——— ექსპერიმენტული მონაცემები; - - - - - თეორიულად გამოთვლილი.

ნახ. 21-ზე მოცემულია თვითდიფუზიის კოეფიციენტის ტემპერატურული დამოკიდებულებები Ge-ისა და Si-ისათვის, რომლებიც მიღებულია ცდების შედეგად და გამოთვლილია მოცემული ფორმულით. როგორც ნახაზიდან ჩანს, დამთხვევა საკმარისად კარგია, რაც მიუთითებს შემოთავაზებული მექანიზმის სამართლიანობაზე.

უნდა აღინიშნოს, რომ მინარევული დიფუზიის შემთხვევაში შეიძლება გამოვიყენოთ ზემოთ მოყვანილი თვითდიფუზიის ზოგადი ფორმულის მსგავსი გამოსახულება, ოღონდ თითოეული მინარევისათვის უნდა განისაზღვროს პარამეტრი  $\alpha$  და მინარევის დამაკავშირებელი ელექტრონების ეფექტური რიცხვი  $\beta$  ცდის პირობებისათვის. აღსანიშნავია, რომ მინარევული ატომების დიფუზიის შემთხვევაში უნდა გავითვალისწინოთ არა მარტო ვალენტური ელექტრონების რაოდენობა, არამედ მინარევული ატომის ძირითადი ნივთიერების ატომებთან რეალურად არსებული ქიმიური ბმებიც ცდის პირობებში. ამ ბმების უხეში შეფასებისათვის შეიძლება გამოვიყენოთ (მაგალითად, აქცეპტორების შემთხვევაში) ატომების ლოკალური

დონეების ენერგეტიკული მანძილების (დონეებიდან ანტიდამაკავშირებელ ზონამდე) ჯამი. რაც ნაკლები იქნება ის საკუთარი ატომის ბმის ენერგიაზე  $4E_g$ , მით მცირე უნდა იყოს მინარევული ატომის ბმის ენერგია.  $\beta$  განსაზღვრავს  $n_{quasi}/N_a$  შეფარდების ხარისხის მაჩვენებელს და, შესაბამისად, ძლიერ მოქმედებს  $D$ -ის სიდიდეზე და მის ტემპერატურულ დამოკიდებულებაზე:

$$D = A\alpha^2 n_{Chance}^{\beta-1} (n_i / N_a)^\beta.$$

თვითდიფუზიის შემთხვევაში  $\alpha = 1$  და  $\beta = 6$ .  $\alpha$ -ის და  $\beta$ -ის მნიშვნელობები ყოველი ტიპის მინარევული ატომის და დიფუზიის კონკრეტული პირობებისათვის უნდა განისაზღვროს.

### ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის მექანიზმი მყარ სხეულებში

ჩვენ შევისწავლეთ მინარევების ფოტოსტიმულირებული დიფუზია: Au-ის Si-ის ზედაპირზე, Al-ის Si-ში, Ag-ისა და Cd-ის GaAs-ში. ექსპერიმენტები ტარდებოდა იმპულსური ფოტონური დამუშავების დანადგარზე, რომელიც საშუალებას იძლევა ვმართოთ შემდეგი პარამეტრები: ნიმუშის დასხივების დრო, ინტენსივობა, დასხივების სპექტრი, ნიმუშის ტემპერატურა.

ოქროს ზედაპირული ფოტოსტიმულირებული დიფუზია შესწავლილი იყო n-ტიპის კრისტალურ სილიციუმზე. ვაკუუმური დაფენის მეთოდით ცივ საფენზე დატანილი იყო  $10^{-7}$  m სისქის ოქროს ფენა. ფოტონური დასხივება ხდებოდა 77 K ტემპერატურაზე. დასხივების დროს ნიმუშები იმყოფებოდნენ თხევადი აზოტის გარემოში. სინათლით დასხივების განმავლობაში ნიმუშების საწყისი ტემპერატურა იზრდებოდა 40 K-ით.

გახურების ან იმპულსური ფოტონური შემოქმედების შედეგად ხდებოდა ოქროს ფენის მკვეთრი საწყისი საზღვრის წანაცვლება სილიციუმის ზედაპირზე. ამ წანაცვლების სიდიდის გაზომვები ხორციელდებოდა მასკანირებელ ელექტრონულ მიკროსკოპზე. ოქროს ზედაპირული ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა 100 K ტემპერატურაზე აღმოჩნდა 5 რიგით მეტი, ვიდრე თერმული დიფუზიის კოეფიციენტისა 900 K-ზე (ცხრილი 5).

**ცხრილი 5.** სილიციუმზე ოქროს ზედაპირული ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობები.

სიბრტყე	მიმართულება	დიფუზიის კოეფიციენტი ( $\text{cm}^2 / \text{s}$ )	
		თერმული დიფუზია $t_{am} = 33 \text{ s}, T = 900 \text{ K}$	ფოტოსტიმულირებული დიფუზია $t_{irr} = 2 \text{ s}, T = 100 \text{ K}$
(110)	$\langle 110 \rangle$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$
	$\langle 100 \rangle$	$4.3 \cdot 10^{-13}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$

ალუმინის ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის შესასწავლად Si-ის ნიმუშები სხივდებოდა Al-ით დაუფარავი ზედაპირის მხრიდან. დასხივების შემდეგ მიღებული მინარევის დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა მოყვანილია ცხრილში 6, საიდანაც ჩანს, რომ დაახლოებით ოთახის ტემპერატურაზე ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის კოეფიციენტს უფრო მაღალი მნიშვნელობა აქვს, ვიდრე თერმული დიფუზიის კოეფიციენტს 1200 °C-ზე.



**ცხრილი 6.**

დასხივების სიმძლავრე $P, W/cm^2$	დასხივების ხანგრძლივობა $t, s$	Al-ის ფოტო- სტიმულირებული დიფუზიის კოეფიციენტი $D, cm^2/s$	თერმული დიფუზიის კოეფიციენტი $D(T), cm^2/s$	ნიმუშის ტემპერატურა $T, ^\circ C$
87	1	$8.4 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-59}$ , გამოთვლილი	37
0	0	0	$4.5 \cdot 10^{-13}$ , გაზომილი	1200

**ცხრილი 7.**

დიფუზია GaAs-ის ეპიტაქსიალურ ფირებში	ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის კოეფიციენტი $D, cm^2/s$	თერმული დიფუზიის კოეფიციენტი $D,$ $cm^2/s$	ნიმუშის ტემპერატურა $T, ^\circ C$
Ag-ის დიფუზია ეპიტაქსიურ ფირებში, 0.1 s	$4.8 \cdot 10^{-7}$	$10^{-16}$ , გამოთვლილი ექსტრაპოლირებით	300
Cd-ის დიფუზია ეპიტაქსიურ ფირებში, 1 s	$6.6 \cdot 10^{-8}$	$\sim 10^{-39}$ , გამოთვლილი ექსტრაპოლირებით	300

GaAs-ის ეპიტაქსიურ სტრუქტურებში მოცულობითი დიფუზიის შესასწავლად ნიმუშების ზედაპირის ერთ მხარეზე თერმული ( $T = 100^\circ C$ -ზე) დაფრქვევის მეთოდით დაფენილი იყო ვერცხლი ან კადმიუმი. თეთრი სინათლით დასხივება ხდებოდა იმ მხრიდან, რომელიც არ იყო დაფარული Ag-ით ან Cd-ით. დასხივების დროს ნიმუშების მაქსიმალური ტემპერატურა არ აღემატებოდა 300 K-ს. შედეგები მოყვანილია ცხრილში 7, საიდანაც ჩანს, რომ თერმული დიფუზიის კოეფიციენტთან შედარებით ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის კოეფიციენტი მრავალი რიგით მეტია. ზემოთ მოყვანილი ექსპერიმენტული ფაქტები ერთმნიშვნელოვნად ამტკიცებს, რომ დიფუზური ნახტომის ელემენტარული აქტი განპირობებულია არა მოცემული ატომის კინეტიკური ენერჯის ფლუქტუაციით, არამედ მოცემული ატომის მეზობელ ატომებთან ბმის პოტენციური ენერჯის ფლუქტუაციით, რაც მიიღწევა მოცემულ ატომთან აუცილებელი რაოდენობის აკვანების მოსვლით.

**დამოწმება**

1. У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. Том 1. Москва: Мир (1983).
2. Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. Москва: Наука (1986).
3. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. Физ. мет. и металловед., **88**, 50 (1999).
4. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. Физ. мет. и металловед., **89**, 91 (2000).
5. С.П. Губин. УХН, **3**, 23 (2002).
6. ა. გერასიმოვი. ნახევარგამტარული ხელსაწყოების შექმნის დაბალტემპერატურული ტექნოლოგიის საფუძვლები. თბილისი: თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა (2005).
7. ა. გერასიმოვი. ნანოტექნოლოგიის საწყისები. თბილისი (2009).

# SCATTERING OF ELECTRONS IN n-Si CRYSTALS IRRADIATED WITH PROTONS BY NANOSCALE INCLUSIONS

T.A. Pagava, N.I. Maisuradze

Georgian Technical University  
tpagava@gtu.ge

Accepted December 23, 2009

## 1. INTRODUCTION

Irradiation with various particles or photons in a wide range of energies is used in radiation technology of solid-state electronics. In particular, irradiation of single-crystal or amorphous silicon with high-energy protons makes it possible to intentionally affect the electrical properties of these materials [1–4].

In the case of irradiation with high-energy particles, complex structural imperfections appear in the semiconductor bulk; these imperfections are referred to as disordered regions (DRs), which represent the cause of specific variations in the electrical and galvanomagnetic properties. In [5] Hall and photo-Hall measurements were used to study the effect of irradiation with 30 and 660 MeV protons on the Hall mobility of majority charge carriers  $\mu_H$  and efficiency of introduction  $\eta$  of various RDs into the n- and p-type silicon crystals. Measurements have shown that the mobility  $\mu_H$  and electron concentration  $N$  decrease as the integrated proton flux  $\Phi$  is increased. Infrared (IR) illumination or isochronous annealing of irradiated samples bring about an increase in  $\mu_H$  and  $N$ , which is accounted for by ionization and annealing of secondary RDs in the peripheral parts of the regions of defect buildup (RDBs).

In [6] it was studied the efficiency of introduction  $\eta$  and nature of RDs formed in n-Si as a result of irradiation with 640 MeV protons at various temperatures,  $T_{irr} = (30 - 700)^\circ\text{C}$ .

An increase in  $T_{irr}$  leads to an increase in  $\mu_H$ , which is accounted for by a decrease in  $\eta$  for secondary RDs in the peripheral part of an RDB and, correspondingly, by a decrease in the size of these agglomerations.

The results reported in [5] and [6] are complementary. An analysis of experimental data [5] and [6] made it possible to assume that RDBs consist of two parts: a central part (the core) and a peripheral part (the shell). The RDB cores consist of intrinsic structural defects (vacancy or interstitial associations), while the peripheral part of RDBs is formed of complexes of intrinsic defects with impurity atoms, i.e. the secondary RDs (E-centers, A-centers, the oxygen + divacancy center, and so on).

If in [5,6] it had been used IR illumination, an increase in the temperature of isochronous annealing  $T_{ann}$ , or irradiation  $T_{irr}$  to completely release the RDB cores of the effect of the impurity-defect shell, the temperature dependence of mobility  $\mu_H = \mu_H(T)$  would shift to larger values of  $\mu_H$ . To this end, it is necessary that the RDB cores be in fact agglomerations of interstitial atoms or their associations and not be annealed before annealing of secondary RDs in the shell (the annealing temperature  $T_{ann} \geq 600^\circ\text{C}$ ).

If a crystal contains nanoscale inclusions that are not penetrable for conduction electrons (“dielectric” inclusions), one may expect a decrease in the effective value of mobility of majority charge carriers  $\mu_H$  due to a decrease in the real volume of the sample [7].

In the other limiting case where one can disregard the conductivity of the medium in comparison of the conductivity of inclusions (“metallic” inclusions),  $\mu_H$  is an ascending function of volume fraction  $f$  of these inclusions.

“Dielectric” inclusions represent vacancy-type defects, while “metallic” inclusions belong to interstitial-type defects [7,8].

The radiation defects of the vacancy and interstitial types in silicon crystals interact with each other. Heat treatment at temperatures of (200 – 300) °C brings about the removal of all vacancy complexes. According to [9], this happens owing to decomposition of interstitial complexes and annihilation of them with vacancy defects.

The efficiency of the introduction and the nature of RDs in silicon crystals are mainly determined by the impurity composition and the energy of irradiation [10].

The aim of study is to gain insight into the effect of irradiation with 25 MeV protons on the RD nature in n-Si crystals.

## 2. EXPERIMENTAL

We studied the n-Si samples obtained by zone melting with phosphorus concentration  $N_p \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , oxygen concentration  $N_o \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , and density of growth dislocations no higher than  $(10^3 - 10^4) \text{ cm}^{-2}$ . The samples under study had sizes of  $1 \times 3 \times 10 \text{ mm}$  and were irradiated with 25 MeV protons. The proton-flux density was  $\varphi \approx 10^{11} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ . Irradiated samples were annealed at a temperature  $T_{ann} = 90 \text{ °C}$ ; the annealing duration was 10 min.

The electron concentration  $N$ , the Hall coefficient  $R_H$ , and the electrical conductivity  $\sigma$  were measured in the temperature range  $T = (77 - 300) \text{ K}$ . The Hall electron mobility was calculated using the formula  $\mu_H = \sigma R_H$ . In highly compensated samples, the energies of the defect levels  $\Delta E$  were determined from the slope of dependences  $N = N(1/T)$  in logarithmic coordinates. The error in determining these quantities was no larger than 10 %.

## 3. RESULTS

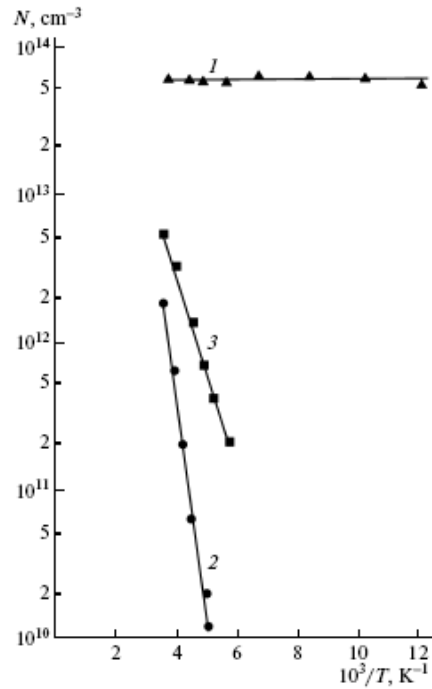
In the initial samples, the dependence  $N = N(1/T)$  in the range  $T = (77 - 300) \text{ K}$ , corresponds to the complete ionization of shallow donors (phosphorus atoms):  $N \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} = \text{const}$  (Fig. 1, Curve 1).

After irradiation with protons with the dose  $\Phi = 8.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , the temperature dependence of the electron concentration corresponds to depletion of acceptor centers with a level at  $E_C - 0.38 \text{ eV}$  (Fig. 1, Curve 2).

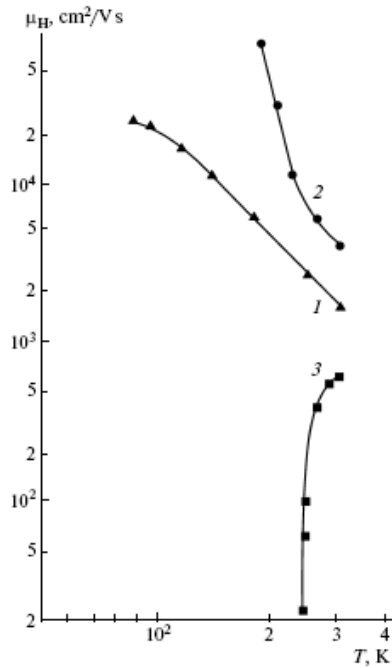
A rectilinear section is observed in the dependence  $N = N(1/T)$  for the same sample annealed at 90 °C and aged for 30 days at 300 K; this section corresponds to depletion of acceptor centers with the level at  $E_C - 0.13 \text{ eV}$  (Fig. 1, Curve 3). In Fig. 2, we show the corresponding temperature dependences of the Hall mobility of electrons in the initial and proton-irradiated crystals (Curves 1, 2, and 3, respectively).

In Fig. 2, Curve 1 corresponds to scattering of electrons by phonons in the initial crystal. Curves 2 and 3 in Fig. 2 represent the dependences  $\mu_H = \mu_H(T)$  in the samples irradiated with the dose  $\Phi = 8.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Immediately after irradiation, the Hall mobility is noticeably higher than in the initial sample (compare Curves 1 and 2) and increases drastically as temperature is decreased. After low-

temperature heat treatment at 90 °C and aging of the sample for 30 days at 300 K, the curve  $\mu_H = \mu_H(T)$  runs below the curve for the initial material and descends sharply as temperature is decreased (Curve 3).



**Fig. 1.** Temperature dependences of the electron concentration in n-Si (1) before and (2,3) after irradiation with 25 MeV protons with the dose  $\Phi = 8.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (2) immediately after irradiation and (3) after annealing at 90 °C and aging of the sample for 30 days at 300 K.



**Fig. 2.** Temperature dependences of the Hall electron mobility in n-Si (1) before and (2,3) after irradiation with 25 MeV protons with the dose  $\Phi = 8.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (2) immediately after irradiation and (3) after annealing at 90 °C and aging of the sample for 30 days at 300 K.

#### 4. DISCUSSION

The temperature dependence of the electron Hall mobility in the initial sample indicates that the phonon mechanism of scattering of charge carriers is dominant within the temperature range (77 – 300) K. Therefore, a shift of the dependence  $\mu_H = \mu_H(T)$  upward or downward as a result of irradiation cannot be accounted for by a variation in the concentration of some scattering centers in the crystal. Large values of mobility obtained in the Hall experiments are indicative of the formation of inclusions with relatively high conductivity in the sample; these inclusions feature nonrectifying junction at interfaces with the semiconductor matrix. If the high-conductivity inclusions are spherical, the effective mobility is given by

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_H} \approx \frac{1+3f}{1-6f}, \quad (1)$$

where  $\mu_H$  is the Hall mobility in the matrix and  $f$  is the total volume fraction of inclusions [8], e.g. agglomerations of interstitial atoms. If the Hall mobility in the initial material (equal approximately to  $1.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ) is used as the parameter  $\mu_H$  and the postirradiation room-temperature Hall mobility (nearly equal to  $4.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ) is used as the parameter  $\mu_{eff}$ , we obtain  $f \approx 0.1$ .

The obtained value of  $f$  is a reasonable estimate of the total volume fraction of agglomerations of interstitial atoms characteristic of a real silicon structure after irradiation with light ions [11].

Vacancy-type disordered regions, which are undoubtedly present in a small amount in the samples under study, consist of a core saturated with multivacancy complexes and a shell containing complexes of monovacancies with impurity atoms. The DR shells are formed as a result of diffusion of monovacancies from the core to the matrix and as a result of interaction of these monovacancies with impurity atoms. The depth of penetration of monovacancies into the matrix and, consequently, the sizes of the DR shells are determined by the impurity concentration in the matrix [12]. In our experiment, the irradiated samples were subjected to heat treatment in order to increase the depth of penetration of monovacancies into the matrix beyond the shell. The heat-treatment temperature ( $T_{ann} = 90^\circ\text{C}$ ) was limited by the onset of annealing of the E-centers and DRs (100 and 200 °C, respectively [13]). Apparently, in the course of heat treatment and aging of irradiated samples at 300 K, monovacancies emerge from the DR shell and move toward agglomerations of interstitial atoms, which give rise (like dislocations in the crystal lattice) to elastic stresses around them. Vacancies become involved in a quasi-chemical reaction with impurity atoms, which are located around agglomerations of interstitial atoms; as a result, screening impurity–defect shells consisting of the A-centers, E-centers, divacancies, and other acceptor-type RDs and also of the atoms of doping (phosphorus) and background (oxygen, carbon) impurities are formed around these agglomerations. Some fraction of vacancies undergoes annihilation with interstitial atoms of “metallic” inclusions.

At temperatures of 300 K and below, the majority of acceptor-type RDs in n-Si crystals is charged negatively. Consequently, agglomerations of interstitial atoms become impenetrable for conduction electrons and act as “dielectric” inclusions along with agglomerations of vacancies. As a result, we experimentally observe a decrease in the effective value of mobility of majority charge carriers after aging of irradiated samples (Fig. 2, Curve 3).

A drastic decrease in the mobility with a minimum in the curve  $\mu_{eff} = \mu_{eff}(T)$  was also observed in plastically deformed n-Si crystals irradiated first with 25 MeV protons and then with 2.3 MeV electrons [14]. Exposure to IR radiation reduces the depth of the minimum. The observed

effect is accounted for by a buildup of secondary point defects at dislocations and RDs in the course of isochronous annealing, irradiation with electrons, and natural aging of the samples under study.

In order to assess the volume fraction of quasi-dielectric inclusions  $f_1$ , we can use the following expression in the crude approximation and in analogy with formula (1):

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_H} \approx \frac{1-f_1}{1+f_1}. \quad (2)$$

Substituting experimental values of  $\mu_{eff}$  and  $\mu_H$  ( $7 \cdot 10^2$  and  $1.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ , respectively), we obtain  $f_1 \approx 0.3$  at 300 K.

The obtained value of  $f_1$  are larger than that of  $f$ , since quasi-dielectric inclusions are formed on the basis of agglomerations of interstitial atoms.

As the sample temperature is decreased, the concentration of charged RDs in the impurity-defect shell of quasi-dielectric inclusions increases. This brings about an increase in the degree of screening of these inclusions and, consequently, an observed decrease in  $\mu_{eff}$  as temperature is decreased (Fig. 2, Curve 3).

At a temperature of 240 K,  $\mu_H \approx 20 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ; consequently, we have  $f_1 \approx 0.9$ . As temperature is decreased further, the resistance of the sample drastically increases, so that it becomes impossible to carry out electrical measurements.

Taking into account the above-said, we may assume that agglomerations of interstitial atoms (in addition to vacancy-type DRs) are also formed in silicon samples as a result of irradiation with high-energy particles. Agglomerations and DRs affect differently the effective value of the Hall mobility of majority charge carriers  $\mu_{eff}$ . The vacancy-type DRs (“dielectric” inclusions) bring about a decrease in the value of  $\mu_{eff}$ , while agglomerations of interstitial atoms (“metallic” inclusions) lead to an increase in  $\mu_{eff}$ . The value and the form of the temperature dependence of  $\mu_{eff}$  depend on the quantitative relation between these inclusions. Agglomerations of interstitial atoms are predominantly formed in the n-Si crystals as a result of irradiation with 25 MeV protons, which brings about an increase in  $\mu_{eff}$ . In the course of natural aging, negatively charged shells impenetrable for electrons form around “metallic” inclusions, which brings about a decrease in  $\mu_{eff}$ .

In Fig. 1, Curve 2 corresponds to depletion of the E-centers or divacancies ( $E_C - 0.38 \text{ eV}$ ), while Curve 3 corresponds to depletion of the A-centers ( $E_C - 0.13 \text{ eV}$ ), the deionization energy of which is changed owing to electrostatic interaction between negatively charged centers in the impurity-defect shell; these centers are formed around a DR in the course of natural aging of irradiated samples at 300 K [14].

Finally, let note that significant fractions of nanoscale inclusions in semiconductor materials really are known to be possible controlling their electro-physical properties [15].

## 5. CONCLUSIONS

Thus, a drastic increase in the value of  $\mu_{eff}$  is observed in the n-Si crystals after irradiation with 25 MeV protons ( $\mu_{eff}$  is the effective mobility of the majority charge carriers). This effect is direct proof that “metallic” inclusions are predominantly formed in the samples under study as a result of irradiation. It appears that “metallic” inclusions are agglomerations of interstitial atoms or associations thereof.

Presumable, in the course of annealing (at  $T_{ann} = 90^{\circ}\text{C}$ ) and natural aging of irradiated samples for 30 days at 300 K, negative charged impurity–defect shells, which are impenetrable for electrons, are formed around “metallic” inclusions; this result in a drastic decrease in the effective value of electron mobility  $\mu_{eff}$ .

Apparently preferential formation of “dielectric” or “metallic” inclusions depends on the energy and type of particles incident on the crystal.

## REFERENCES

1. I. Browday, J. Merey. Fizicheskie Printsipy Mikrotekhnologii. Moscow: Mir (1985).
2. V.S. Vavilov, B.N. Gorin, N.S. Danilin. Radiatsionnye Metody v Tverdotel'noj Electronike. Moscow: Radio i Svyaz' (1990).
3. V.V. Kozlovskij, V.A. Kozlov, V.N. Lomasov. Semicond., **34**, 123 (2000).
4. V.A. Kozlov, V.V. Kozlovski. Semicond., **35**, 735 (2001).
5. V.I. Kuznetsov, P.F. Lugakov. Semicond., **13**, 369 (1979).
6. V.I. Kuznetsov, P.F. Lugakov. Semicond., **14**, 1146 (1980).
7. R.F. Konopleva, V.L. Litvinov, N.A. Ukhin. Radiatsionnye Povrezhdeniya v Poluprovonikakh, Obluchennykh Enrgeticheskimi Chastitsami. Moscow: Atomizdat (1971).
8. E.V. Kuchis. Galvanomagnitnye Effekty i Metody Ikh Issledovaniya. Moscow: Radio i Svyaz' (1990).
9. I.V. Antonova, S.S. Shaimeev and S.A Smagulova. Semicond., **40**, 543 (2006).
10. R.F. Konopleva, V.I. Ostroumov. Vzaimodejstvie Vysokoenergeticheskikh Zaryazhennykh Chastits s Germaiem i Kremniem. Moscow: Atomizdat (1975).
11. A.L. Aseev, L.I. Fedina, D. Hochl, H. Barsch. Clusters of Interstitial Atoms in Silicon and Germanium Berlin: Akademie (1994).
12. N.A. Ukhin. Semicond., **6**, 719 (1972).
13. L.S. Smirnov (Ed.). Fizicheskie Protsesy v Obluchennykh Poluprovodnikakh. Novosibirsk: Nauka (1977).
14. L.S. Milevskij, T.M. Tkacheva, T.A. Pagava. JETP, **42**, 1084 (1975).
15. M.G. Mil'vidskij, V.V. Cheldyshev. Semicond., **32**, 457 (1998).

# ATOMS CONSTITUTING NANOSYSTEMS: QUASI-CLASSICAL PARAMETERIZATION FOR BINDING ENERGY AND ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS

L. Chkhartishvili, T. Berberashvili

Georgian Technical University  
chkharti2003@yahoo.com

Accepted December 26, 2009

## 1. INTRODUCTION

Because the electron mass is negligible in comparison with masses of atomic nuclei, substances, i.e. atoms and polyatomic bound systems – molecules or condensed matters – can be considered as one-electron systems in almost stationary self-consistent electric field generated by nuclei fixed at their equilibrium positions and space-averaged electron charge density. For this reason, electronic structure, which includes both electron energy spectrum and electron density space distribution, determines practically all principal physical properties of a substance. From its part, theoretical prediction of the substance electronic structure should be primarily based on the inner electric field potential, so that appropriate choice of the initial potential for such kind calculations greatly increases their accuracy.

When isolated atoms associate forming molecular or condensed forms of substance only part of electrons (called as valence electrons) redistributes. And what is more, corresponding changes in the electron density distribution are so weak that usually a simple superposition of the free atom's radial potentials centered at the corresponding sites of the atomic structure serves as a good initial approximation of the inner potential in any polyatomic system. At the worst, initial inner electric field potentials can be presented by superposition of the atomic-like radial potentials with different centers. Thus, in this line the key problem consists in construction of the effective atomic potentials in relevant functional form.

Relatively recently, with that end in view we have proposed piece-wise analytical and, in particular, step-like radial atomic potentials obtained within initial quasi-classical, i.e., semiclassical approximation. They have been successfully used in binding energy and electronic structure calculations carried out for some polyatomic systems like the sodium diatomic molecule and crystals [1], boron-containing diatomic molecules [2,3], and mainly for boron nitride molecular, crystalline, and nanostructures [3–16]. In addition, semiclassical interatomic boron–boron pair potentials explained some ground-state parameters of the boron nanotubes [17–19], as well as main features of the isotopic effects in boron-rich solids [20–23].

But, above cited studies exploited semiclassical potentials only of certain, namely, some light atoms, whereas full-scale calculations performed for any wide class of material need a quantity of appropriate effective atomic potentials. Present work aims to build up semiclassical atomic potentials for the stable chemical elements in most convenient form of radial step-like functions.

The paper is organized as follows. At first, sense of the semiclassicality for the substance electron system is clarified. Then, a semiclassical parameterization scheme is introduced for charge distributions in atoms and atomic potentials as well. Next section presents results and brief discussion of the performed numerical calculations based on fitting of the semiclassical electron-energy spectra with these obtained from first principles. And finally, accuracies of the constructed step-like radial atomic potentials are estimated for energy and expansion parameters of a material.



## 2. SUBSTANCE AS A SEMICLASSICAL ELECTRON SYSTEM

Beginning from Bohr's fundamental work [24] semiclassically describing electronic spectrum of the one-electron hydrogen-like atom with Coulomb potential up to nowadays, similar analysis is widely used for light atoms. Due to exact quantum-mechanical solvability of the Coulomb potential, exact wave functions of electron-states in a hydrogen-like atom can be obtained directly from the corresponding classical orbits [25]. And therefore, quantum dynamics of the electron in a hydrogen-like atom is wholly expressed by its classical dynamics.

Classically a two-electron helium-like atom can be represented as a pair of electrons placed at the opposite ends of the straight line with nucleus at the midpoint (see e.g. [26]). This classical model added with quantization condition for electron orbital moment leads to the almost hydrogen-like electron energy spectra, where atomic number  $Z$  for the reduced value  $Z - 1/4$  (it means that another electron effectively screens nuclear electric charge). Ground state energies calculated from the obtained relation for some helium-like systems differ from the experimental ones only by 3 – 6 % [27]. Even entirely classical model of helium atom can be successfully explored numerically to obtain its possible configurations [28]: most of the orbits are found to cause auto-ionization via chaotic transients. As for the modern semiclassical approach based on the conception of periodic classical orbits, it allow visually interpret physical meaning of special quantum numbers inherent to this three-particle system between ground and fragmented states [29].

For many-electron atoms, a reasonable accuracy can be achieved in terms of the self-consistent-field approximation, within which a minimum of the total energy is sought in the class of quasi-classical wave functions [30]. As is well known, many-electron systems such as atoms are characterized by some quantum properties like the electron-shell effects, fluctuations in parameters' values, discrete electron energy spectrum etc, which are averaged and, therefore, invisible in semiclassical atomic models. However, it was demonstrated that semiclassical treatment of the atomic many-electron system, when it is combined with information-theory-method, reveals resources to describe such kind effects as well [31].

It was demonstrated how based on purely classical notions it is possible to reproduce general trends in inelastic scattering atomic form-factors dependences upon quantum numbers [32]. Besides, starting from classical relations together with energy conservation law and classical-quantum correspondence principle, it was found expressions of intensity-distribution and line-width of the electron-ion recombination  $x$ -ray spectrum, which is in unexpectedly good agreement with these resulted from the accurate quantum-mechanical calculations [33].

Semiclassical quantization rule leading to the exact electron energies in a hydrogen-like atom with Coulomb potential at the same time provides good accuracy of the valence electron energy value in a many-electron atom with model potential in form of sum of the nucleus Coulomb potential and a screening term [34]. Substitutions of the electron quantum numbers for their analogues in Thomas–Fermi semiclassical statistical model of atom can be applied for investigation of the excited and ionized electron states [35]. Semiclassical electron energy spectrum of Thomas–Fermi atom, which was described in terms of an effective kinetic energy, which was obtained from the corresponding quantization rule formulated in momentum space, was found to agree essentially with that in the standard formalism employing an effective potential energy [36].

Semiclassical evaluation of sums over quantum numbers of electron states in many-electron atoms is known to be an effective tool of obtaining of the integrated atomic characteristics (see e.g. [37]) like the shell and subshell electron densities [38] or averaged electron momentum density [39] in atoms etc. Introducing of the semiclassical self-consistent intra-atomic electric field yields the relative error of  $\sim 1/\pi^2 n^2$  in determining of the electronic energies, where  $n$  is the principal quantum number of the highest occupied electron state [40]. Then, accuracy of the semiclassical approximation should quite satisfactory even for light atoms.

Effectiveness of the Bohr-type analytical models to the description of the periodic motion of electrons in small-sized molecules also was demonstrated [41]. For a long time, semiclassical asymptotic form was known to provide a fundamental device for studying quantum systems in which non-perturbative effects play an essential role. But, the crucial step was advanced for the bound-state quantization of fermions few-body systems such as molecules. Semiclassical quantization rules were successfully applied to describe elastic interatomic scattering [42] in spectroscopy of diatomic molecules [43]. Using path integration as a relevant mathematical tool for semiclassical asymptotic form it was obtained semiclassical quantization rule for the periodic mean-field solutions [44]. Term energies of diatomic  $K_2$  molecule calculated by the semiclassical method showed absolute deviations of only  $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$  from the quantum-mechanical results [45]. Same approach was found to be a strong method for generating the interatomic potential energy curve for diatomic molecules. It was provided a semiclassical description of the shell-structure in fermions-system: level densities and shell-corrections were obtained from the periodic orbit theory [46]. The semiclassical quantification method has raised increasing interest in relation to approximated method in various physical systems such as not only atoms, but molecules etc. It would serve as a general device for evaluating the bound-state spectra, once the exact or approximate solutions for the mean-field equation are known. Usually, different methods all use only periodic and/or non-closed quasi-periodic classical orbitals as basis for the quantization. Contrary to them, in [47] it was introduced an adapted version of the semiclassical quantization method applied to molecular orbitals into path integrals formalism, and it also gives an alternative procedure for the calculation of the electronic correlation energy of a molecular system.

Primitive semiclassical treatment even reveals existence of a classical contribution to the chemical bond in small molecules: ground state electron is found to be exchanged classically between two nuclei [48]. Proceeding classical limit for a one-electron orbital model of such many-electron systems with electron periodic motion leads to visualization of its quantum description [49]. Quantum description also can be introduced starting from the formal correspondence between classical harmonics of an electron periodic motion and its quantum jumps, i.e. Fourier-analysis added by the simple quantization condition directly yields steady-state electron energies [50]. Even formation of the electron spin, which is considered as essentially quantum characteristic, can be explained within a classical model [51].

In case of multidimensional systems, the globally uniform semiclassical approximation for energy eigenstates can be derived explicitly [52]. This is a true semiclassical approximation producing almost accurate wave functions providing with considerable degree of overlap (more than 0.98) between semiclassical and exact quantum eigenstates. Semiclassical method of calculation was used to describe electronic super-shells in metallic clusters [53]. Later, it was supposed a general method of the quasi-classical spectral analysis useful for central potentials with Coulomb singularity or finite value at the center which are characteristic for isolated atoms and spherical clusters, respectively [54]. Atomic clusters and condensed phases can be calculated in framework of the density-functional theory (DFT) using a quasi-classical expansion of the energy functional [55].

However, as substance is considered as a non-relativistic electron system affected by the external field of nuclei fixed at the sites in structure, its inner potential do not satisfy the standard Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) quasi-classical condition on spatial smoothness due to singularities at nuclear sites and electron shell effects. The success of the above approaches can be explained on the basis of the quasi-classical expressions obtained by Maslov [56] for the energies of bound electronic states. It follows from these expressions that the exact and quasi-classical spectra are similar to each other irrespective of the potential smoothness at  $2\Phi_0 R_0^2 \gg 1$ , where  $\Phi_0$  and  $R_0$  are the characteristic values of the potential and its effective range, respectively (hereafter, all relationships will be given in the atomic system of units (au)).

### 3. SEMICLASSICAL PARAMETERIZATION OF THE ELECTRIC CHARGE DENSITY AND ELECTRIC FIELD POTENTIAL DISTRIBUTIONS IN AN ATOM

The semiclassical parameterization of the atomic electric charge density and electric field potential distributions (see e.g. [57]) can be performed in analytical form if the effective fields acting on any  $i$ th electron in a neutral atom (i.e.  $i = 1, 2, 3, \dots, Z$  with  $Z$  as the nucleus charge) are represented by Coulomb-like potentials

$$\Phi_i(r) = \frac{Z_i}{r}, \quad (1)$$

where

$$Z_i = n_i \sqrt{2|E_i|} \quad (2)$$

is the effective charge of the nucleus screened by other electrons' cloud dependent on the electron-state principal quantum number  $n_i$  and its energy  $E_i < 0$ .

Electron charge equals to  $-1$ . Therefore, classical turning points radii  $r_i'$  and  $r_i''$  ( $r_i' < r_i''$ ) of the  $i$ th electron with orbital quantum number  $l_i$  can be found as the roots of the equation

$$E_i = -\Phi_i(r) + \frac{l_i(l_i + 1)}{2r^2}. \quad (3)$$

As a result, we obtain

$$r_i' = \frac{n_i - \sqrt{n_i^2 - l_i(l_i + 1)}}{\sqrt{2|E_i|}}, \quad (4)$$

$$r_i'' = \frac{n_i + \sqrt{n_i^2 - l_i(l_i + 1)}}{\sqrt{2|E_i|}}. \quad (5)$$

Let  $\tilde{\Phi}_i(r)$  be the potential of the effective electric field induced by the  $i$ th electron. Then, potential  $\tilde{\Phi}(r)$  of the electric field induced by the whole electron cloud can be written as the sum of the potentials  $\tilde{\Phi}_i(r)$ :

$$\tilde{\Phi}(r) = \sum_{i=1}^{i=Z} \tilde{\Phi}_i(r). \quad (6)$$

Potential of the electric field acting on an arbitrary  $i$ th electron of the atom is equal to the sum of the potentials of the nucleus Coulomb field and the field induced by all the electrons, except for the potential of the electron under consideration:

$$\frac{Z_i}{r} = \frac{Z}{r} + \tilde{\Phi}(r) - \tilde{\Phi}_i(r). \quad (7)$$

Now, we sum up such potentials over electrons. As a result, the terms independent of the electron number on the right-hand sides are multiplied by the total number  $Z$  of electrons in the atom and the sum of the potentials  $\tilde{\Phi}_i(r)$  gives  $\tilde{\Phi}(r)$ . The solution of the obtained equation with respect to  $\tilde{\Phi}(r)$  has the form

$$\tilde{\Phi}(r) = -\frac{Z^2 - \sum_{i=1}^{i=Z} Z_i}{Z-1} \frac{1}{r}, \quad (8)$$

i.e. in this case, effective field of the interaction between nucleus and electron cloud also turns out to be a Coulomb-like field.

Nucleus charge equals to  $+Z$  and in the ground state its relative (to the electron cloud) motion corresponds to a zero orbital quantum number. Therefore, the radius of one classical turning point for nucleus is equal to 0 and the radius  $\tilde{r}$  of another classical turning point is a root of the

equation

$$\tilde{E} = Z\tilde{\Phi}(r), \quad (9)$$

where  $\tilde{E}$  is the eigenvalue of the energy associated with the relative motion electron cloud and nucleus. Under the assumption that the nucleus has an infinite mass the reduced mass of the system nucleus – electron cloud with  $Z$  electrons equals to the cloud total mass  $Z$ . Therefore, energy and, consequently, turning point radius for the nucleus motion with respect to the electron cloud are given by the formulas

$$\tilde{E} = -\frac{Z^3(Z^2 - \sum_{i=1}^{i=Z} Z_i)^2}{2(Z-1)^2}, \quad (10)$$

$$\tilde{r} = \frac{2(Z-1)}{Z^2(Z^2 - \sum_{i=1}^{i=Z} Z_i)}. \quad (11)$$

The semiclassical, i.e., initial quasi-classical approximation implies that exponentially decaying partial electron densities are disregarded in the classically forbidden regions and that oscillations of these densities are ignored in classically allowed regions. As a result, the radial dependence of the direction-averaged partial charge density of the  $i$ th electron state in atom is represented by a piecewise constant function:

$$\begin{aligned} \rho_i(r) &= 0 & r < r'_i \\ &= -\frac{3}{4\pi(r_i''^3 - r_i'^3)} & r'_i \leq r \leq r_i'' \\ &= 0 & r_i'' < r. \end{aligned} \quad (12)$$

A similar averaging for the nucleus motion with respect to the electron cloud nucleus is equivalent to averaging the nuclear charge over a sphere of radius  $\tilde{r}$ :

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(r) &= \frac{3Z}{4\pi\tilde{r}^3} & 0 \leq r \leq \tilde{r} \\ &= 0 & \tilde{r} < r. \end{aligned} \quad (13)$$

Summation of similar contributions gives the distribution of the total density of the electric charge in the atom in the form of a step radial function

$$\rho(r) = \tilde{\rho}(r) + \sum_{i=1}^{i=Z} \rho_i(r) = \rho_k \quad R_{k-1} \leq r < R_k \quad k = 1, 2, 3, \dots, q, \quad (14)$$

where  $\rho_k$  are constants determined from the radii of the classical turning points and  $R_k$  coincide with these radii. Here,  $0 \equiv R_0 < R_1 < R_2 < \dots < R_q < R_{q+1} \equiv \infty$  and  $q \leq 2Z$  is the number of layers with uniform charge densities. Parameter  $R_q$  plays the role of the quasi-classical atomic radius (the charge density is equal to zero at  $r > R_q$ ). Mathematically, this representation is equivalent to the volume averaging in layers  $R_{k-1} \leq r < R_k$ .

Next, we calculate the fields induced by the charged layers with densities  $\rho_k$  on the basis of the Gauss theorem and sum these fields. Then, the atomic potential can be written in the form of the continuously differentiable piecewise analytical function

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{a_k}{r} + b_k r^2 + c_k & R_{k-1} \leq r < R_k & \quad k = 1, 2, 3, \dots, q, \\ a_k &= \frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^{i=k-1} \rho_i (R_i^3 - R_{i-1}^3) - \frac{4\pi}{3} \rho_k R_{k-1}^3, \\ b_k &= -\frac{2\pi}{3} \rho_k, \end{aligned}$$

$$c_k = 2\pi \sum_{i=k+1}^{i=q} \rho_i (R_i^2 - R_{i-1}^2) + 2\pi \rho_k R_k^2. \quad (15)$$

However, since the energy of the electronic system is a single-valued functional of the electron density, it is expedient to approximate the above potential by a step function too. Averaging over the volume can adequately perform this:

$$\varphi(r) = \frac{3a_k (R_k^2 - R_{k-1}^2)}{2(R_k^3 - R_{k-1}^3)} + \frac{3b_k (R_k^5 - R_{k-1}^5)}{5(R_k^3 - R_{k-1}^3)} + c_k = \varphi_k \quad R_{k-1} \leq r < R_k \quad k = 1, 2, 3, \dots, q. \quad (16)$$

#### 4. TABLES

The numerical values of parameters  $R_k$ ,  $\rho_k$ , and  $\varphi_k$  can be found by fitting quasi-classical energetic levels  $E_i$  to the Hartree–Fock (HF) ab initio ones [58]. Results of calculation are presented in Table 1 below for each chemical element taken separately. Origin of a radial layer radius is identified in parenthesis after the layer number: is it classical turning point radius of nucleus or an electron-state? Note that inner turning points of nucleus and  $s$ -electron states coincide with effective atomic electric field center, i.e. their radii equal to 0. Radii of inner and outer classical turning point for rest electron-states are distinguished by single and double priming, respectively.

Values are shown with seven significant digits in accordance with the input data (HF energies) accuracy. Such high accuracy is useful in interim calculations. As for the final results, they should be expressed in round numbers to the three significant digits because the relative errors of the semiclassical calculations aiming to found structural and energy parameters for polyatomic systems make up a few percents.

**Table 1.** Calculated semiclassical parameters of the atoms.

$k$	1 (1 H)	1 (1s)
$R_k$	1.000000 E+00	2.000000 E+00
$\rho_k$	2.088909 E+01	-2.984155 E-02
$\varphi_k$	4.875000 E-01	5.892857 E-02

$k$	1 (2 He)	2 (1s)
$R_k$	3.875716 E-01	1.476061 E+00
$\rho_k$	8.052884 E+00	-1.484666 E-01
$\varphi_k$	4.187991 E+00	3.082284 E-01

$k$	1 (3 Li)	2 (1s)	3 (2s)
$R_k$	1.349014 E-01	8.984357 E-01	6.383510 E+00
$\rho_k$	2.910724 E+02	-6.593034 E-01	-9.177675 E-04
$\varphi_k$	2.312713 E+01	2.009273 E+00	4.311415 E-02

$k$	1 (4 Be)	2 (1s)	3 (2s)
$R_k$	5.596220 E-02	6.500727 E-01	5.086001 E+00
$\rho_k$	5.446885 E+03	-1.741653 E+00	-3.629210 E-03
$\varphi_k$	8.057431 E+01	4.887950 E+00	1.097914 E-01

$k$	1 (5 B)	2 (1s)	3 (2p')	4 (2s)	5 (2p'')
$R_k$	2.758476 E-02	5.098016 E-01	7.441219 E-01	4.021346 E+00	4.337060 E+00
$\rho_k$	5.686514 E+04	-3.610951 E+00	-7.342212 E-03	-1.028341 E-02	-2.941197 E-03
$\varphi_k$	2.105468 E+02	8.882329 E+00	3.652920 E+00	2.060720 E-01	6.135348 E-04

$k$	1 (6 C)	2 (1s)	3 (2p')	4 (2s)	5 (2p'')
$R_k$	1.542721 E-02	4.202289 E-01	6.292303 E-01	3.367110 E+00	3.667423 E+00
$\rho_k$	3.901153 E+05	-6.446545 E+00	-1.250747 E-02	-2.223623 E-02	-9.728757 E-03
$\varphi_k$	4.578818 E+02	1.399183 E+01	5.842260 E+00	3.410756 E-01	1.835877 E-03

$k$	1 (7 N)	2 (1s)	3 (2p')	4 (2s)	5 (2p'')
$R_k$	9.446222 E-03	3.577244 E-01	5.498034 E-01	2.909074 E+00	3.204489 E+00
$\rho_k$	1.982589 E+06	-1.044967 E+01	-1.939444 E-02	-4.126981 E-02	-2.187537 E-02
$\varphi_k$	8.784581 E+02	2.022523 E+01	8.464698 E+00	5.096684 E-01	3.993358 E-03

$k$	1 (8 O)	2 (1s)	3 (2p')	4 (2s)	5 (2p'')
$R_k$	6.103946 E-03	3.110705 E-01	5.210723 E-01	2.535595 E+00	3.037032 E+00
$\rho_k$	8.397857 E+06	-1.589154 E+01	-2.928881 E-02	-6.355156 E-02	-3.426275 E-02
$\varphi_k$	1.559999 E+03	2.773984 E+01	1.102222 E+01	7.898878 E-01	1.796550 E-02

$k$	1 (9 F)	2 (1s)	3 (2p')	4 (2s)	5 (2p'')
$R_k$	4.176561 E-03	2.753309 E-01	4.847945 E-01	2.255511 E+00	2.825589 E+00
$\rho_k$	2.949151 E+07	-2.291743 E+01	-4.161086 E-02	-9.479146 E-02	-5.318060 E-02
$\varphi_k$	2.571045 E+03	3.638866 E+01	1.405815 E+01	1.114922 E+00	3.595575 E-02

$k$	1 (10 Ne)	2 (1s)	3 (2p')	4 (2s)	5 (2p'')
$R_k$	2.985142 E-03	2.470362 E-01	4.491695 E-01	2.035740 E+00	2.617951 E+00
$\rho_k$	8.974622 E+07	-3.172744 E+01	-5.659451 E-02	-1.368319 E-01	-8.023741 E-02
$\varphi_k$	4.002938 E+03	4.617305 E+01	1.754276 E+01	1.481199 E+00	5.649046 E-02

$k$	1 (11 Na)	2 (1s)	3 (2p')
$R_k$	2.333813 E-03	2.222812 E-01	3.361773 E-01
$\rho_k$	2.065883 E+08	-4.357330 E+01	-9.895069 E-02
$\varphi_k$	5.636078 E+03	5.702576 E+01	2.540262 E+01

4 (2s)	5 (2p'')	6 (3s)
1.691207 E+00	1.959385 E+00	9.942100 E+00
-2.903333 E-01	-1.916255 E-01	-2.429277 E-04
2.264005 E+00	4.264542 E-01	2.565704 E-02

$k$	1 ( <b>12 Mg</b> )	2 (1s)	3 (2p')
$R_k$	1.833883 E-03	2.019651 E-01	2.741860 E-01
$\rho_k$	4.644914 E+08	-5.811295 E+01	-1.551165 E-01
$\varphi_k$	7.829429 E+03	6.933347 E+01	3.379468 E+01

	4 (2s)	5 (2p'')	6 (3s)
	1.457155 E+00	1.598073 E+00	8.433944 E+00
	-5.078705 E-01	-3.535498 E-01	-7.958830 E-04
	3.315594 E+00	9.711561 E-01	6.118891 E-02

$k$	1 ( <b>13 Al</b> )	2 (1s)	3 (2p')	4 (3p')
$R_k$	1.462229 E-03	1.848984 E-01	2.308930 E-01	5.466816 E-01
$\rho_k$	9.926781 E+08	-7.576501 E+01	-2.311670 E-01	-8.218780 E-01
$\varphi_k$	1.064293 E+04	8.299728 E+01	4.322824 E+01	1.753508 E+01

	5 (2s)	6 (2p'')	7 (3s)	8 (3p'')
	1.276364 E+00	1.345743 E+00	6.764067 E+00	8.712604 E+00
	-8.222391 E-01	-5.926148 E-01	-1.903885 E-03	-3.610562 E-04
	3.600567 E+00	1.684978 E+00	1.386415 E-01	2.846971 E-03

$k$	1 ( <b>14 Si</b> )	2 (1s)	3 (2p')	4 (3p')
$R_k$	1.177767 E-03	1.704832 E-01	2.007802 E-01	4.595484 E-01
$\rho_k$	2.045794 E+09	-9.668486 E+01	-3.248175 E-01	-1.223166 E+00
$\varphi_k$	1.423563 E+04	9.804605 E+01	5.346299 E+01	2.372269 E+01

	5 (2s)	6 (2p'')	7 (3s)	8 (3p'')
	1.139926 E+00	1.170233 E+00	5.774354 E+00	7.323940 E+00
	-1.224381 E+00	-9.020437 E-01	-3.695549 E-03	-1.215666 E-03
	5.013770 E+00	2.545996 E+00	2.317236 E-01	6.068273 E-03

$k$	1 ( <b>15 P</b> )	2 (1s)	3 (2p')	4 (3p')
$R_k$	9.593563 E-04	1.581438 E-01	1.782334 E-01	4.002321 E-01
$\rho_k$	4.055672 E+09	-1.211595 E+02	-4.380049 E-01	-1.722228 E+00
$\varphi_k$	1.873096 E+04	1.144569 E+02	6.457731 E+01	3.040964 E+01

	5 (2s)	6 (2p'')	7 (3s)	8 (3p'')
	1.032033 E+00	1.038820 E+00	5.083961 E+00	6.378601 E+00
	-1.724988 E+00	-1.290617 E+00	-6.393927 E-03	-2.760347 E-03
	6.608240 E+00	3.548359 E+00	3.396463 E-01	9.624267 E-03

$k$	1 ( <b>16 S</b> )	2 (1s)	3 (2p')	4 (3p')
$R_k$	7.873147 E-04	1.474384 E-01	1.602340 E-01	3.787647 E-01
$\rho_k$	7.826836 E+09	-1.495490 E+02	-5.752957 E-01	-2.342732 E+00
$\varphi_k$	2.435211 E+04	1.322761 E+02	7.674520 E+01	3.528555 E+01

5 (2p'')	6 (2s)	7 (3s)	8 (3p'')
9.339120 E-01	9.425845 E-01	4.523887 E+00	6.036469 E+00
-2.347074 E+00	-5.796381 E-01	-9.499509 E-03	-4.342400 E-03
8.375741 E+00	4.756158 E+00	5.098488 E-01	2.058169 E-02

<i>k</i>	1 (17 Cl)	2 (1s)	3 (2p')	4 (3p')
$R_k$	6.532226 E-04	1.380891 E-01	1.457901 E-01	3.520031 E-01
$\rho_k$	1.456052 E+10	-1.820631 E+02	-7.359436 E-01	-3.082461 E+00
$\varphi_k$	3.119221 E+04	1.514459 E+02	8.983302 E+01	4.146700 E+01

5 (2p'')	6 (2s)	7 (3s)	8 (3p'')
8.497267 E-01	8.684381 E-01	4.095949 E+00	5.609963 E+00
-3.089224 E+00	-7.427061 E-01	-1.371081 E-02	-6.762524 E-03
1.047479 E+01	6.101408 E+00	6.943084 E-01	3.204793 E-02

<i>k</i>	1 (18 Ar)	2 (1s)	3 (2p')	4 (3p')
$R_k$	5.474781 E-04	1.298535 E-01	1.338860 E-01	3.258315 E-01
$\rho_k$	2.618688 E+10	-2.189839 E+02	-9.217434 E-01	-3.951462 E+00
$\varphi_k$	3.941303 E+04	1.719603 E+02	1.038562 E+02	4.862917 E+01

5 (2p'')	6 (2s)	7 (3s)	8 (3p'')
7.803446 E-01	8.057526 E-01	3.753883 E+00	5.192860 E+00
-3.961694 E+00	-9.319752 E-01	-1.925783 E-02	-1.023175 E-02
1.282209 E+01	7.582522 E+00	8.919572 E-01	4.376578 E-02

<i>k</i>	1 (19 K)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')	5 (2p'')
$R_k$	4.727958 E-04	1.220427 E-01	1.223829 E-01	2.564030 E-01	7.113169 E-01
$\rho_k$	4.291847 E+10	-2.616615 E+02	-2.656616 E+02	-5.178522 E+00	-5.199519 E+00
$\varphi_k$	4.817966 E+04	1.942944 E+02	1.195273 E+02	6.680192 E+01	1.623827 E+01

6 (2s)	7 (3s)	8 (3p'')	9 (4s)
7.430389 E-01	3.208255 E+00	4.086360 E+00	1.473043 E+01
-1.199407 E+00	-3.553070 E-02	-2.107182 E-02	-7.469050 E-05
9.178612 E+00	1.258072 E+00	2.068058 E-01	1.499003 E-02

<i>k</i>	1 (20 Ca)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')	5 (2p'')
$R_k$	4.088020 E-04	1.121988 E-01	1.157157 E-01	2.163349 E-01	6.539423 E-01
$\rho_k$	6.988798 E+10	-3.096286 E+02	-3.147766 E+02	-6.625287 E+00	-6.660246 E+00
$\varphi_k$	5.866054 E+04	2.246811 E+02	1.363192 E+02	8.373755 E+01	1.982931 E+01

6 (2s)	7 (3s)	8 (3p'')	9 (4s)
6.895990 E-01	2.831339 E+00	3.447784 E+00	1.279289 E+01
-1.512189 E+00	-5.622245 E-02	-3.518632 E-02	-2.280529 E-04
1.103673 E+01	1.726474 E+00	4.329498 E-01	3.507845 E-02



$k$	1 ( <b>21 Sc</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	3.495658 E-04	1.046439 E-01	1.097974 E-01	1.996252 E-01
$\rho_k$	1.173664 E+11	-3.625008 E+02	-3.688463 E+02	-8.130180 E+00
$\varphi_k$	7.203863 E+04	2.552117 E+02	1.537630 E+02	9.620138 E+01

5 ( $2p''$ )	6 ( $2s$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $3s$ )
6.099095 E-01	6.475133 E-01	1.529288 E+00	2.647865 E+00
-8.174672 E+00	-1.829179 E+00	-7.046518 E-02	-7.177448 E-02
2.333772 E+01	1.310249 E+01	5.350410 E+00	1.412970 E+00

9 ( $3p''$ )	10 ( $4s$ )	11 ( $3d''$ )
3.181477 E+00	5.707379 E+00	1.234108 E+01
-4.605550 E-02	-1.563323 E-03	-2.540280 E-04
5.766749 E-01	2.237779 E-01	2.179856 E-02

$k$	1 ( <b>22 Ti</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	3.013518 E-04	9.820236 E-02	1.044639 E-01	1.869609 E-01
$\rho_k$	1.919167 E+11	-4.209588 E+02	-4.286367 E+02	-9.801412 E+00
$\varphi_k$	8.755133 E+04	2.872142 E+02	1.721800 E+02	1.087104 E+02

5 ( $2p''$ )	6 ( $2s$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $3s$ )
5.723653 E-01	6.110909 E-01	1.908091 E+00	2.502871 E+00
-9.855572 E+00	-2.177684 E+00	-8.538408 E-02	-8.673223 E-02
2.709414 E+01	1.537353 E+01	4.186494 E+00	1.335356 E+00

9 ( $3p''$ )	10 ( $3d''$ )	11 ( $4s$ )
2.979643 E+00	7.121092 E+00	8.521671 E+00
-5.627954 E-02	-2.119704 E-03	-7.715554 E-04
7.476607 E-01	1.196428 E-01	3.156347 E-03

$k$	1 ( <b>23 V</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	2.601095 E-04	9.256893 E-02	9.962640 E-02	1.762791 E-01
$\rho_k$	3.120117 E+11	-4.853546 E+02	-4.945213 E+02	-1.166471 E+01
$\varphi_k$	1.060522 E+05	3.209083 E+02	1.916313 E+02	1.217554 E+02

5 ( $2p''$ )	6 ( $2s$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $3s$ )
5.395313 E-01	5.788639 E-01	1.867140 E+00	2.377964 E+00
-1.172932 E+01	-2.562651 E+00	-1.010817 E-01	-1.032399 E-01
3.114340 E+01	1.785930 E+01	4.730460 E+00	1.618205 E+00

9 ( $3p''$ )	10 ( $3d''$ )	11 ( $4s$ )
2.809404 E+00	6.968261 E+00	7.924130 E+00
-6.773191 E-02	-3.117812 E-03	-9.595919 E-04
9.784493 E-01	1.402956 E-01	1.832263 E-03

$k$	1 (24 Cr)	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	2.257520 E-04	8.758647 E-02	9.521818 E-02	1.670378 E-01
$\rho_k$	4.979986 E+11	-5.559828 E+02	-5.668046 E+02	-1.373243 E+01
$\varphi_k$	1.275136 E+05	3.562990E+02	2.121004E+02	1.353698E+02

5 ( $2p''$ )	6 ( $2s$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $3s$ )
5.104914 E-01	5.500740 E-01	1.831115 E+00	2.268075 E+00
-1.380838 E+01	-2.986651 E+00	-1.179983 E-01	-1.210491 E-01
3.546478 E+01	2.053528 E+01	5.299796 E+00	1.929230 E+00

9 ( $3p''$ )	10 ( $3d''$ )	11 ( $4s$ )
2.662124 E+00	6.833814 E+00	7.498190 E+00
-8.012597 E-02	-4.183420 E-03	-1.132588 E-03
1.243684 E+00	1.661301 E-01	1.045829 E-03

$k$	1 (25 Mn)	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	1.970173 E-04	8.315498 E-02	9.118571 E-02	1.590773 E-01
$\rho_k$	7.804374 E+11	-6.331017 E+02	-6.457474 E+02	-1.600771 E+01
$\varphi_k$	1.522077 E+05	3.933287 E+02	2.335698 E+02	1.494468 E+02

5 ( $2p''$ )	6 ( $2s$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $3s$ )
4.846627 E-01	5.242371 E-01	1.800835 E+00	2.171677 E+00
-1.609563 E+01	-3.449931 E+00	-1.358885 E-01	-1.398977 E-01
4.004232 E+01	2.339427 E+01	5.880152 E+00	2.258767 E+00

9 ( $3p''$ )	10 ( $3d''$ )	11 ( $4s$ )
2.535256 E+00	6.720807 E+00	7.077436 E+00
-9.327942 E-02	-5.355993 E-03	-1.346833 E-03
1.535328 E+00	1.929413 E-01	3.586332 E-04

$k$	1 (26 Fe)	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	1.728400 E-04	7.911165 E-02	8.747507 E-02	1.512669 E-01
$\rho_k$	1.202131 E+12	-7.171896 E+02	-7.318750 E+02	-1.854820 E+01
$\varphi_k$	1.804475 E+05	4.323994 E+02	2.561417 E+02	1.647530 E+02

5 ( $2p''$ )	6 ( $2s$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $3s$ )
4.610965 E-01	5.005045 E-01	1.764513 E+00	2.077770 E+00
-1.865046 E+01	-3.965039 E+00	-1.568596 E-01	-1.619738 E-01
4.495410 E+01	2.645283 E+01	6.529329 E+00	2.639717 E+00

9 ( $3p''$ )	10 ( $3d''$ )	11 ( $4s$ )
2.410779 E+00	6.585254 E+00	7.033322 E+00
-1.087447 E-01	-6.486578 E-03	-1.372334 E-03
1.883139 E+00	2.331049 E-01	5.767085 E-04

$k$	1 (27 Co)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')
$R_k$	1.524057 E-04	7.547369 E-02	8.405654 E-02	1.444711 E-01
$\rho_k$	1.820837 E+12	-8.083521 E+02	-8.252652 E+02	-2.131927 E+01
$\varphi_k$	2.125211 E+05	4.731134 E+02	2.797123 E+02	1.805247 E+02

5 (2p'')	6 (2s)	7 (3d')	8 (3s)
4.398929 E-01	4.789933 E-01	1.733761 E+00	1.994624 E+00
-2.143665 E+01	-4.523643 E+00	-1.790090 E-01	-1.852988 E-01
5.011827 E+01	2.969002 E+01	7.183303 E+00	3.034107 E+00

9 (3p'')	10 (3d'')	11 (4s)
2.302473 E+00	6.470483 E+00	6.883165 E+00
-1.251318 E-01	-7.753902 E-03	-1.464120 E-03
2.253930 E+00	2.716290 E-01	5.219691 E-04

$k$	1 (28 Ni)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')
$R_k$	1.350222 E-04	7.216906 E-02	8.089558 E-02	1.383599 E-01
$\rho_k$	2.715524 E+12	-9.069139 E+02	-9.262582 E+02	-2.434036 E+01
$\varphi_k$	2.487756 E+05	5.155529 E+02	3.043036 E+02	1.969151 E+02

5 (2p'')	6 (2s)	7 (3d')	8 (3s)
4.206321 E-01	4.593284 E-01	1.705828 E+00	1.919013 E+00
-2.447399 E+01	-5.129635 E+00	-2.027591 E-01	-2.103064 E-01
5.555121 E+01	3.311022 E+01	7.853485 E+00	3.448915 E+00

9 (3p'')	10 (3d'')	11 (4s)
2.205076 E+00	6.366238 E+00	6.728001 E+00
-1.427436 E-01	-9.115030 E-03	-1.567773 E-03
2.654621 E+00	3.114798 E-01	4.295498 E-04

$k$	1 (29 Cu)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')
$R_k$	1.220837 E-04	6.915185 E-02	7.796404 E-02	1.328183 E-01
$\rho_k$	3.804836 E+12	-1.013164 E+03	-1.035152 E+03	-2.762119 E+01
$\varphi_k$	2.849738 E+05	5.586503 E+02	3.288432 E+02	2.128615 E+02

5 (2p'')	6 (2s)	7 (3d')	8 (3s)
4.030465 E-01	4.412704 E-01	1.042111 E+00	1.849776 E+00
-2.777226 E+01	-5.783729 E+00	-2.269000 E-01	-2.641396 E-01
6.017921 E+01	3.563878 E+01	1.517850 E+01	4.534901 E+00

9 (3p'')	10 (3d'')	11 (4s)
2.116759 E+00	3.889212 E+00	1.060109 E+01
-1.887026 E-01	-3.764039 E-02	-4.007654 E-04
2.139620 E+00	6.068395 E-01	3.377457 E-02

$k$	1 ( <b>30 Zn</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	1.093014 E-04	6.639125 E-02	7.523854 E-02	1.278388 E-01
$\rho_k$	5.484732 E+12	-1.127357 E+03	-1.152204 E+03	-3.116592 E+01
$\varphi_k$	3.292847 E+05	6.042967 E+02	3.552648 E+02	2.302047 E+02

5 ( $2p''$ )	6 ( $2s$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $3s$ )
3.869566 E-01	4.246594 E-01	1.013522 E+00	1.786819 E+00
-3.133533 E+01	-6.488273 E+00	-2.535231 E-01	-2.985017 E-01
6.593855 E+01	3.922154 E+01	1.655417 E+01	5.018828 E+00

9 ( $3p''$ )	10 ( $3d''$ )	11 ( $4s$ )
2.037400 E+00	3.782514 E+00	1.045940 E+01
-2.148067 E-01	-4.539589 E-02	-4.172736 E-04
2.411364 E+00	6.624929 E-01	3.470547 E-02

$k$	1 ( <b>31 Ga</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $2p''$ )
$R_k$	9.999056 E-05	6.354192 E-02	7.266068 E-02	1.183149 E-01	3.703495 E-01
$\rho_k$	7.402800 E+12	-1.251794 E+03	-1.280136 E+03	-3.549781 E+01	-3.571151 E+01
$\varphi_k$	3.719511 E+05	6.541462 E+02	3.827763 E+02	2.556463 E+02	7.203164 E+01

6 ( $4p'$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d'$ )	9 ( $3s$ )
4.000629 E-01	4.075339 E-01	8.207280 E-01	1.677752 E+00
-7.369772 E+00	-7.369910 E+00	-3.156732 E-01	-4.003778 E-01
4.294966 E+01	4.044939 E+01	2.158163 E+01	5.860955 E+00

10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4s$ )	13 ( $4p''$ )
1.885615 E+00	3.062999 E+00	8.681390 E+00	1.198854 E+01
-2.992761 E-01	-8.557296 E-02	-8.683064 E-04	-1.385572 E-04
2.525737 E+00	9.701396 E-01	8.953004 E-02	3.130941 E-03

$k$	1 ( <b>32 Ge</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	9.152975 E-05	6.091629 E-02	7.025164 E-02	1.102557 E-01	3.407788 E-01
$\rho_k$	9.962644 E+12	-1.385189 E+03	-1.417356 E+03	-4.023520 E+01	-4.049928 E+01
$\varphi_k$	4.194475 E+05	7.062215 E+02	4.114887 E+02	2.818673 E+02	8.232897 E+01

6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d'$ )	9 ( $3s$ )
3.550461 E-01	3.916665 E-01	7.011994 E-01	1.582128 E+00
-4.049972 E+01	-8.332968 E+00	-3.861721 E-01	-5.219974 E-01
5.031343 E+01	4.588502 E+01	2.635623 E+01	6.739995 E+00

10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4s$ )	13 ( $4p''$ )
1.757173 E+00	2.616912 E+00	7.604480 E+00	1.021199 E+01
-4.014337 E-01	-1.373594 E-01	-1.534117 E-03	-4.483593 E-04
2.784645 E+00	1.339787 E+00	1.525060 E-01	6.312235 E-03

$k$	1 ( <b>33 As</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	8.390709 E-05	5.848880 E-02	6.799527 E-02	1.032950 E-01	3.005274 E-01
$\rho_k$	1.333612 E+13	-1.527877 E+03	-1.564217 E+03	-4.540040 E+01	-4.572154 E+01
$\varphi_k$	4.718582 E+05	7.604931 E+02	4.413606 E+02	3.089537 E+02	9.868202 E+01

6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d'$ )	9 ( $3s$ )
3.408977 E-01	3.769232 E-01	6.168400 E-01	1.497231 E+00
-4.572252 E+01	-9.382132 E+00	-4.658747 E-01	-6.653952 E-01
5.747501 E+01	4.960630 E+01	3.109604 E+01	7.683508 E+00

10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4s$ )	13 ( $4p''$ )
1.646238 E+00	2.302078 E+00	6.830392 E+00	9.005793 E+00
-5.231378 E-01	-2.019994 E-01	-2.478899 E-03	-9.805796 E-04
3.142610 E+00	1.769067 E+00	2.236234 E-01	9.621769 E-03

$k$	1 ( <b>34 Se</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	7.701127 E-05	5.622750 E-02	6.587597 E-02	9.705244 E-02	2.878107 E-01
$\rho_k$	1.777164 E+13	-1.680309 E+03	-1.721213 E+03	-5.104387 E+01	-5.143105 E+01
$\varphi_k$	5.296960 E+05	8.171156 E+02	4.724217 E+02	3.373356 E+02	1.075189 E+02

6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d'$ )	9 ( $3s$ )
3.277179 E-01	3.631299 E-01	5.508007 E-01	1.419578 E+00
-5.143254 E+01	-1.052897 E+01	-5.575898 E-01	-8.378243 E-01
6.232486 E+01	5.356944 E+01	3.603637 E+01	8.745636 E+00

10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4s$ )	13 ( $4p''$ )
1.546749 E+00	2.055616 E+00	6.181776 E+00	8.624716 E+00
-6.709217 E-01	-2.837442 E-01	-3.509678 E-03	-1.488515 E-03
3.616572 E+00	2.303229 E+00	3.376347 E-01	1.833763 E-02

$k$	1 ( <b>35 Br</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	7.079964 E-05	5.413089 E-02	6.388372 E-02	9.159978 E-02	2.701979 E-01
$\rho_k$	2.354433 E+13	-1.842653 E+03	-1.888496 E+03	-5.714848 E+01	-5.760900 E+01
$\varphi_k$	5.931226 E+05	8.758716 E+02	5.046158 E+02	3.665159 E+02	1.196651 E+02

6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d'$ )	9 ( $3s$ )
3.154980 E-01	3.502848 E-01	4.996283 E-01	1.350318 E+00
-5.761125 E+01	-1.176836 E+01	-6.593011 E-01	-1.034761 E+00
6.833061 E+01	5.776175 E+01	4.103985 E+01	9.882824 E+00

10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4s$ )	13 ( $4p''$ )
1.459849 E+00	1.864638 E+00	5.676813 E+00	8.096922 E+00
-8.408365 E-01	-3.803189 E-01	-4.858655 E-03	-2.248732 E-03
4.163553 E+00	2.892445 E+00	4.591730 E-01	2.713501 E-02

$k$	1 ( <b>36 Kr</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	6.520398 E-05	5.218195 E-02	6.200750 E-02	8.678239 E-02	2.523121 E-01
$\rho_k$	3.100213 E+13	-2.015226 E+03	-2.066399 E+03	-6.373287 E+01	-6.427441 E+01
$\varphi_k$	6.624313 E+05	9.367502 E+02	5.379329 E+02	3.965350 E+02	1.337821 E+02

6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d'$ )	9 ( $3s$ )
3.041387 E-01	3.382960 E-01	4.584139 E-01	1.288048 E+00
-6.427773 E+01	-1.310405 E+01	-7.715564 E-01	-1.257663 E+00
7.503190 E+01	6.217318 E+01	4.615233 E+01	1.109493 E+01

10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4s$ )	13 ( $4p''$ )
1.383073 E+00	1.710824 E+00	5.268325 E+00	7.560943 E+00
-1.034231 E+00	-4.926861 E-01	-6.579293 E-03	-3.313988 E-03
4.773982 E+00	3.534833 E+00	5.868131 E-01	3.586672 E-02

$k$	1 ( <b>37 Rb</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	6.070802 E-05	5.026544 E-02	6.022254 E-02	8.132292 E-02	2.029644 E-01
$\rho_k$	3.947980 E+13	-2.200059 E+03	-2.257313 E+03	-7.124147 E+01	-7.189957 E+01
$\varphi_k$	7.312598 E+05	1.001329 E+03	5.724190 E+02	4.312196 E+02	1.753015 E+02

6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d'$ )	9 ( $3s$ )	10 ( $3p''$ )
2.929685E-01	3.264912 E-01	4.121461 E-01	1.218004 E+00	1.296064 E+00
-7.190594E+01	-1.465283 E+01	-9.336976 E-01	-1.602583 E+00	-1.338345 E+00
8.859241E+01	6.646259 E+01	5.220725 E+01	1.238409 E+01	5.373080 E+00

11 ( $3d''$ )	12 ( $4s$ )	13 ( $4p''$ )	14 ( $5s$ )
1.538150 E+00	4.582967 E+00	6.082158 E+00	1.904387 E+01
-6.802465 E-01	-1.136136 E-02	-6.401139 E-03	-3.456575 E-05
4.252708 E+00	8.138172 E-01	1.393163 E-01	1.057707 E-02

$k$	1 ( <b>38 Sr</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	5.649045 E-05	4.848135 E-02	5.853622 E-02	7.657762 E-02	1.743202 E-01
$\rho_k$	5.032339 E+13	-2.396022 E+03	-2.459831 E+03	-7.933502 E+01	-8.012319 E+01
$\varphi_k$	8.071016 E+05	1.068257 E+03	6.081450 E+02	4.667447 E+02	2.124328 E+02

6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d'$ )	9 ( $3s$ )	10 ( $3p''$ )
2.825700 E-01	3.154582 E-01	3.757189 E-01	1.155770 E+00	1.220437 E+00
-8.013324 E+01	-1.632401 E+01	-1.114481 E+00	-1.997390 E+00	-1.688127 E+00
1.001483 E+02	7.106794 E+01	5.837499 E+01	1.384092 E+01	6.125594 E+00

11 ( $3d''$ )	12 ( $4s$ )	13 ( $4p''$ )	14 ( $5s$ )
1.402202 E+00	4.107361 E+00	5.223789 E+00	1.673859 E+01
-8.999501 E-01	-1.704132 E-02	-1.015079 E-02	-1.018086 E-04
5.104113 E+00	1.102047 E+00	2.781945 E-01	2.447504 E-02

$k$	1 ( <b>39 Y</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	5.236921 E-05	4.685108 E-02	5.694566 E-02	7.275406 E-02
$\rho_k$	6.482580 E+13	-2.602725 E+03	-2.673430 E+03	-8.784124 E+01
$\varphi_k$	8.935358 E+05	1.136812 E+03	6.450321 E+02	5.017009 E+02

5 ( $4p'$ )	6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d''$ )
1.601441 E-01	2.730681 E-01	3.053329 E-01	3.490053 E-01
-8.876033 E+01	-8.877329 E+01	-1.806852 E+01	-1.295142 E+00
2.395223 E+02	1.095471 E+02	7.606533 E+01	6.442781 E+01

9 ( $3s$ )	10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4d''$ )
1.104356 E+00	1.159500 E+00	1.302505 E+00	1.337515 E+00
-2.396705 E+00	-2.042206 E+00	-1.123117 E+00	-2.155444 E-02
1.542110 E+01	7.004576 E+00	6.043694 E+00	5.413486 E+00

13 ( $4s$ )	14 ( $4p''$ )	15 ( $4d''$ )	16 ( $5s$ )
3.841116 E+00	4.798980 E+00	1.143536 E+01	1.414640 E+01
-2.171434 E-02	-1.328936 E-02	-3.285598 E-04	-1.686566 E-04
1.360085 E+00	3.863704 E-01	6.436441 E-02	2.580686 E-03

$k$	1 ( <b>40 Zr</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	4.854586 E-05	4.533534 E-02	5.543996 E-02	6.942112 E-02
$\rho_k$	8.346702 E+13	-2.820873 E+03	-2.898909 E+03	-9.688049 E+01
$\varphi_k$	9.886325 E+05	1.207368 E+03	6.830739 E+02	5.371539 E+02

5 ( $4p'$ )	6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d''$ )
1.497748 E-01	2.642337 E-01	2.958863 E-01	3.270379 E-01
-9.793841 E+01	-9.795425 E+01	-1.991792 E+01	-1.486163 E+00
2.648215 E+02	1.187383 E+02	8.135216 E+01	7.060441 E+01

9 ( $3s$ )	10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4d''$ )
1.058841 E+00	1.106382 E+00	1.220522 E+00	1.301045 E+00
-2.824948 E+00	-2.422741 E+00	-1.364817 E+00	-2.603216 E-02
1.711908 E+01	7.983580 E+00	7.073825 E+00	6.258831 E+00

13 ( $4s$ )	14 ( $4p''$ )	15 ( $4d''$ )	16 ( $5s$ )
3.636969 E+00	4.488245 E+00	1.112355 E+01	1.218499 E+01
-2.637962 E-02	-1.645480 E-02	-6.113773 E-04	-2.639161 E-04
1.634497 E+00	5.108769 E-01	6.803978 E-02	6.220605 E-04

$k$	1 ( <b>41 Nb</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	4.501991 E-05	4.391736 E-02	5.401178 E-02	6.643865 E-02
$\rho_k$	1.072707 E+14	-3.050890 E+03	-3.136732 E+03	-1.064995 E+02
$\varphi_k$	1.092722 E+06	1.280030 E+03	7.222732 E+02	5.733900 E+02

5 ( $4p'$ )	6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d''$ )
1.412630 E-01	2.559691 E-01	2.870219 E-01	3.082248 E-01
-1.077064 E+02	-1.077253 E+02	-2.188346 E+01	-1.690672 E+00
2.899560 E+02	1.280690 E+02	8.690561 E+01	7.697269 E+01

9 ( $3s$ )	10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4d'$ )
1.017632 E+00	1.058850 E+00	1.150311 E+00	1.272790 E+00
-3.289871 E+00	-2.836797 E+00	-1.629909 E+00	-3.070995 E-02
1.893695 E+01	9.059018 E+00	8.198586 E+00	7.145154 E+00

13 ( $4s$ )	14 ( $4p''$ )	15 ( $4d''$ )	16 ( $5s$ )
3.464973 E+00	4.233175 E+00	1.088198 E+01	1.109917 E+01
-3.126663 E-02	-1.978928 E-02	-9.058751 E-04	-3.491964 E-04
1.940829 E+00	6.632702 E-01	7.957632 E-02	3.449854 E-05

$k$	1 ( <b>42 Mo</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	4.178552 E-05	4.258720 E-02	5.265520 E-02	6.374337 E-02
$\rho_k$	1.374305 E+14	-3.293107 E+03	-3.387246 E+03	-1.167202 E+02
$\varphi_k$	1.206027 E+06	1.354802 E+03	7.626188 E+02	6.104650 E+02

5 ( $4p'$ )	6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d''$ )
1.340394 E-01	2.482164 E-01	2.786829 E-01	2.918330 E-01
-1.180867 E+02	-1.181088 E+02	-2.396970 E+01	-1.909450 E+00
3.152121 E+02	1.376027 E+02	9.271058 E+01	8.354308 E+01

9 ( $3s$ )	10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4d'$ )
9.800179 E-01	1.015894 E+00	1.089135 E+00	1.249745 E+00
-3.793542 E+00	-3.286271 E+00	-1.919725 E+00	-3.563374 E-02
2.086513 E+01	1.021983 E+01	9.409282 E+00	8.064772 E+00

13 ( $4s$ )	14 ( $4p''$ )	15 ( $5s$ )	16 ( $4d''$ )
3.316004 E+00	4.016708 E+00	1.031409 E+01	1.068495 E+01
-3.641780 E-02	-2.332308 E-02	-1.219220 E-03	-7.840598 E-04
2.272332 E+00	8.374436 E-01	1.059247 E-01	2.258214 E-04

$k$	1 ( <b>43 Tc</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	3.882324 E-05	4.133751 E-02	5.136509 E-02	6.129718 E-02
$\rho_k$	1.754303 E+14	-3.547815 E+03	-3.650753 E+03	-1.275539 E+02
$\varphi_k$	1.328965 E+06	1.431661 E+03	8.041074 E+02	6.483741 E+02

5 ( $4p'$ )	6 ( $2p''$ )	7 ( $2s$ )	8 ( $3d''$ )
1.278604 E-01	2.409326 E-01	2.708275 E-01	2.774215 E-01
-1.290906 E+02	-1.291161 E+02	-2.617834 E+01	-2.142288 E+00
3.405277 E+02	1.473462 E+02	9.876592 E+01	9.031936 E+01

9 ( $3s$ )	10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4d'$ )
9.455719 E-01	9.769087 E-01	1.035351 E+00	1.231746 E+00
-4.335521 E+00	-3.770769 E+00	-2.234002 E+00	-4.076921 E-02
2.289872 E+01	1.146057 E+01	1.070110 E+01	9.005113 E+00



13 (4s)	14 (4p <sup>''</sup> )	15 (5s)	16 (4d <sup>''</sup> )
3.186168 E+00	3.831546 E+00	9.587477 E+00	1.053106 E+01
-4.179288 E-02	-2.703122 E-02	-1.565457 E-03	-1.023670 E-03
2.622872 E+00	1.028803 E+00	1.492681 E-01	2.032708 E-03

<i>k</i>	1 (44 Ru)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')
$R_k$	3.611369 E-05	4.015578 E-02	5.013584 E-02	5.902079 E-02
$\rho_k$	2.230224 E+14	-3.815532 E+03	-3.927828 E+03	-1.390723 E+02
$\varphi_k$	1.461909 E+06	1.510763 E+03	8.467422 E+02	6.874083 E+02

5 (4p')	6 (2p <sup>''</sup> )	7 (2s)	8 (3d')
1.220143 E-01	2.340450 E-01	2.633820 E-01	2.643215 E-01
-1.407939 E+02	-1.408232 E+02	-2.852738 E+01	-2.394761 E+00
3.673248 E+02	1.575063 E+02	1.050439 E+02	9.734860 E+01

9 (3s)	10 (3p <sup>''</sup> )	11 (3d <sup>''</sup> )	12 (4d')
9.133153 E-01	9.406294 E-01	9.864613 E-01	1.209399 E+00
-4.930517 E+00	-4.303789 E+00	-2.582260 E+00	-4.650346 E-02
2.504522 E+01	1.278456 E+01	1.208312 E+01	1.002162 E+01

13 (4s)	14 (4p <sup>''</sup> )	15 (5s)	16 (4d <sup>''</sup> )
3.062729 E+00	3.656358 E+00	9.373947 E+00	1.034000 E+01
-4.780123 E-02	-3.118181 E-02	-1.877428 E-03	-1.297767 E-03
3.014346 E+00	1.252608 E+00	1.818008 E-01	2.533380 E-03

<i>k</i>	1 (45 Rh)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')
$R_k$	3.363296 E-05	3.904164 E-02	4.896407 E-02	5.693585 E-02
$\rho_k$	2.823766 E+14	-4.096380 E+03	-4.218567 E+03	-1.512420 E+02
$\varphi_k$	1.605423 E+06	1.591948 E+03	8.905132 E+02	7.273057 E+02

5 (4p')	6 (2p <sup>''</sup> )	7 (3d')	8 (2s)
1.169241 E-01	2.275514 E-01	2.526218 E-01	2.563458 E-01
-1.531597 E+02	-1.531930 E+02	-3.100646 E+01	-3.391110 E+01
3.942567 E+02	1.678941 E+02	1.127274 E+02	1.045915 E+02

9 (3s)	10 (3p <sup>''</sup> )	11 (3d <sup>''</sup> )	12 (4d')
8.835513 E-01	9.074011 E-01	9.427974 E-01	1.191622 E+00
-5.567006 E+00	-4.874783 E+00	-2.957121 E+00	-5.247938 E-02
2.720889 E+01	1.418261 E+01	1.354179 E+01	1.105142 E+01

13 (4s)	14 (4p <sup>''</sup> )	15 (5s)	16 (4d <sup>''</sup> )
2.953454 E+00	3.503823 E+00	9.043605 E+00	1.018801 E+01
-5.406222 E-02	-3.552900 E-02	-2.228368 E-03	-1.582837 E-03
3.420811 E+00	1.490568 E+00	2.257527 E-01	4.333491 E-03

$k$	1 ( <b>46 Pd</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	3.135993 E-05	3.798848 E-02	4.784571 E-02	5.501025 E-02
$\rho_k$	3.560771 E+14	-4.390715 E+03	-4.523348 E+03	-1.640911 E+02
$\varphi_k$	1.760059 E+06	1.675240 E+03	9.354178 E+02	7.681297 E+02

5 ( $4p'$ )	6 ( $2p''$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $2s$ )
1.123683 E-01	2.214131 E-01	2.420456 E-01	2.496803 E-01
-1.662173 E+02	-1.662548 E+02	-3.362176 E+01	-3.692404 E+01
4.216182 E+02	1.785547 E+02	1.209265 E+02	1.120601 E+02

9 ( $3s$ )	10 ( $3p''$ )	11 ( $3d''$ )	12 ( $4d'$ )
8.558870 E-01	8.767124 E-01	9.033265 E-01	1.176168 E+00
-6.248755 E+00	-5.487216 E+00	-3.361044 E+00	-5.876710 E-02
2.945320 E+01	1.565481 E+01	1.507872 E+01	1.210346 E+01

13 ( $4s$ )	14 ( $4p''$ )	15 ( $5s$ )	16 ( $4d''$ )
2.854421 E+00	3.367301 E+00	8.721407 E+00	1.005589 E+01
-6.064830 E-02	-4.011839 E-02	-2.600952 E-03	-1.881202 E-03
3.846500 E+00	1.746075 E+00	2.771911 E-01	6.997619 E-03

$k$	1 ( <b>47 Ag</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	2.952782 E-05	3.699131 E-02	4.677718 E-02	5.322435 E-02
$\rho_k$	4.358279 E+14	-4.698854 E+03	-4.842505 E+03	-1.776379 E+02
$\varphi_k$	1.909909 E+06	1.759912 E+03	9.807244 E+02	8.091657 E+02

5 ( $4p'$ )	6 ( $2p''$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $2s$ )
1.082510 E-01	2.156012 E-01	2.324222 E-01	2.433561 E-01
-1.799854 E+02	-1.800274 E+02	-3.637649 E+01	-4.010617 E+01
4.487302 E+02	1.887680 E+02	1.286466 E+02	1.190270 E+02

9 ( $4d'$ )	10 ( $3s$ )	11 ( $3p''$ )	12 ( $3d''$ )
7.049601 E-01	8.300820 E-01	8.482500 E-01	8.674116 E-01
-6.976692 E+00	-6.986521 E+00	-6.151728 E+00	-3.804267 E+00
3.908188 E+01	1.891337 E+01	1.646990 E+01	1.596332 E+01

13 ( $4s$ )	14 ( $4p''$ )	15 ( $4d''$ )	16 ( $5s$ )
2.763928 E+00	3.243917 E+00	6.027200 E+00	1.387693 E+01
-7.458398 E-02	-5.197082 E-02	-1.000752 E-02	-1.786739 E-04
4.016741 E+00	1.410594 E+00	3.639316 E-01	2.123996 E-02

$k$	1 ( <b>48 Cd</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )
$R_k$	2.764401 E-05	3.604624 E-02	4.575532 E-02	5.156591 E-02
$\rho_k$	5.424374 E+14	-5.022756 E+03	-5.176336 E+03	-1.918938 E+02
$\varphi_k$	2.083482 E+06	1.853729 E+03	1.034221 E+03	8.581836 E+02

5 (4p')	6 (2p'')	7 (3d')	8 (2s)
1.045398 E-01	2.100929 E-01	2.236414 E-01	2.373506 E-01
-1.944751 E+02	-1.945217 E+02	-3.927316 E+01	-4.345964 E+01
4.832583 E+02	2.063170 E+02	1.436819 E+02	1.332878 E+02

9 (4d')	10 (3s)	11 (3p'')	12 (3d'')
6.778536 E-01	8.059884 E-01	8.218190 E-01	8.346412 E-01
-5.182215 E+00	-7.763532 E+00	-6.851616 E+00	-4.270299 E+00
4.795679 E+01	2.494971 E+01	2.186001 E+01	2.135897 E+01

13 (4s)	14 (4p'')	15 (4d'')	16 (5s)
2.681445 E+00	3.132706 E+00	5.795447 E+00	1.373979 E+01
-8.382595 E-02	-5.906115 E-02	-1.246825 E-02	-1.840775 E-04
6.073621 E+00	2.658194 E+00	1.097410 E+00	3.335212 E-01

<i>k</i>	1 (49 In)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')	5 (4p')
$R_k$	2.611485 E-05	3.511143 E-02	4.477062 E-02	4.972748 E-02	9.754386 E-02
$\rho_k$	6.568177 E+14	-5.360185 E+03	-5.528167 E+03	-2.075506 E+02	-2.104289 E+02
$\varphi_k$	2.251429 E+06	1.938178 E+03	1.075775 E+03	8.976829 E+02	5.220315 E+02

6 (2p'')	7 (3d')	8 (2s)	9 (5p')	10 (4d')
2.046444 E-01	2.137762 E-01	2.314069 E-01	3.250338 E-01	5.745003 E-01
-2.104863 E+02	-4.250458 E+01	-4.729780 E+01	-8.766608 E+00	-8.766671 E+00
2.130830 E+02	1.462519 E+02	1.349310 E+02	9.904672 E+01	4.714387 E+01

11 (3s)	12 (3p'')	13 (3d'')	14 (4s)
7.794883 E-01	7.925194 E-01	7.978237 E-01	2.535737 E+00
-8.786849 E+00	-7.778728 E+00	-4.900401 E+00	-1.071865 E-01
2.418580 E+01	1.920578 E+01	1.889586 E+01	4.776507 E+00

15 (4p'')	16 (4d'')	17 (5s)	18 (5p'')
2.923061 E+00	4.911808 E+00	1.158315 E+01	1.559485 E+01
-7.790259 E-02	-2.054839 E-02	-3.701749 E-04	-6.294652 E-05
1.688160 E+00	5.692079 E-01	5.639479 E-02	2.097238 E-03

<i>k</i>	1 (50 Sn)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')	5 (4p')
$R_k$	2.467213 E-05	3.422326 E-02	4.382713 E-02	4.802160 E-02	9.169330 E-02
$\rho_k$	7.948065 E+14	-5.714333 E+03	-5.895736 E+03	-2.240491 E+02	-2.272451 E+02
$\varphi_k$	2.431725 E+06	2.031427 E+03	1.125036 E+03	9.447684 E+02	5.671729 E+02

6 (2p'')	7 (3d')	8 (2s)	9 (5p')	10 (4d')
1.994678 E-01	2.048100 E-01	2.257492 E-01	2.804256 E-01	5.062632 E-01
-2.273142 E+02	-4.591169 E+01	-5.136238 E+01	-9.860977 E+00	-9.861173 E+00
2.264465 E+02	1.556454 E+02	1.433694 E+02	1.153567 E+02	5.888310 E+01

11 (3s)	12 (3d'')	13 (3p'')	14 (4s)
7.547442 E-01	7.643613 E-01	7.653325 E-01	2.409355 E+00
-9.890659 E+00	-8.780099 E+00	-3.329406 E+00	-1.333130 E-01
2.747505 E+01	2.064088 E+01	2.044099 E+01	5.225673 E+00

15 (4p'')	16 (4d'')	17 (5s)	18 (5p'')
2.747739 E+00	4.328401 E+00	1.024433 E+01	1.345458 E+01
-9.917492 E-02	-3.012673 E-02	-6.401462 E-04	-1.960355 E-04
1.880047 E+00	7.646722 E-01	9.464658 E-02	4.190133 E-03

<i>k</i>	1 (51 Sb)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')	5 (4p')
$R_k$	2.332088 E-05	3.337787 E-02	4.292223 E-02	4.643023 E-02	8.664807 E-02
$\rho_k$	9.599455 E+14	-6.083905 E+03	-6.279443 E+03	-2.414227 E+02	-2.449588 E+02
$\varphi_k$	2.624084 E+06	2.126981 E+03	1.175481 E+03	9.929617 E+02	6.127320 E+02

6 (2p'')	7 (3d')	8 (2s)	9 (5p')	10 (4d')
1.945405 E-01	1.965963 E-01	2.203544 E-01	2.495391 E-01	4.559489 E-01
-2.450406 E+02	-4.950237 E+01	-5.566519 E+01	-1.104041 E+01	-1.104083 E+01
2.399941 E+02	1.653418 E+02	1.520799 E+02	1.300246 E+02	7.044826 E+01

11 (3s)	12 (3d'')	13 (3p'')	14 (4s)
7.315308 E-01	7.337072 E-01	7.399704 E-01	2.297336 E+00
-1.108120 E+01	-9.861523 E+00	-3.698705 E+00	-1.625863 E-01
3.066017 E+01	2.227480 E+01	2.209584 E+01	5.720609 E+00

15 (4p'')	16 (4d'')	17 (5s)	18 (5p'')
2.596551 E+00	3.898228 E+00	9.270607 E+00	1.197267 E+01
-1.232070 E-01	-4.138160 E-02	-1.016576 E-03	-4.173142 E-04
2.112967 E+00	9.840578 E-01	1.370464 E-01	6.326601 E-03

<i>k</i>	1 (52 Te)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')	5 (4p')
$R_k$	2.205345 E-05	3.257040 E-02	4.205326 E-02	4.492876 E-02	8.208538 E-02
$\rho_k$	1.157405 E+15	-6.469406 E+03	-6.679851 E+03	-2.597405 E+02	-2.636431 E+02
$\varphi_k$	2.829311 E+06	2.224939 E+03	1.227111 E+03	1.042414 E+03	6.598953 E+02

6 (3d')	7 (2p'')	8 (2s)	9 (5p')	10 (4d')
1.889628 E-01	1.898342 E-01	2.151935 E-01	2.406710 E-01	4.149085 E-01
-2.637394 E+02	-2.776199 E+02	-6.023488 E+01	-1.232182 E+01	-1.232244 E+01
2.550619 E+02	1.753634 E+02	1.606489 E+02	1.377109 E+02	8.029383 E+01

11 (3d'')	12 (3s)	13 (3p'')	14 (4s)
7.052189 E-01	7.095263 E-01	7.160411 E-01	2.194126 E+00
-1.237601 E+01	-5.435748 E+00	-4.099042 E+00	-1.964236 E-01
3.412204 E+01	2.401900 E+01	2.376272 E+01	6.286788 E+00

15 (4p'')	16 (4d'')	17 (5s)	18 (5p'')
2.459822 E+00	3.547345 E+00	8.448161 E+00	1.154719 E+01
-1.512217 E-01	-5.497902 E-02	-1.412092 E-03	-6.202203 E-04
2.405228 E+00	1.258944 E+00	2.074935 E-01	1.204640 E-02

<i>k</i>	1 (53 I)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')	5 (4p')
$R_k$	2.086803 E-05	3.180051 E-02	4.121852 E-02	4.352442 E-02	7.808259 E-02
$\rho_k$	1.392332 E+15	-6.870988 E+03	-7.097090 E+03	-2.789775 E+02	-2.832702 E+02
$\varphi_k$	3.047541 E+06	2.325207 E+03	1.279941 E+03	1.092975 E+03	7.075875 E+02

6 (3d')	7 (2p'')	8 (2s)	9 (5p')	10 (4d')
1.819331 E-01	1.853470 E-01	2.102648 E-01	2.273653 E-01	3.822704 E-01
-2.833820 E+02	-2.911583 E+02	-6.505592 E+01	-1.369398 E+01	-1.369489 E+01
2.731331 E+02	1.857106 E+02	1.685551 E+02	1.479557 E+02	9.094124 E+01

11 (3d'')	12 (3s)	13 (3p'')	14 (4s)
6.789834 E-01	6.888415 E-01	6.936597 E-01	2.101721 E+00
-1.376339 E+01	-5.987138 E+00	-4.526363 E+00	-2.336622 E-01
3.772690 E+01	2.586681 E+01	2.548103 E+01	6.899952 E+00

15 (4p'')	16 (4d'')	17 (5s)	18 (5p'')
2.339872 E+00	3.268298 E+00	7.803381 E+00	1.090880 E+01
-1.822322 E-01	-7.041664 E-02	-1.924337 E-03	-9.195065 E-04
2.730047 E+00	1.556790 E+00	2.824270 E-01	1.830144 E-02

<i>k</i>	1 (54 Xe)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')	5 (4p')
$R_k$	1.976032 E-05	3.106561 E-02	4.041604 E-02	4.220737 E-02	7.452533 E-02
$\rho_k$	1.670796 E+15	-7.288990 E+03	-7.531521 E+03	-2.991585 E+02	-3.038657 E+02
$\varphi_k$	3.279111 E+06	2.427739 E+03	1.333923 E+03	1.144606 E+03	7.559227 E+02

6 (3d')	7 (2p'')	8 (2s)	9 (5p')	10 (4d')
1.754323 E-01	1.810636 E-01	2.055529 E-01	2.134902 E-01	3.554090 E-01
-3.039943 E+02	-3.126674 E+02	-7.013605 E+01	-1.516040 E+01	-1.516174 E+01
2.916489 E+02	1.963378 E+02	1.766887 E+02	1.594076 E+02	1.021463 E+02

11 (3d'')	12 (3s)	13 (3p'')	14 (4s)
6.547224 E-01	6.693523 E-01	6.726696 E-01	2.018208 E+00
-1.524696 E+01	-6.573828 E+00	-4.981703 E+00	-2.744835 E-01
4.139147 E+01	2.780050 E+01	2.727882 E+01	7.550129 E+00

15 (4p'')	16 (4d'')	17 (5s)	18 (5p'')
2.233273 E+00	3.038641 E+00	7.276186 E+00	1.024308 E+01
-2.164013 E-01	-8.779759 E-02	-2.572283 E-03	-1.332830 E-03
3.079605 E+00	1.873818 E+00	3.598366 E-01	2.419956 E-02

$k$	1 ( <b>55 Cs</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	1.882567 E-05	3.034583 E-02	3.964060 E-02	4.085289 E-02	7.021561 E-02
$\rho_k$	1.967990 E+15	-7.725818 E+03	-7.986020 E+03	-3.208696 E+02	-3.260607 E+02
$\varphi_k$	3.505658 E+06	2.533596 E+03	1.388984 E+03	1.198794 E+03	8.156654 E+02

6 ( $3d'$ )	7 ( $5p'$ )	8 ( $2p''$ )	9 ( $2s$ )	10 ( $4d'$ )
1.687565 E-01	1.746273 E-01	1.768685 E-01	2.009346 E-01	3.222227 E-01
-3.262145 E+02	-3.359582 E+02	-3.359606 E+02	-7.575875 E+01	-1.690460 E+01
3.125647 E+02	2.091124 E+02	2.029666 E+02	1.847288 E+02	1.168266 E+02

11 ( $3d''$ )	12 ( $3s$ )	13 ( $3p''$ )	14 ( $4s$ )	15 ( $4p''$ )
6.298078 E-01	6.493185 E-01	6.510829 E-01	1.918350 E+00	2.104125 E+00
-1.701896 E+01	-7.275268 E+00	-5.531181 E+00	-3.400614 E-01	-2.724285 E-01
4.560922 E+01	2.963468 E+01	2.894976 E+01	8.178919 E+00	3.407417 E+00

16 ( $4d''$ )	17 ( $5s$ )	18 ( $5p''$ )	19 ( $6s$ )
2.754908 E+00	6.371605 E+00	8.378469 E+00	2.412889 E+01
-1.186612 E-01	-4.298250 E-03	-2.452407 E-03	-1.699414 E-05
2.230443 E+00	5.019411 E-01	9.493183 E-02	7.804349 E-03

$k$	1 ( <b>56 Ba</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	1.792580 E-05	2.965819 E-02	3.889412 E-02	3.958653 E-02	6.648555 E-02
$\rho_k$	2.320937 E+15	-8.179920 E+03	-8.458643 E+03	-3.436230 E+02	-3.493284 E+02
$\varphi_k$	3.748586 E+06	2.641857 E+03	1.445293 E+03	1.254123 E+03	8.757556 E+02

6 ( $5p'$ )	7 ( $3d'$ )	8 ( $2p''$ )	9 ( $2s$ )	10 ( $4d'$ )
1.518527 E-01	1.626049 E-01	1.728606 E-01	1.965160 E-01	2.961243 E-01
-3.495095 E+02	-3.495132 E+02	-3.604051 E+02	-8.168176 E+01	-1.876769 E+01
3.578978 E+02	2.377281 E+02	2.187389 E+02	1.930848 E+02	1.294398 E+02

11 ( $3d''$ )	12 ( $3s$ )	13 ( $3p''$ )	14 ( $4s$ )	15 ( $4p''$ )
6.068497 E-01	6.304911 E-01	6.309005 E-01	1.829902 E+00	1.992348 E+00
-1.891503 E+01	-8.023115 E+00	-6.118073 E+00	-4.126575 E-01	-3.347359 E-01
4.988457 E+01	3.163095 E+01	3.077654 E+01	8.913591 E+00	3.824103 E+00

16 ( $4d''$ )	17 ( $5s$ )	18 ( $5p''$ )	19 ( $6s$ )
2.531775 E+00	5.749176 E+00	7.285766 E+00	2.137902 E+01
-1.536089 E-01	-6.265215 E-03	-3.752607 E-03	-4.886279 E-05
2.660332 E+00	6.818691 E-01	1.877558 E-01	1.790125 E-02

$k$	1 ( <b>57 La</b> )	2 ( $2p'$ )	3 ( $1s$ )	4 ( $3p'$ )	5 ( $4p'$ )
$R_k$	1.692451 E-05	2.902829 E-02	3.818004 E-02	3.859718 E-02	6.475144 E-02
$\rho_k$	2.806973 E+15	-8.648024 E+03	-8.945288 E+03	-3.663737 E+02	-3.725292 E+02
$\varphi_k$	4.041273 E+06	2.750477 E+03	1.502852 E+03	1.307546 E+03	9.178818 E+02

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)
1.492569 E-01	1.579506 E-01	1.691893 E-01	1.924604 E-01
-3.727252 E+02	-3.727291 E+02	-3.846125 E+02	-8.734805 E+01
3.729340 E+02	2.494777 E+02	2.300989 E+02	2.021814 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.863917 E-01	5.894798 E-01	6.151331 E-01	6.155785 E-01
-2.037232 E+01	-2.053520 E+01	-8.651790 E+00	-2.496299 E+00
1.372805 E+02	5.348854 E+01	3.393667 E+01	3.292557 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.785570 E+00	1.940382 E+00	2.298301 E+00	2.448564 E+00
-4.494250 E-01	-3.655542 E-01	-1.694816 E-01	-1.702380 E-01
9.680064 E+00	4.253781 E+00	3.240094 E+00	2.588716 E+00

18 (5s)	19 (4f'')	20 (5p'')	21 (6s)
5.648357 E+00	6.894903 E+00	7.161220 E+00	2.121609 E+01
-7.356273 E-03	-4.706705 E-03	-3.950365 E-03	-4.999715 E-05
7.526164 E-01	2.064493 E-01	1.488919 E-01	1.818341 E-02

<i>k</i>	1 (58 Ce)	2 (2p')	3 (1s)	4 (3p')	5 (4p')
$R_k$	1.599118 E-05	2.842692 E-02	3.749201 E-02	3.767547 E-02	6.322577 E-02
$\rho_k$	3.386083 E+15	-9.133412 E+03	-9.449945 E+03	-3.900092 E+02	-3.966276 E+02
$\varphi_k$	4.352190 E+06	2.861066 E+03	1.561513 E+03	1.361690 E+03	9.593886 E+02

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)
1.472617 E-01	1.536583 E-01	1.656842 E-01	1.885836 E-01
-3.968383 E+02	-3.968423 E+02	-4.097497 E+02	-9.321721 E+01
3.867739 E+02	2.608374 E+02	2.416580 E+02	2.115025 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.781337 E-01	5.734605 E-01	6.004435 E-01	6.016325 E-01
-2.202548 E+01	-2.220331 E+01	-9.295950 E+00	-2.677542 E+00
1.449479 E+02	5.710741 E+01	3.630382 E+01	3.511709 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.746119 E+00	1.894663 E+00	2.055460 E+00	2.377961 E+00
-4.850018 E-01	-3.953169 E-01	-1.847051 E-01	-1.868198 E-01
1.043088 E+01	4.660491 E+00	3.931914 E+00	3.110304 E+00

18 (5s)	19 (4f'')	20 (5p'')	21 (6s)
5.566603 E+00	6.166379 E+00	7.065490 E+00	2.108081 E+01
-8.994719 E-03	-6.226691 E-03	-4.112028 E-03	-5.096590 E-05
7.995669 E-01	2.456582 E-01	1.710934 E-01	1.840633 E-02

<i>k</i>	1 (59 Pr)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	1.512190 E-05	2.785126 E-02	3.680808 E-02	3.682849 E-02	6.183397 E-02
$\rho_k$	4.073279 E+15	-9.636514 E+03	-9.973082 E+03	-9.980179 E+03	-4.216776 E+02
$\varphi_k$	4.681737 E+06	2.973704 E+03	1.621891 E+03	1.416684 E+03	1.000719 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)
1.455508 E-01	1.496529 E-01	1.623291 E-01	1.848684 E-01
-4.219028 E+02	-4.219070 E+02	-4.358787 E+02	-9.931069 E+01
4.001429 E+02	2.720948 E+02	2.534467 E+02	2.210478 E+02

10 (4d')	11 (3p'')	12 (3d'')	13 (3s)
2.707756 E-01	5.585121 E-01	5.866197 E-01	5.884677 E-01
-2.373995 E+01	-2.393267 E+01	-9.960942 E+00	-2.863529 E+00
1.526084 E+02	6.078199 E+01	3.872898 E+01	3.736104 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.709870 E+00	1.852956 E+00	1.908274 E+00	2.315051 E+00
-5.205225 E-01	-4.250118 E-01	-1.998558 E-01	-2.038198 E-01
1.118484 E+01	5.061475 E+00	4.525381 E+00	3.569309 E+00

18 (5s)	19 (4f'')	20 (5p'')	21 (6s)
5.494347 E+00	5.724821 E+00	6.983402 E+00	2.095775 E+01
-1.110054 E-02	-8.221864 E-03	-4.257831 E-03	-5.186893 E-05
8.379122 E-01	2.752646 E-01	1.889244 E-01	1.860202 E-02

<i>k</i>	1 (60 Nd)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	1.429845 E-05	2.729903 E-02	3.598534 E-02	3.618805 E-02	6.052815 E-02
$\rho_k$	4.899993 E+15	-1.015774 E+04	-1.051515 E+04	-1.052275 E+04	-4.477293 E+02
$\varphi_k$	5.035292 E+06	3.088887 E+03	1.688947 E+03	1.473064 E+03	1.041376 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)
1.439487 E-01	1.458807 E-01	1.591104 E-01	1.813003 E-01
-4.479693 E+02	-4.479737 E+02	-4.630575 E+02	-1.056481 E+02
4.139305 E+02	2.838705 E+02	2.659183 E+02	2.312467 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.639634 E-01	5.444343 E-01	5.735075 E-01	5.759484 E-01
-2.552730 E+01	-2.573532 E+01	-1.065151 E+01	-3.056072 E+00
1.608111 E+02	6.497240 E+01	4.165075 E+01	4.009460 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4d'')	17 (4f')
1.675726 E+00	1.813825 E+00	1.832209 E+00	2.256809 E+00
-5.569315 E-01	-3.168863 E-01	-2.154176 E-01	-2.213890 E-01
1.238404 E+01	5.893310 E+00	5.410196 E+00	4.318720 E+00

18 (5s)	19 (5p'')	20 (4f'')	21 (6s)
5.426173 E+00	5.496626 E+00	6.906539 E+00	2.083995 E+01
-1.336062 E-02	-1.037207 E-02	-4.400710 E-03	-5.275352 E-05
1.059656 E+00	4.268438 E-01	3.170839 E-01	6.749257 E-02

<i>k</i>	1 (61 Pm)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	1.355498 E-05	2.676874 E-02	3.520315 E-02	3.556952 E-02	5.929694 E-02
$\rho_k$	5.847159 E+15	-1.069743 E+04	-1.107650 E+04	-1.108461 E+04	-4.748046 E+02
$\varphi_k$	5.400008 E+06	3.205363 E+03	1.756347 E+03	1.529583 E+03	1.081710 E+03



6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.423181 E-01	1.424408 E-01	1.560196 E-01	1.778704 E-01
-4.750599 E+02	-4.913051 E+02	-4.913096 E+02	-1.122356 E+02
4.272666 E+02	2.949123 E+02	2.776764 E+02	2.408401 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.576158 E-01	5.311385 E-01	5.610415 E-01	5.640176 E-01
-2.738987 E+01	-2.761365 E+01	-1.136849 E+01	-3.255421 E+00
1.683087 E+02	6.842279 E+01	4.381140 E+01	4.205992 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.643422 E+00	1.776930 E+00	1.784150 E+00	2.202538 E+00
-5.943078 E-01	-4.867371 E-01	-2.314269 E-01	-2.395107 E-01
1.277106 E+01	5.915201 E+00	5.450483 E+00	4.332152 E+00

18 (4f'')	19 (5s)	20 (5p'')	21 (6s)
5.352450 E+00	5.361529 E+00	6.834191 E+00	2.072706 E+01
-1.572286 E-02	-7.639086 E-03	-4.541128 E-03	-5.362020 E-05
9.264694 E-01	3.046666 E-01	2.061615 E-01	1.896759 E-02

<i>k</i>	<b>1 (62 Sm)</b>	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
<i>R<sub>k</sub></i>	1.284936 E-05	2.625936 E-02	3.446021 E-02	3.497183 E-02	5.814608 E-02
<i>ρ<sub>k</sub></i>	6.976837 E+15	-1.125583 E+04	-1.165740 E+04	-1.166605 E+04	-5.029050 E+02
<i>φ<sub>k</sub></i>	5.789945 E+06	3.324344 E+03	1.825273 E+03	1.587449 E+03	1.122785 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.389563 E-01	1.410812 E-01	1.530507 E-01	1.745725 E-01
-5.031758 E+02	-5.206288 E+02	-5.206335 E+02	-1.190690 E+02
4.468028 E+02	3.063691 E+02	2.878084 E+02	2.510747 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.517731 E-01	5.185918 E-01	5.492012 E-01	5.526584 E-01
-2.932322 E+01	-2.956295 E+01	-1.210992 E+01	-3.460731 E+00
1.762967 E+02	7.236629 E+01	4.645429 E+01	4.450105 E+01

14 (4s)	15 (4f')	16 (4p'')	17 (4d'')
1.613085 E+00	1.732378 E+00	1.742442 E+00	2.152586 E+00
-6.321350 E-01	-5.183802 E-01	-5.289767 E-01	-2.582047 E-01
1.358776 E+01	6.391937 E+00	5.920541 E+00	4.697597 E+00

18 (4f'')	19 (5s)	20 (5p'')	21 (6s)
5.197135 E+00	5.301955 E+00	6.768956 E+00	2.062113 E+01
-1.847299 E-02	-7.876521 E-03	-4.672957 E-03	-5.445075 E-05
1.005250 E+00	3.186345 E-01	2.091799 E-01	1.913206 E-02

<i>k</i>	<b>1 (63 Eu)</b>	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
<i>R<sub>k</sub></i>	1.219082 E-05	2.576970 E-02	3.375364 E-02	3.439396 E-02	5.706899 E-02
<i>ρ<sub>k</sub></i>	8.301428 E+15	-1.183327 E+04	-1.225816 E+04	-1.226736 E+04	-5.320452 E+02
<i>φ<sub>k</sub></i>	6.201154 E+06	3.445400E+03	1.895290 E+03	1.646235 E+03	1.164159 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.357784 E-01	1.398620 E-01	1.501968 E-01	1.713991 E-01
-5.323316 E+02	-5.510390 E+02	-5.510438 E+02	-1.261507 E+02
4.666162 E+02	3.178006 E+02	2.979675 E+02	2.615256 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.463879 E-01	5.067318 E-01	5.379403 E-01	5.418307 E-01
-3.132728 E+01	-3.158308 E+01	-1.287570 E+01	-3.671886 E+00
1.843447 E+02	7.637629 E+01	4.915445 E+01	4.699317 E+01

14 (4s)	15 (4f')	16 (4p'')	17 (4d'')
1.584561 E+00	1.676329 E+00	1.710165 E+00	2.106543 E+00
-6.703014 E-01	-5.502921 E-01	-5.639366 E-01	-2.775422 E-01
1.440904 E+01	6.931056 E+00	6.421800 E+00	5.042089 E+00

18 (4f'')	19 (5s)	20 (5p'')	21 (6s)
5.028988 E+00	5.247153 E+00	6.710462 E+00	2.052170 E+01
-2.174508 E-02	-8.100574 E-03	-4.795583 E-03	-5.524607 E-05
1.093016 E+00	3.350770 E-01	2.119955 E-01	1.928248 E-02

<i>k</i>	<b>1 (64 Gd)</b>	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
<i>R<sub>k</sub></i>	1.157214 E-05	2.529679 E-02	3.306830 E-02	3.383459 E-02	5.597565 E-02
<i>ρ<sub>k</sub></i>	9.859391 E+15	-1.243045 E+04	-1.287962 E+04	-1.288941 E+04	-5.623746 E+02
<i>φ<sub>k</sub></i>	6.636392 E+06	3.568843 E+03	1.966987 E+03	1.706333 E+03	1.207276 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.327075 E-01	1.383863 E-01	1.474405 E-01	1.683315 E-01
-5.626781 E+02	-5.827144 E+02	-5.827193 E+02	-1.335489 E+02
4.871441 E+02	3.299331 E+02	3.087194 E+02	2.722655 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.408313 E-01	4.952712 E-01	5.270179 E-01	5.313159 E-01
-3.344636 E+01	-3.372027 E+01	-1.368393 E+01	-3.895931 E+00
1.929045 E+02	8.062657 E+01	5.201204 E+01	4.963145 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.555765 E+00	1.677401 E+00	1.696154 E+00	2.059036 E+00
-7.125924 E-01	-5.857953 E-01	-2.822890 E-01	-2.973424 E-01
1.534610 E+01	7.325831 E+00	6.736773 E+00	5.441206 E+00

18 (4f'')	19 (5s)	20 (5p'')	21 (6s)
5.088462 E+00	5.185206 E+00	6.639659 E+00	2.041409 E+01
-2.342792 E-02	-8.374598 E-03	-4.949733 E-03	-5.612436 E-05
1.110918 E+00	3.285374 E-01	2.153353 E-01	1.946442 E-02

<i>k</i>	<b>1 (65 Tb)</b>	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
<i>R<sub>k</sub></i>	1.099388 E-05	2.484157 E-02	3.241524 E-02	3.329320 E-02	5.495105 E-02
<i>ρ<sub>k</sub></i>	1.167810 E+16	-1.304731 E+04	-1.352163 E+04	-1.353202 E+04	-5.937848 E+02
<i>φ<sub>k</sub></i>	7.094619 E+06	3.694361 E+03	2.039781 E+03	1.767355 E+03	1.250692 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.297977 E-01	1.370587 E-01	1.447873 E-01	1.653759 E-01
-5.941056 E+02	-6.155199 E+02	-6.155250 E+02	-1.412059 E+02
5.079517 E+02	3.420359 E+02	3.194925 E+02	2.832223 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.357027 E-01	4.844117 E-01	5.166100 E-01	5.212751 E-01
-3.563983 E+01	-3.593202 E+01	-1.451773 E+01	-4.126144 E+00
2.015240 E+02	8.494418 E+01	5.492782 E+01	5.232165 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.528655 E+00	1.646698 E+00	1.695881 E+00	2.015188 E+00
-7.552868 E-01	-6.216232 E-01	-3.008211 E-01	-3.177642 E-01
1.628864 E+01	7.862463 E+00	7.114606 E+00	5.792547 E+00

18 (4f'')	19 (5s)	20 (5p'')	21 (6s)
5.087643 E+00	5.128200 E+00	6.575961 E+00	2.031322 E+01
-2.557768 E-02	-8.634514 E-03	-5.094160 E-03	-5.696462 E-05
1.149220 E+00	3.282643 E-01	2.184604 E-01	1.963136 E-02

<i>k</i>	1 (66 Dy)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
<i>R<sub>k</sub></i>	1.045269 E-05	2.440289 E-02	3.179110 E-02	3.276889 E-02	5.398232 E-02
<i>ρ<sub>k</sub></i>	1.379658 E+16	-1.368419 E+04	-1.418455 E+04	-1.419557 E+04	-6.263047 E+02
<i>φ<sub>k</sub></i>	7.576753 E+06	3.821960 E+03	2.113703 E+03	1.829316 E+03	1.294514 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.270311 E-01	1.358371 E-01	1.422305 E-01	1.625253 E-01
-6.266431 E+02	-6.494872 E+02	-6.494924 E+02	-1.491312 E+02
5.290553 E+02	3.541427 E+02	3.303080 E+02	2.943813 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.309114 E-01	4.740864 E-01	5.066629 E-01	5.116604 E-01
-3.791227 E+01	-3.822303 E+01	-1.537886 E+01	-4.363147 E+00
2.102216 E+02	8.932320 E+01	5.788990 E+01	5.505145 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.502929 E+00	1.617668 E+00	1.686402 E+00	1.974224 E+00
-7.986697 E-01	-6.580243 E-01	-3.196398 E-01	-3.387848 E-01
1.722567 E+01	8.385086 E+00	7.508497 E+00	6.148345 E+00

18 (4f'')	19 (5s)	20 (5p'')	21 (6s)
5.059205 E+00	5.074819 E+00	6.517351 E+00	2.021750 E+01
-2.803033 E-02	-8.885350 E-03	-5.232098 E-03	-5.777754 E-05
1.178608 E+00	3.118441 E-01	2.048830 E-01	1.315337 E-02

<i>k</i>	1 (67 Ho)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
<i>R<sub>k</sub></i>	9.945252 E-06	2.397961 E-02	3.119218 E-02	3.226082 E-02	5.305342 E-02
<i>ρ<sub>k</sub></i>	1.626068 E+16	-1.434149 E+04	-1.486882 E+04	-1.488048 E+04	-6.599750 E+02
<i>φ<sub>k</sub></i>	8.084010 E+06	3.951747 E+03	2.188906 E+03	1.892339 E+03	1.339029 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.243882 E-01	1.346577 E-01	1.397634 E-01	1.597724 E-01
-6.603314 E+02	-6.846629 E+02	-6.846682 E+02	-1.573397 E+02
5.505829 E+02	3.664274 E+02	3.413134 E+02	3.058120 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.263474 E-01	4.642232 E-01	4.971177 E-01	5.024187 E-01
-4.027217 E+01	-4.060211 E+01	-1.627070 E+01	-4.608181 E+00
2.191267 E+02	9.384923 E+01	6.097224 E+01	5.789403 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.478214 E+00	1.589832 E+00	1.680044 E+00	1.935203 E+00
-8.433617 E-01	-6.955431 E-01	-3.390715 E-01	-3.603710 E-01
1.823287 E+01	8.969195 E+00	7.941848 E+00	6.547806 E+00

18 (5s)	19 (4f'')	20 (5p'')	21 (6s)
5.023137 E+00	5.040132 E+00	6.460761 E+00	2.012445 E+01
-3.043672 E-02	-2.666954 E-02	-5.370063 E-03	-5.858267 E-05
1.254156 E+00	3.325995 E-01	2.233961 E-01	1.994078 E-02

<i>k</i>	1 (68 Er)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	9.469073 E-06	2.357091 E-02	3.061683 E-02	3.176825 E-02	5.216126 E-02
$\rho_k$	1.912044 E+16	-1.501953 E+04	-1.557477 E+04	-1.558710 E+04	-6.948161 E+02
$\varphi_k$	8.617273 E+06	4.083653 E+03	2.265324 E+03	1.956354 E+03	1.384176 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.218603 E-01	1.335162 E-01	1.373813 E-01	1.571122 E-01
-6.951912 E+02	-7.210684 E+02	-7.210739 E+02	-1.658366 E+02
5.724670 E+02	3.788218 E+02	3.524393 E+02	3.174441 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.219906 E-01	4.547890 E-01	4.879482 E-01	4.935263 E-01
-4.272134 E+01	-4.307108 E+01	-1.719384 E+01	-4.861411 E+00
2.281714 E+02	9.845260 E+01	6.410479 E+01	6.077933 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.454434 E+00	1.563097 E+00	1.676339 E+00	1.897953 E+00
-8.894001 E-01	-7.342118 E-01	-3.591345 E-01	-3.825247 E-01
1.924028 E+01	9.544839 E+00	8.344504 E+00	6.920616 E+00

18 (5s)	19 (4f'')	20 (5p'')	21 (6s)
4.973004 E+00	5.029016 E+00	6.405994 E+00	2.003387 E+01
-3.278073 E-02	-3.272135 E-02	-5.508257 E-03	-5.938094 E-05
1.310607 E+00	3.202432 E-01	2.122952 E-01	1.541445 E-02

<i>k</i>	1 (69 Tm)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	9.022326 E-06	2.317622 E-02	3.006476 E-02	3.129052 E-02	5.131126 E-02
$\rho_k$	2.242874 E+16	-1.571857 E+04	-1.630266 E+04	-1.631569 E+04	-7.308296 E+02
$\varphi_k$	9.176975 E+06	4.217696 E+03	2.342943 E+03	2.021375 E+03	1.429839 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.194452 E-01	1.324514 E-01	1.350809 E-01	1.545411 E-01
-7.312236 E+02	-7.587025 E+02	-7.587081 E+02	-1.746181 E+02
5.947097 E+02	3.912844 E+02	3.636650 E+02	3.293243 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.178790 E-01	4.457756 E-01	4.791497 E-01	4.849797 E-01
-4.525532 E+01	-4.562524 E+01	-1.814636 E+01	-5.122005 E+00
2.373568 E+02	1.031677 E+02	6.733126 E+01	6.375168 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4f')	17 (4d'')
1.431713 E+00	1.537626 E+00	1.667520 E+00	1.862801 E+00
-9.362794 E-01	-7.735846 E-01	-3.795567 E-01	-4.053003 E-01
2.029026 E+01	1.015463 E+01	8.798674 E+00	7.337621 E+00

18 (5s)	19 (4f'')	20 (5p'')	21 (6s)
4.925525 E+00	5.002560 E+00	6.354907 E+00	1.994718 E+01
-3.538065 E-02	-3.138504 E-02	-5.641505 E-03	-6.015851 E-05
1.391601 E+00	3.364342 E-01	2.255136 E-01	2.023324 E-02

<i>k</i>	<b>1 (70 Yb)</b>	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
<i>R<sub>k</sub></i>	8.533454 E-06	2.279488 E-02	2.953483 E-02	3.082698 E-02	5.050267 E-02
<i>ρ<sub>k</sub></i>	2.689273 E+16	-1.643892 E+04	-1.705282 E+04	-1.706656 E+04	-7.680314 E+02
<i>φ<sub>k</sub></i>	9.843350 E+06	4.356263 E+03	2.424143 E+03	2.089788 E+03	1.478365 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)
1.171367 E-01	1.314809 E-01	1.328583 E-01	1.520552 E-01
-7.684410 E+02	-7.975768 E+02	-7.975825 E+02	-1.836854 E+02
6.196960 E+02	4.061612 E+02	3.773473 E+02	3.438525 E+02

10 (4d')	11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)
2.140080 E-01	4.371600 E-01	4.707041 E-01	4.767629 E-01
-4.787355 E+01	-4.826391 E+01	-1.912814 E+01	-5.390067 E+00
2.490679 E+02	1.103905 E+02	7.305095 E+01	6.921061 E+01

14 (4s)	15 (4p'')	16 (4d'')	17 (4f')
1.410030 E+00	1.513395 E+00	1.652496 E+00	1.829705 E+00
-9.841722 E-01	-8.138557 E-01	-4.005970 E-01	-4.046665 E-01
2.378244 E+01	1.319903 E+01	1.171609 E+01	1.020663 E+01

18 (5s)	19 (5p'')	20 (6s)	21 (4f'')
4.880889 E+00	4.957488 E+00	6.308344 E+00	1.986459 E+01
-1.430803 E-02	-1.020179 E-02	-6.132236 E-03	-4.263839 E-04
3.435089 E+00	1.892657 E+00	1.467032 E+00	1.425577 E-01

<i>k</i>	<b>1 (71 Lu)</b>	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
<i>R<sub>k</sub></i>	8.266763 E-06	2.241482 E-02	2.895126 E-02	3.037472 E-02	4.909457 E-02
<i>ρ<sub>k</sub></i>	3.000290 E+16	-1.718498 E+04	-1.783064 E+04	-1.784522 E+04	-8.077731 E+02
<i>φ<sub>k</sub></i>	1.030606 E+07	4.493213 E+03	2.505109 E+03	2.156018 E+03	1.536383 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d'')
1.145729 E-01	1.230806 E-01	1.306431 E-01	1.495764 E-01	2.060470 E-01
-8.082229 E+02	-8.393586 E+02	-8.393656 E+02	-1.937087 E+02	-5.103228 E+01
6.427891 E+02	4.323445 E+02	3.989907 E+02	3.527581 E+02	2.592397 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
4.275920 E-01	4.614035 E-01	4.677554 E-01	9.189539 E-01	1.362795 E+00
-5.146966 E+01	-2.033393 E+01	-5.748237 E+00	-1.082878 E+00	-1.082977 E+00
1.129170 E+02	7.322243 E+01	6.907144 E+01	3.719560 E+01	1.636277 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.374502 E+00	1.471199 E+00	1.761641 E+00	4.088386 E+00
-1.133767 E+00	-9.498991 E-01	-5.000522 E-01	-6.267649 E-02
1.166921 E+01	1.081014 E+01	8.408322 E+00	1.930121 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
4.645356 E+00	5.905303 E+00	1.341504 E+01	1.902817 E+01
-1.188695 E-02	-7.123908 E-03	-1.682207 E-04	-6.930276 E-05
5.542266 E-01	3.295314 E-01	6.708647 E-02	4.500897 E-03

<i>k</i>	1 (72 Hf)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	7.942153 E-06	2.204711 E-02	2.838944 E-02	2.993548 E-02	4.777245 E-02
$\rho_k$	3.431067 E+16	-1.795337 E+04	-1.863188 E+04	-1.864735 E+04	-8.488828 E+02
$\varphi_k$	1.087839 E+07	4.634963 E+03	2.590096 E+03	2.225943 E+03	1.597709 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d'')
1.121167 E-01	1.166256 E-01	1.285000 E-01	1.471763 E-01	1.987707 E-01
-8.493792 E+02	-8.825983 E+02	-8.826065 E+02	-2.041024 E+02	-5.433133 E+01
6.689327 E+02	4.589846 E+02	4.212568 E+02	3.644445 E+02	2.720719 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
4.184252 E-01	4.524498 E-01	4.590678 E-01	7.958842 E-01	1.182512 E+00
-5.481852 E+01	-2.159127 E+01	-6.122393 E+00	-1.187123 E+00	-1.187427 E+00
1.181039 E+02	7.603467 E+01	7.156347 E+01	4.406821 E+01	2.099441 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.340888 E+00	1.431579 E+00	1.699431 E+00	3.547535 E+00
-1.265168 E+00	-1.067123 E+00	-5.788844 E-01	-9.169640 E-02
1.329924 E+01	1.101342 E+01	8.611454 E+00	2.453383 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
4.454872 E+00	5.595599 E+00	1.161845 E+01	1.856056 E+01
-1.395547 E-02	-8.554943 E-03	-3.792083 E-04	-7.467376 E-05
7.626280 E-01	4.153868 E-01	9.719603 E-02	7.325306 E-03

<i>k</i>	1 (73 Ta)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	7.631713 E-06	2.169085 E-02	2.784660 E-02	2.950866 E-02	4.651300 E-02
$\rho_k$	3.920741 E+16	-1.874457 E+04	-1.945706 E+04	-1.947345 E+04	-8.914216 E+02
$\varphi_k$	1.147814 E+07	4.779089 E+03	2.676727 E+03	2.297139 E+03	1.660270 E+03

6 (3d')	7 (5p')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d'')
1.097535 E-01	1.111061 E-01	1.264236 E-01	1.448492 E-01	1.919797 E-01
-8.919505 E+02	-9.273707 E+02	-9.273802 E+02	-2.148920 E+02	-5.778574 E+01
6.957360 E+02	4.852762 E+02	4.430852 E+02	3.764243 E+02	2.852119 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
4.096055 E-01	4.437983 E-01	4.506598 E-01	7.279785 E-01	1.052722 E+00
-5.832648 E+01	-2.280348 E+01	-6.515035 E+00	-1.298346 E+00	-1.298943 E+00
1.234953 E+02	7.900383 E+01	7.420106 E+01	4.903137 E+01	2.527371 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.308684 E+00	1.393838 E+00	1.641369 E+00	3.158166 E+00
-1.409128 E+00	-1.196100 E+00	-6.671165 E-01	-1.263770 E-01
1.484975 E+01	1.131803 E+01	8.915607 E+00	3.000450 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
4.287157 E+00	5.330777 E+00	1.062715 E+01	1.819478 E+01
-1.619138 E-02	-1.013193 E-02	-6.761963 E-04	-7.926851 E-05
9.792991 E-01	5.038921 E-01	1.234208 E-01	9.712115 E-03

<i>k</i>	1 (74 W)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	7.335294 E-06	2.134557 E-02	2.732218 E-02	2.909372 E-02	4.531461 E-02
$\rho_k$	4.476005 E+16	-1.955890 E+04	-2.030652 E+04	-2.032387 E+04	-9.354103 E+02
$\varphi_k$	1.210557 E+07	4.925515 E+03	2.764911 E+03	2.369521 E+03	1.723925 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d'')
1.062835 E-01	1.074799 E-01	1.244111 E-01	1.425921 E-01	1.856389 E-01
-9.359824 E+02	-9.359932 E+02	-9.737090 E+02	-2.260828 E+02	-6.139738 E+01
7.309494 E+02	5.113910 E+02	4.618265 E+02	3.886275 E+02	2.985765 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
4.011205 E-01	4.354405 E-01	4.425243 E-01	6.785347 E-01	9.535360 E-01
-6.199545 E+01	-2.427965 E+01	-6.926302 E+00	-1.416575 E+00	-1.417558 E+00
1.290182 E+02	8.205992 E+01	7.691620 E+01	5.342073 E+01	2.945134 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.277873 E+00	1.357926 E+00	1.587157 E+00	2.860608 E+00
-1.565828 E+00	-1.337016 E+00	-7.649445 E-01	-1.668816 E-01
1.633277 E+01	1.168801 E+01	9.286319 E+00	3.565638 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
4.137164 E+00	5.099395 E+00	9.905362 E+00	1.789615 E+01
-1.861103 E-02	-1.186834 E-02	-1.066182 E-03	-8.330332 E-05
1.197595 E+00	5.905312 E-01	1.466285 E-01	1.066271 E-02

<i>k</i>	1 (75 Re)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	7.052590 E-06	2.101090 E-02	2.681617 E-02	2.869023 E-02	4.417950 E-02
$\rho_k$	5.104189 E+16	-2.039662 E+04	-2.118055 E+04	-2.119890 E+04	-9.808544 E+02
$\varphi_k$	1.276098 E+07	5.074261 E+03	2.854636 E+03	2.443103 E+03	1.788532 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d'')
1.020708 E-01	1.052952 E-01	1.224605 E-01	1.404029 E-01	1.797421 E-01
-9.814717 E+02	-9.814839 E+02	-1.021596 E+03	-2.376730 E+02	-6.516340 E+01
7.738094 E+02	5.373127 E+02	4.779253 E+02	4.011031 E+02	3.121685 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
3.929669 E-01	4.273761 E-01	4.346616 E-01	6.321120 E-01	8.751885 E-01
-6.582227 E+01	-2.570976 E+01	-7.355407 E+00	-1.541238 E+00	-1.542757 E+00
1.347099 E+02	8.524797 E+01	7.975271 E+01	5.819505 E+01	3.383441 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.248527 E+00	1.323911 E+00	1.536742 E+00	2.625565 E+00
-1.734519 E+00	-1.489190 E+00	-8.718813 E-01	-2.130049 E-01
1.778149 E+01	1.212521 E+01	9.722206 E+00	4.151119 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
4.003368 E+00	4.897269 E+00	9.227675 E+00	1.766722 E+01
-2.124345 E-02	-1.380188 E-02	-1.606236 E-03	-8.658389 E-05
1.415530 E+00	6.732158 E-01	1.719958 E-01	1.225940 E-02

<i>k</i>	1 (76 W)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	6.782561 E-06	2.068583 E-02	2.632472 E-02	2.829760 E-02	4.307877 E-02
$\rho_k$	5.814921 E+16	-2.125837 E+04	-2.207983 E+04	-2.209924 E+04	-1.027866 E+03
$\varphi_k$	1.344595 E+07	5.225432 E+03	2.946108 E+03	2.517994 E+03	1.854817 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d'')
9.799526 E-02	1.031804 E-01	1.205659 E-01	1.382751 E-01	1.740920 E-01
-1.028532 E+03	-1.028545 E+03	-1.071175 E+03	-2.497110 E+02	-6.911444 E+01
8.191251 E+02	5.643502 E+02	4.943785 E+02	4.138285 E+02	3.261744 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
3.850746 E-01	4.195437 E-01	4.270153 E-01	6.193245 E-01	8.085513 E-01
-6.983957 E+01	-2.720979 E+01	-7.808158 E+00	-1.676031 E+00	-1.677970 E+00
1.405995 E+02	8.855556 E+01	8.269640 E+01	6.040299 E+01	3.733654 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.219978 E+00	1.290925 E+00	1.488435 E+00	2.425654 E+00
-1.921159 E+00	-1.658201 E+00	-9.923529 E-01	-2.672200 E-01
1.927409 E+01	1.264124 E+01	1.024084 E+01	4.810809 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
3.872806 E+00	4.701730 E+00	9.041002 E+00	1.736408 E+01
-2.403135 E-02	-1.581149 E-02	-2.030086 E-03	-9.119816 E-05
1.678574 E+00	7.911883 E-01	1.919439 E-01	1.255294 E-02

<i>k</i>	1 (77 Ir)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	6.524992 E-06	2.037057 E-02	2.585066 E-02	2.791552 E-02	4.203832 E-02
$\rho_k$	6.617015 E+16	-2.214417 E+04	-2.300436 E+04	-2.302485 E+04	-1.076373 E+03
$\varphi_k$	1.416063 E+07	5.378885 E+03	3.039060 E+03	2.594036 E+03	1.921907 E+03



6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d')
9.440459 E-02	1.011485 E-01	1.187284 E-01	1.362102 E-01	1.688400 E-01
-1.077089 E+03	-1.077105 E+03	-1.122356 E+03	-2.621587 E+02	-7.322356 E+01
8.638821 E+02	5.912136 E+02	5.111503 E+02	4.268041 E+02	3.403589 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
3.774915 E-01	4.119886 E-01	4.196280 E-01	5.983490 E-01	7.535920 E-01
-7.401849 E+01	-2.876770 E+01	-8.279000 E+00	-1.817282 E+00	-1.819790 E+00
1.466288 E+02	9.197084 E+01	8.573813 E+01	6.355893 E+01	4.117309 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.192849 E+00	1.259747 E+00	1.443532 E+00	2.260776 E+00
-2.120161 E+00	-1.838851 E+00	-1.122330 E+00	-3.274016 E-01
2.075273 E+01	1.320819 E+01	1.080825 E+01	5.489014 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
3.755672 E+00	4.529453 E+00	8.734797 E+00	1.712980 E+01
-2.703104 E-02	-1.801785 E-02	-2.603355 E-03	-9.499142 E-05
1.938918 E+00	9.033696 E-01	2.149277 E-01	1.326012 E-02

<i>k</i>	1 (78 Pt)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	6.279256 E-06	2.006461 E-02	2.539271 E-02	2.754356 E-02	4.104965 E-02
$\rho_k$	7.521102 E+16	-2.305439 E+04	-2.395454 E+04	-2.397616 E+04	-1.126414 E+03
$\varphi_k$	1.490592 E+07	5.534636 E+03	3.133523 E+03	2.671247 E+03	1.989927 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d')
9.115679 E-02	9.919285 E-02	1.169451 E-01	1.342048 E-01	1.639215 E-01
-1.127184 E+03	-1.127201 E+03	-1.175181 E+03	-2.750300 E+02	-7.749827 E+01
9.087151 E+02	6.181979 E+02	5.282418 E+02	4.400267 E+02	3.547585 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
3.701928 E-01	4.046900 E-01	4.124811 E-01	5.775879 E-01	7.069320 E-01
-7.836692 E+01	-3.038651 E+01	-8.769163 E+00	-1.965711 E+00	-1.968898 E+00
1.528042 E+02	9.549197 E+01	8.887572 E+01	6.694126 E+01	4.511803 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.166953 E+00	1.230120 E+00	1.401480 E+00	2.120796 E+00
-2.332757 E+00	-2.032301 E+00	-1.262751 E+00	-3.940994 E-01
2.224029 E+01	1.382535 E+01	1.142476 E+01	6.196621 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
3.648215 E+00	4.373626 E+00	8.431724 E+00	1.692784 E+01
-3.024032 E-02	-2.040700 E-02	-3.285504 E-03	-9.843213 E-05
2.205280 E+00	1.017173 E+00	2.390923 E-01	1.402244 E-02

<i>k</i>	1 (79 Au)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	6.044821 E-06	1.976755 E-02	2.495013 E-02	2.718132 E-02	4.010913 E-02
$\rho_k$	8.538629 E+16	-2.398938 E+04	-2.493072 E+04	-2.495351 E+04	-1.178013 E+03
$\varphi_k$	1.568253 E+07	5.692682 E+03	3.229489 E+03	2.749620 E+03	2.058871 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d'')
8.819474 E-02	9.730951 E-02	1.152137 E-01	1.322567 E-01	1.593048 E-01
-1.178838 E+03	-1.178857 E+03	-1.229677 E+03	-2.883314 E+02	-8.194135 E+01
9.537326 E+02	6.453641 E+02	5.456497 E+02	4.534934 E+02	3.693735 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
3.631640 E-01	3.976366 E-01	4.055643 E-01	5.576508 E-01	6.666796 E-01
-8.288773 E+01	-3.206721 E+01	-9.278955 E+00	-2.121442 E+00	-2.125426 E+00
1.591232 E+02	9.911578 E+01	9.210602 E+01	7.048931 E+01	4.916488 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.142212 E+00	1.201935 E+00	1.362009 E+00	2.000039 E+00
-2.559251 E+00	-2.238845 E+00	-1.413880 E+00	-4.674971 E-01
2.374419 E+01	1.448861 E+01	1.208641 E+01	6.934115 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
3.548987 E+00	4.231509 E+00	8.140679 E+00	1.675164 E+01
-3.367208 E-02	-2.299068 E-02	-4.085500 E-03	-1.015709 E-04
2.477770 E+00	1.132656 E+00	2.642118 E-01	1.480553 E-02

<i>k</i>	1 (80 Hg)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	5.821331 E-06	1.947908 E-02	2.452258 E-02	2.682846 E-02	3.921587 E-02
$\rho_k$	9.681318 E+16	-2.494941 E+04	-2.593320 E+04	-2.595720 E+04	-1.231179 E+03
$\varphi_k$	1.649075 E+07	5.852996 E+03	3.326914 E+03	2.829128 E+03	2.128635 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d'')
8.550357 E-02	9.549643 E-02	1.135324 E-01	1.303637 E-01	1.549764 E-01
-1.232061 E+03	-1.232082 E+03	-1.285853 E+03	-3.020634 E+02	-8.655148 E+01
9.986890 E+02	6.726233 E+02	5.633633 E+02	4.671986 E+02	3.841763 E+02

11 (3d'')	12 (3p'')	13 (3s)	14 (5d')	15 (4f')
3.563975 E-01	3.908226 E-01	3.988730 E-01	5.364145 E-01	6.316740 E-01
-8.757939 E+01	-3.380894 E+01	-9.807862 E+00	-2.284060 E+00	-2.289033 E+00
1.655741 E+02	1.028348 E+02	9.542193 E+01	7.446016 E+01	5.345713 E+01

16 (4s)	17 (4p'')	18 (4d'')	19 (4f'')
1.118616 E+00	1.175167 E+00	1.325003 E+00	1.895022 E+00
-2.799053 E+00	-2.457940 E+00	-1.575308 E+00	-5.473941 E-01
2.525985 E+01	1.518807 E+01	1.278284 E+01	7.692339 E+00

20 (5s)	21 (5p'')	22 (5d'')	23 (6s)
3.457738 E+00	4.102389 E+00	7.830668 E+00	1.660763 E+01
-3.737423 E-02	-2.582468 E-02	-5.077650 E-03	-1.042362 E-04
2.748177 E+00	1.242705 E+00	2.904978 E-01	1.570841 E-02

<i>k</i>	1 (81 Tl)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	5.631103 E-06	1.919370 E-02	2.408164 E-02	2.648346 E-02	3.815887 E-02
$\rho_k$	1.082969 E+17	-2.593836 E+04	-2.696669 E+04	-2.699203 E+04	-1.287055 E+03
$\varphi_k$	1.726094 E+07	6.016522 E+03	3.427957 E+03	2.910757 E+03	2.206990 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d')
8.031193 E-02	9.362289 E-02	1.118691 E-01	1.284905 E-01	1.497224 E-01
-1.288013 E+03	-1.288038 E+03	-1.345102 E+03	-3.167747 E+02	-9.168218 E+01
1.076702 E+03	7.126970 E+02	5.811842 E+02	4.805848 E+02	4.007574 E+02

11 (6p')	12 (3d'')	13 (3p'')	14 (3s)	15 (5d')
2.725184 E-01	3.494054 E-01	3.837952 E-01	3.919803 E-01	4.606925 E-01
-9.283934 E+01	-9.283937 E+01	-3.577581 E+01	-1.043203 E+01	-2.504302 E+00
2.239451 E+02	1.331430 E+02	1.062121 E+02	9.835883 E+01	8.594225 E+01

16 (4f')	17 (4s)	18 (4p'')	19 (4d'')	20 (4f'')
5.879686 E-01	1.091020 E+00	1.143493 E+00	1.280082 E+00	1.763906 E+00
-2.512153 E+00	-3.144570 E+00	-2.776912 E+00	-1.818884 E+00	-6.789137 E-01
6.298976 E+01	2.677704 E+01	1.566437 E+01	1.330955 E+01	8.455896 E+00

21 (5s)	22 (5p'')	23 (5d'')	24 (6s)	25 (6p'')
3.290193 E+00	3.853299 E+00	6.725264 E+00	1.412034 E+01	1.907240 E+01
-4.649650 E-02	-3.309118 E-02	-8.054966 E-03	-2.040033 E-04	-3.441097 E-05
3.011126 E+00	1.344876 E+00	4.063141 E-01	4.104365 E-02	1.751860 E-03

<i>k</i>	1 (82 Pb)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	5.446139 E-06	1.891640 E-02	2.365590 E-02	2.614717 E-02	3.716302 E-02
$\rho_k$	1.211879 E+17	-2.695329 E+04	-2.802751 E+04	-2.805425 E+04	-1.344635 E+03
$\varphi_k$	1.806752 E+07	6.182652 E+03	3.530814 E+03	2.993822 E+03	2.286416 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d')
7.597637 E-02	9.182064 E-02	1.102529 E-01	1.266693 E-01	1.448622 E-01
-1.345673 E+03	-1.345702 E+03	-1.406192 E+03	-3.319748 E+02	-9.705096 E+01
1.152549 E+03	7.516774 E+02	5.995861 E+02	4.944771 E+02	4.177411 E+02

11 (6p')	12 (3d'')	13 (3p'')	14 (3s)	15 (5d')
2.363917 E-01	3.426793 E-01	3.770100 E-01	3.853153 E-01	4.103508 E-01
-9.830956 E+01	-9.830967 E+01	-3.656100 E+01	-1.108269 E+01	-2.736410 E+00
2.626870 E+02	1.476785 E+02	1.099514 E+02	1.016395 E+02	9.572883 E+01

16 (4f')	17 (4s)	18 (4p'')	19 (4d'')	20 (4f'')
5.512161 E-01	1.064871 E+00	1.113650 E+00	1.238529 E+00	1.653648 E+00
-2.747520 E+00	-3.515059 E+00	-3.119646 E+00	-2.082518 E+00	-8.239171 E-01
7.198222 E+01	2.843751 E+01	1.631844 E+01	1.400474 E+01	9.341751 E+00

21 (5s)	22 (5p'')	23 (5d'')	24 (6s)	25 (6p'')
3.144858 E+00	3.645282 E+00	5.990369 E+00	1.256250 E+01	1.654404 E+01
-5.637821 E-02	-4.102715 E-02	-1.145567 E-02	-3.462747 E-04	-1.054431 E-04
3.352336 E+00	1.507360 E+00	5.508261 E-01	7.615331 E-02	8.271020 E-03

<i>k</i>	1 (83 Bi)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	5.267517 E-06	1.864675 E-02	2.324413 E-02	2.581923 E-02	3.621949 E-02
$\rho_k$	1.355725 E+17	-2.799461 E+04	-2.911610 E+04	-2.914429 E+04	-1.403968 E+03
$\varphi_k$	1.890800 E+07	6.350799 E+03	3.634919 E+03	3.077735 E+03	2.366467 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d')
7.223220 E-02	9.008357 E-02	1.086812 E-01	1.248974 E-01	1.403309 E-01
-1.405088 E+03	-1.405122 E+03	-1.469179 E+03	-3.476971 E+02	-1.026175 E+02
1.227014 E+03	7.896532 E+02	6.179590 E+02	5.082587 E+02	4.345629 E+02

11 (6p')	12 (3d'')	13 (3p'')	14 (5d')	15 (3s)
2.112757 E-01	3.361965 E-01	3.704476 E-01	3.729908 E-01	3.788601 E-01
-1.040020 E+02	-1.040023 E+02	-3.994503 E+01	-1.176188 E+01	-1.177667 E+01
2.973142 E+02	1.598732 E+02	1.134465 E+02	1.058330 E+02	1.041921 E+02

16 (4f')	17 (4s)	18 (4p'')	19 (4d'')	20 (4f'')
5.195699 E-01	1.039970 E+00	1.085376 E+00	1.199788 E+00	1.558710 E+00
-2.996468 E+00	-3.912972 E+00	-3.488471 E+00	-2.368161 E+00	-9.836598 E-01
7.975377 E+01	2.998141 E+01	1.692876 E+01	1.466289 E+01	1.019026 E+01

21 (5s)	22 (5p'')	23 (5d'')	24 (6s)	25 (6p'')
3.015721 E+00	3.465640 E+00	5.444982 E+00	1.142401 E+01	1.478628 E+01
-6.715624 E-02	-4.974748 E-02	-1.533498 E-02	-5.417898 E-04	-2.215426 E-04
3.671547 E+00	1.654114 E+00	6.797461 E-01	9.922407 E-02	5.196575 E-03

<i>k</i>	1 (84 Po)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	5.095296 E-06	1.838415 E-02	2.284414 E-02	2.549928 E-02	3.531330 E-02
$\rho_k$	1.515942 E+17	-2.906291 E+04	-3.023315 E+04	-3.026284 E+04	-1.465158 E+03
$\varphi_k$	1.978261 E+07	6.521627 E+03	3.741011 E+03	3.163157 E+03	2.448223 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d')
6.882406 E-02	8.840121 E-02	1.071507 E-01	1.231708 E-01	1.360348 E-01
-1.466366 E+03	-1.466406 E+03	-1.534191 E+03	-3.639455 E+02	-1.084297 E+02
1.303240 E+03	8.282144 E+02	6.368902 E+02	5.224940 E+02	4.519226 E+02

11 (6p')	12 (3d'')	13 (5d')	14 (3p'')	15 (3s)
2.045601 E-01	3.299178 E-01	3.421651 E-01	3.640728 E-01	3.725819 E-01
-1.099496 E+02	-1.099499 E+02	-4.216539 E+01	-4.218455 E+01	-1.249489 E+01
3.129964 E+02	1.665250 E+02	1.227033 E+02	1.145045 E+02	1.080188 E+02

16 (4f')	17 (4s)	18 (4p'')	19 (4d'')	20 (4f'')
4.914529 E-01	1.015959 E+00	1.058221 E+00	1.163057 E+00	1.474359 E+00
-3.263310 E+00	-4.346290 E+00	-3.890974 E+00	-2.682186 E+00	-1.162327 E+00
8.517735 E+01	3.167914 E+01	1.768496 E+01	1.546277 E+01	1.116042 E+01

21 (5s)	22 (5p'')	23 (5d'')	24 (6s)	25 (6p'')
2.895913 E+00	3.302120 E+00	4.994982 E+00	1.045849 E+01	1.431629 E+01
-7.934737 E-02	-5.968732 E-02	-1.990520 E-02	-7.428305 E-04	-3.254479 E-04
4.069538 E+00	1.863615 E+00	8.616566 E-01	1.512522 E-01	1.001409 E-02

<i>k</i>	1 (85 At)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	4.929304 E-06	1.812867 E-02	2.245721 E-02	2.518711 E-02	3.445433 E-02
$\rho_k$	1.694235 E+17	-3.015826 E+04	-3.137868 E+04	-3.140993 E+04	-1.528148 E+03
$\varphi_k$	2.069223 E+07	6.694841 E+03	3.848706 E+03	3.249791 E+03	2.530919 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d')
6.582751 E-02	8.677911 E-02	1.056616 E-01	1.214902 E-01	1.320200 E-01
-1.529450 E+03	-1.529495 E+03	-1.601152 E+03	-3.807308 E+02	-1.144638 E+02
1.378805 E+03	8.664323 E+02	6.561698 E+02	5.369996 E+02	4.694943 E+02

11 (6p')	12 (5d')	13 (3d'')	14 (3p'')	15 (3s)
1.939460 E-01	3.175547 E-01	3.238641 E-01	3.579063 E-01	3.665007 E-01
-1.161265 E+02	-1.161270 E+02	-1.161510 E+02	-4.449385 E+01	-1.324299 E+01
3.353806 E+02	1.784503 E+02	1.320728 E+02	1.212027 E+02	1.114760 E+02

16 (4f')	17 (4s)	18 (4p'')	19 (4d'')	20 (4f'')
4.667582 E-01	9.930914 E-01	1.032480 E+00	1.128732 E+00	1.400275 E+00
-3.544209 E+00	-4.808334 E+00	-4.320835 E+00	-3.019366 E+00	-1.356588 E+00
9.060509 E+01	3.343021 E+01	1.851219 E+01	1.633090 E+01	1.218294 E+01

21 (5s)	22 (5p'')	23 (5d'')	24 (6s)	25 (6p'')
2.788332 E+00	3.158349 E+00	4.635715 E+00	9.699037 E+00	1.357345 E+01
-9.246300 E-02	-7.043840 E-02	-2.497244 E-02	-1.000628 E-03	-4.773224 E-04
4.494278 E+00	2.090926 E+00	1.054350 E+00	2.052684 E-01	1.478681 E-02

<i>k</i>	1 (86 Rn)	2 (2p')	3 (3p')	4 (1s)	5 (4p')
$R_k$	4.769549 E-06	1.788001 E-02	2.208269 E-02	2.488243 E-02	3.363837 E-02
$\rho_k$	1.892247 E+17	-3.128103 E+04	-3.255308 E+04	-3.258594 E+04	-1.592970 E+03
$\varphi_k$	2.163691 E+07	6.870439 E+03	3.958003 E+03	3.337632 E+03	2.614581 E+03

6 (5p')	7 (3d')	8 (2p'')	9 (2s)	10 (4d')
6.315705 E-02	8.521389 E-02	1.042124 E-01	1.198537 E-01	1.282556 E-01
-1.594368 E+03	-1.594420 E+03	-1.670099 E+03	-3.980492 E+02	-1.207251 E+02
1.454103 E+03	9.045132 E+02	6.757912 E+02	5.517678 E+02	4.872843 E+02

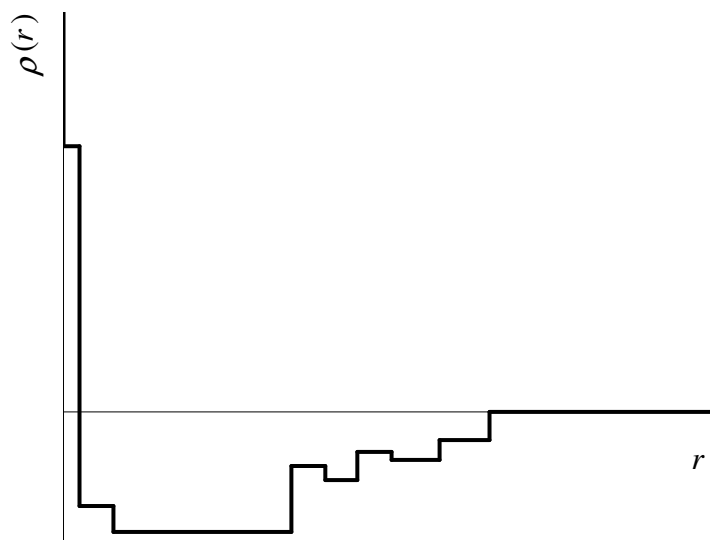
11 (6p')	12 (5d')	13 (3d'')	14 (3p'')	15 (3s)
1.827134 E-01	2.972194 E-01	3.180226 E-01	3.519374 E-01	3.606068 E-01
-1.225386 E+02	-1.225393 E+02	-1.225686 E+02	-4.688983 E+01	-1.402182 E+01
3.609342 E+02	1.970565 E+02	1.411953 E+02	1.252675 E+02	1.150441 E+02

16 (4f')	17 (4s)	18 (4p'')	19 (4d'')	20 (4f'')
4.448261 E-01	9.712752 E-01	1.008029 E+00	1.096547 E+00	1.334478 E+00
-3.839664 E+00	-5.300143 E+00	-4.779051 E+00	-3.380558 E+00	-1.567028 E+00
9.605300 E+01	3.523383 E+01	1.940236 E+01	1.725978 E+01	1.325438 E+01

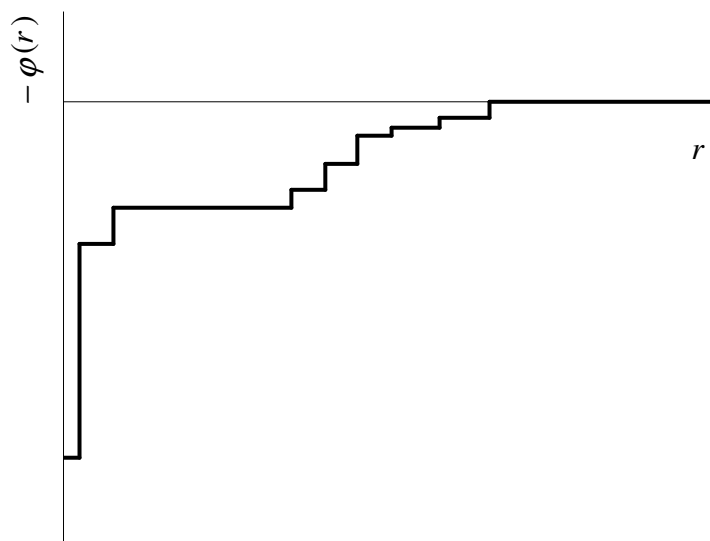
21 (5s)	22 (5p'')	23 (5d'')	24 (6s)	25 (6p'')
2.690776 E+00	3.030222 E+00	4.338857 E+00	9.076378 E+00	1.278733 E+01
-1.065487 E-01	-8.204064 E-02	-3.056008 E-02	-1.323616 E-03	-6.850532 E-04
4.942307E+00	2.332955 E+00	1.257017 E+00	2.607116 E-01	1.945779 E-02

From the presented results one can draw following conclusions. In accordance with well-known ionization potential – atomic number relationship, quasi-classical atomic radius  $R_q$  reveals a

quasi-periodic dependence upon the parameter  $Z$  with maxima at hydrogen H and typical metals (including all alkali elements) Li, Na, Al, K, Ga, Rb, Ag, In, Cs, Tl corresponding to the atomic ionization potentials' minima.



**Fig. 1.** Schematic-plot of the electric-charge-density step-like radial distribution in atoms.



**Fig. 2.** Schematic-plot of the electron-potential-energy step-like radial distribution in atoms.

Schematic-plots of the obtained  $\rho(r)$  and  $-\varphi(r)$  functions in the step-like form are shown in Figs. 1 and 2, respectively. Electric-charge-density reveals main sharp positive maximum in the vicinity of center, which corresponds to the nucleus vibrations' region, broad negative minimum, which corresponds to the main electron-density maximum located at relatively short distance from the center, and a few extremes at relatively long distance, which are characteristic for the shell-structure of atoms. As for the electron-potential-energy-function, anywhere it is negative and monotonously rises. Thus, it possesses only minimum at the center (an additional minimum may be

revealed in effective-potential-function). Of course, behind the atomic radius both  $\rho(r)$  and  $-\varphi(r)$  functions in the step-like presentation are null equations.

### 5. ACCURACY OF BINDING-ENERGY AND ELECTRONIC-STRUCTURE CALCULATIONS BASED ON RADIAL STEP-LIKE ATOMIC POTENTIALS

In conclusion, it is not out of place to consider accuracy of the binding energy and electronic-structure calculations carried out within the semiclassical approximation, i.e. on the basis of above introduced radial step-like atomic potentials.

It is most convenient to estimate method accuracy for the Thomas–Fermi (TF) statistical semiclassical atomic model starting from only analytical solution

$$\varphi(r) = \frac{81\pi^2}{8r^4} - F \quad (17)$$

of the TF equation. Here  $F$  is the Fermi-energy for intra-atomic electron gas, i.e. higher occupied electron level. Electron charge density corresponding to the potential  $\varphi(r)$  is expressed by the function

$$\rho(r) = -\frac{243\pi}{8r^6}. \quad (18)$$

As electron charge equals to  $-1$  its potential in atom energy  $U(r) = -\varphi(r) \rightarrow -1/r^4 \rightarrow -\infty$  when  $r \rightarrow 0$ . Then, inner turning point radius  $r' = 0$  for any electron in bound in TF “atom”. As for the outer turning point radius  $r''$  of the electron with energy  $E \leq F$ , it can be found as only real positive root of the equation  $E = U_{\text{eff}}(r)$ , where  $U_{\text{eff}}(r) = U(r) + l(l+1)/2r^2$  is the effective potential energy of the electron with orbital quantum number  $l$ , i.e.

$$E = F - \frac{81\pi^2}{8r^4} + \frac{l(l+1)}{2r^2}. \quad (19)$$

Because differences between semiclassical electron energies are negligible if compared with their depth, one can suppose that approximately all of them coincide with Fermi-energy  $E = F$ . In that case, the product  $l(l+1)$  also should be substituted for its standard semiclassical expression  $(l+1/2)^2$ . As a result, we get

$$r'' = \frac{9\pi}{2l+1}. \quad (20)$$

Consequently, averaged partial charge density of a  $l$ -electron-subshell equals to

$$\rho_l(r) = \frac{-1}{4\pi r''^3} = -\frac{(2l+1)^3}{972\pi^4} \quad (21)$$

and 0, respectively, inside and outside the  $r''$ -sphere.

As is known, when summation over the principal and orbital quantum numbers  $n$  and  $l$  characterizing electron motion in central-symmetric electric field is substituted for semiclassical integration the combinations  $\nu = n - 1/2$  and  $\lambda = l + 1/2$  serve as integration variables. As  $l \leq n - 1$  the limit of integration over  $\lambda$  should be taken equal to  $n - 1 + 1/2 = \nu$ . As for the degeneracy factor, it equals to  $2(2l+1) = 4\lambda$ . Note that partial electron charge density takes on a nonzero value  $-2\lambda^3/243\pi^4$  if  $r \leq r'' = 9\pi/2\lambda$ . Consequently,  $\lambda \leq 9\pi/2r$ . But,  $\nu_{\text{max}} = \lambda_{\text{max}}$  and, then, the ratio  $9\pi/2r$  should serve as the limit of integration over  $\nu$  too.

Now we can found total electron charge density by means of semiclassical integration:

$$\rho_{\text{Semiclassical}}(r) = - \int_0^{\frac{9\pi}{2r}} d\nu \int_0^{\nu} d\lambda \ 4\lambda \frac{2\lambda^3}{243\pi^4} = - \frac{729\pi^2}{80r^6}. \quad (22)$$

It yields semiclassical atomic potential in following form

$$\varphi_{\text{Semiclassical}}(r) = \frac{81\pi^2(90\pi^2)^{1/3}}{80r^4} - F. \quad (23)$$

Variable parts of the obtained semiclassical expressions reveal same radial dependences ( $\sim -1/r^6$  and  $\sim 1/r^6$ , respectively, for electron charge density and potential) as corresponding exact analytical solutions, but differ from them by the multipliers  $3\pi/10$  and  $(3\pi/10)^{2/3}$ . Therefore, semiclassically determined structural and energy parameters are expected to be distinguished from their exact values by the multipliers of order of magnitude  $\sim (10/3\pi)^{1/3} \approx 1.02 \sim 1$  and  $\sim (3\pi/10)^{2/3} \approx 0.96 \sim 1$ , respectively. Thus the estimated errors of the semiclassical approach make up a few percent. This conclusion is actually proved by the above cited calculations performed for some one-, two-, and three-dimensional real polyatomic structures.

### ACKNOWLEDGEMENT

Authors are very grateful to the Georgia National Science Foundation (GNSF) for the financial assistance (Grant # GNSF/ST08/4-411).

### REFERENCES

1. L.S. Chkhartishvili. Trans. GTU, **427**, 13 (1999).
2. L. Chkhartishvili, D. Lezhava, O. Tsagareishvili, D. Gulua. Trans. AMIAG, **1**, 295 (1999).
3. L. Chkhartishvili, D. Lezhava, O. Tsagareishvili. J. Solid State Chem., **154**, 148 (2000).
4. L. Chkhartishvili, D. Lezhava. Trans. GTU, **439**, 87 (2001).
5. L. Chkhartishvili. In: Proc. 1st Int. Boron Symp. Kütahya: DU, 139 (2002).
6. L. Chkhartishvili. J. Solid State Chem., **177**, 395 (2004).
7. L.S. Chkhartishvili. Phys. Solid State, **46**, 2126 (2004).
8. L. Chkhartishvili. In: Proc. 2nd Int. Boron Symp. Eskişehir: OGU, 165 (2004).
9. L. Chkhartishvili. Trans. IChTU, **1**, 296 (2005).
10. L.S. Chkhartishvili. Phys. Solid State, **48**, 846 (2006).
11. L. Chkhartishvili. Mat. Sci.: Ind. J., **2**, 18 (2006).
12. L. Chkhartishvili. Proc. Javakhişvili TSU (Phys.), **40**, 130 (2006).
13. L.S. Chkhartishvili. Mat. Sci. Nanostruct., **1**, 33 (2009).
14. L. Chkhartishvili. J. Phys.: Conf. Ser., **176**, 012014 (2009).
15. L. Chkhartishvili. In: Proc. 4th Int. Boron Symp. Eskişehir: OGU, 161 (2009).
16. L. Chkhartishvili. In: Boron Based Solids (Ed. L. Chkhartishvili). Trivandrum: Research Signpost (in press).
17. L. Chkhartishvili. J. Phys.: Conf. Ser., **176**, 012013 (2009).
18. L. Chkhartishvili. In: Proc. 4th Int. Boron Symp. Eskişehir: OGU, 153 (2009).
19. L. Chkhartishvili. Georg. Int. J. Sci.& Technol. (in press).
20. L.S. Chkhartishvili, D.L. Gabunia, O. Tsagareishvili. Inorg. Mat., **43**, 594 (2007).
21. L.S. Chkhartishvili, D.L. Gabunia, O.A. Tsagareishvili. Powd. Metall. & Met. Cer., **47**, 616 (2008).
22. D. Gabunia, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili, L. Gabunia. J. Phys.: Conf. Ser., **176**, 012022 (2009).
23. L. Chkhartishvili. Trends Inorg. Chem. (in press).
24. N. Bohr. Phil. Mag., **26**, 1, 476, 857 (1913).



25. K.G. Kay. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5190 (1999).
26. S.I. Nikitin, V.N. Ostrovskij. In: *Perturbation Theory in Atomic Calculations* (Ed. V.N. Ostrovskij). Moscow: Nauka, 146 (1985).
27. B. Baghchi, P. Holody. *Am. J. Phys.*, **56**, 746 (1988).
28. T. Yamamoto, K. Kaneko. *Prog. Theo. Phys.*, **100**, 1089 (1998).
29. G. Tanner, K. Richter, J.-M. Rost. *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 497 (2000).
30. K.M. Magomedov, P.M. Omarova. *Quasi-Classical Calculation of Electronic Systems*. Makhachkala: Dag. Acad. Sci. Press (1989).
31. M. Casas, A. Plastino, A. Puente. *Phys. Rev. A*, **49**, 2312 (1994).
32. D. Vranceanu, M.R. Flannery. *Classical atomic form factor*. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3412 (1999).
33. A. Jaroń, J.Z. Kamiński, F. Ehlotzky. *Phys. Rev. A*, **63**, 055401 (2001).
34. M.I. Petrashen'. *Proc. Leningrad State Univ. (Ser. Phys. Sci.)*, **7**, 59 (1949).
35. R. Gaspar, I.I. Glembotskij, I.Yu. Petkyavichyus, A.P. Yutsis. In: *Theory of Atoms and Atomic Spectra – I* (Ed. A.P. Yutsis). Riga: Lat. State Univ., 54 (1974).
36. B. Rohwedder, B.-G. Englert. *Phys. Rev. A*, **49**, 2340 (1994).
37. M.G. Veselov, L.N. Labzovskij. *Atomic Theory. Electron Shell Structure*. Moscow: Nauka (1986).
38. R. Sakenshaft, L. Spruch. *J. Phys. B*, **18**, 1919 (1985).
39. J. Tao, G. Li. *Physica Scripta*, **58**, 193 (1998).
40. K.M. Magomedov. *Proc. USSR Acad. Sci.*, **285**, 1110 (1985).
41. A.-N. Popa. *Rep. Inst. At. Phys.*, **E12**, 1 (1991).
42. J.N.L. Connor. In: *Semiclassical Methods in Molecular Scattering and Spectroscopy* (Ed. M.S. Child). Dordrecht–Boston–London: Reidel Publishing, 45 (1979).
43. R.J. le Roy. In: *Semiclassical Methods in Molecular Scattering and Spectroscopy* (Ed. M.S. Child). Dordrecht–Boston–London: Reidel Publishing, 109 (1979).
44. H. Kuratsuji. *Phys. Lett. A*, **108**, 139 (1985).
45. J.-T. Kim. *J. Kor. Phys. Soc.*, **35**, 168 (1999).
46. A.G. Magner, S.N. Fedotkin, F.A. Ivanyuk, P. Meier, M. Brack. *Czechoslovak J. Phys.*, **48**, 845 (1998).
47. J. Marañon. *Quan. Chem.*, **52**, 609 (1994).
48. K. Sohlberg, R.E. Tuzun, B.G. Sumpter, D.W. Noid. *Phys. Rev. A*, **57**, 906 (1998).
49. F. Remaille, R.D. Levine. *J. Chem. Phys.*, **113**, 4515 (2000).
50. W.A. Fedak, J.J. Prentis. *Am. J. Phys.*, **70**, 332 (2002).
51. A.G. Chirkov, I.V. Kazanets. *Tech. Phys.*, **45**, 1110 (2000).
52. M. Madhusoodanan, K.G. Kay. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2644 (1998).
53. G.V. Shpatakovskaya. *JETP Lett.*, **70**, 334 (1999).
54. G.V. Shpatakovskaya. *JETP Letters*, **73**, 268 (2001).
55. M. Brack. *Rev. Mod. Phys.*, **65-I**, 677 (1993).
56. V.P. Maslov. *Perturbation Theory and Asymptotic Methods*. Moscow: Moscow Univ. Press (1965).
57. L. Chkhartishvili. *Quasi-Classical Theory of Substance Ground State*. Tbilisi: Tech. Univ. Press (2004).
58. Ch. Froese–Fischer. *The Hartree–Fock Method for Atoms. A Numerical Approach*. New York: Wiley (1977).

# LARGE ENHANCEMENT OF THE THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT IN A RIDGED QUANTUM WELL

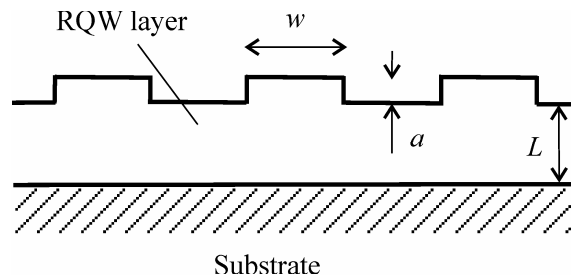
A. Tavkhelidze

I. Javakhishvili Tbilisi State University  
avtotav@gmail.com

Accepted December 28, 2009

## 1. INTRODUCTION

Quantum wells are considered as the most reliable low-dimensional systems for thermoelectrics [1]. However, improvements in thermoelectric properties over bulk materials are insufficient for most applications. In this work, we present ridged quantum wells (RQWs) having advanced thermoelectric properties. RQW layer has periodic ridges on the surface. Its operation is based on the effect of quantum state depression (QSD). Periodic ridges impose additional boundary conditions on the electron-wave function. Supplementary boundary conditions forbid some quantum states for free electron, and the quantum state density in the energy  $\rho(E)$  reduces. According to Pauli's Exclusion Principle, electrons rejected from the forbidden quantum states have to occupy the states with higher  $E$ . Thus, chemical potential  $\mu$  increases. In semiconductors, QSD reduces  $\rho(E)$  in all energy bands including the conduction band (CB). Electrons rejected from the filled bands occupy the quantum states in the empty bands, and the electron concentration in the CB increases [2]. This corresponds to donor doping (we will refer to it as QSD doping). The QSD transfers electrons to higher energy levels. If initially the semiconductor is intrinsic, then the QSD doping will modify it to n-type. It is comparable with a conventional donor doping from the point of increase in  $\mu$ . However, there are no donor atoms. QSD doping does not introduce scattering centres and consequently allow high electron mobility. There are distinctions and similarities between the QSD forbidden quantum state and a hole. State is forbidden by the boundary conditions and cannot be occupied. However, it is not forbidden in an irreversible way. If the boundary conditions change (e.g., owing to charge depletion), then it can recombine with the electron (like the hole recombines with the electron). As the QSD forbidden state is confined to the boundary conditions (macroscopic geometry), it is not localized in the lattice and cannot move like a hole.



**Fig. 1.** Cross-section of a ridged quantum well.

Density of states in RQW (Fig. 1) reduces  $G$  times  $\rho(E) = \rho_0(E)/G$ , where  $\rho_0(E)$  is the density of states in a conventional quantum well layer of thickness  $L$  ( $a=0$ ) and  $G$  is the geometry factor. In the first approximation, for the case  $L, w \gg a$  and within the range  $5 < G < 10$ , the following simple expression can be used

$$G \approx L/a . \quad (1)$$

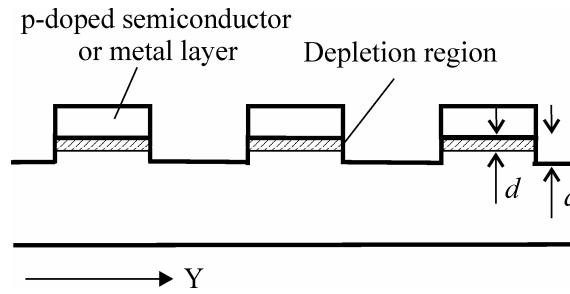
where  $a=0$  is the ridge height and  $L$  is the RQW layer thickness (Fig. 1). Density of QSD forbidden quantum states is

$$\rho_{\text{FOR}}(E) = \rho_0(E) - \rho_0(E)/G = \rho_0(E)(1 - G^{-1}). \quad (2)$$

To determine the number of rejected electrons  $n$ , (2) should be integrated over electron confinement energy range

$$n = \int_{\text{CON}} dE \rho_{\text{FOR}}(E) = (1 - G^{-1}) \int_{\text{CON}} dE \rho_0(E) = (1 - G^{-1}) n_{\text{CON}} . \quad (3)$$

Here,  $n_{\text{CON}} = \int_{\text{CON}} dE \rho_0(E)$  is the number of quantum states (per unit volume) within electron confinement energy range (which depends on RQW and substrate band structures). RQW retains quantum properties at  $G$  times more widths with respect to the conventional quantum well. Previously, QSD was studied experimentally [3] and theoretically [4] in ridged metal films.



**Fig. 2.** RQW with series of periodic junctions grown at the top of the ridges.

Thermoelectric materials are characterized in terms of dimensionless figure of merit  $ZT$  [5]. Here,  $T$  is the temperature and  $Z$  is given by  $Z = \sigma S^2 / (\kappa_e + \kappa_l)$ , where  $S$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  is electrical conductivity,  $\kappa_e$  is electron gas thermal conductivity, and  $\kappa_l$  is lattice thermal conductivity. The difficulty in increasing  $ZT$  is that materials having high  $S$  usually have low  $\sigma$ . When  $\sigma$  is increased, it leads to an increase in  $\kappa_e$ , following Wiedemann–Franz law, and  $ZT$  does not improve much. Another approach is to eliminate the lattice thermal conductivity by introducing vacuum nanogap between the hot and cold electrodes [6–8] and using electron tunnelling. Cooling in such designs was observed in [9] and theoretically studied in [10,11]. However, vacuum nanogap devices appear extremely difficult to fabricate. In this work, we present a solution that allows large enhancement of  $S$  without changes in  $\sigma$ ,  $\kappa_e$  and  $\kappa_l$ . It is based on RQW having series of  $p^+ - n^+$  or metal– $n^+$  junctions on the top of the ridges RQW (Fig. 2). Depletion region width  $d(T)$  depends rather strongly on temperature. The ridge effective height  $a_{\text{eff}}(T) = a - d(T)$  and consequently the geometry factor of RQW becomes temperature-dependent,  $G = G(T)$ . All parameters of RQW including  $\mu$  become stronger functions of  $T$  than it will be in an RQW without the junctions. Seebeck coefficient and thermoelectric figure of merit increase.

The objective of this work is to calculate  $ZT$  of RQW with series of  $p^+ - n^+$  and metal– $n^+$  junctions and compare it with  $Z_0 T$  of reference RQW (RRQW), in which  $G \neq G(T)$ , and bulk material. Analysis was made using the Boltzmann transport equations. First, we calculate  $\nabla \mu$  for the system of RQW and junctions and express it as

$$\nabla \mu = \nabla \mu_0 + \nabla \mu_j . \quad (4)$$

Here,  $\nabla\mu_0$  is the chemical potential gradient in an RRQW and  $\nabla\mu_j$  is introduced by the junctions. Next, we insert  $\nabla\mu$  in Boltzmann transport equations and calculate  $S$  for the system of RQW and junctions, expressing it as  $S = S_0 + S_j$ , where  $S_0$  is Seebeck coefficient of RRWQ and  $S_j$  is introduced by the junctions. Finally, the reduced figure of merit  $ZT/Z_0T$  is calculated and  $\mu$  dependences are presented for such traditional thermoelectric materials as Si and Ge. Analysis was made within the parabolic bands approximation and the abrupt junction's approximation. Since only heavy QSD doping was considered, we neglected the holes contribution in this transport.

## 2. CHARGE AND HEAT TRANSPORT IN THE RWQ WITH JUNCTIONS

Cross-section of the system of RQW and periodic junction is shown in Fig. 2. We assume that there is a temperature gradient  $\nabla T$  in the  $Y$ -dimension. Consequently, depletion depth depends on the  $Y$ -coordinate, and geometry factor gradient  $\nabla G$  appears in the  $Y$ -direction. Presence of  $\nabla G$  and  $\nabla T$  modifies the electron distribution function and causes electron motion from the hot side to the cold side. This motion is compensated by thermoelectric voltage. Let us write Boltzmann transport equations [12] for the system of RQW and periodic series of junctions

$$J = \mathbf{L}^{11}(\mathcal{E} + \nabla\mu/e) - \mathbf{L}^{12} \nabla T$$

and

$$J^Q = \mathbf{L}^{21}(\mathcal{E} + \nabla\mu/e) - \mathbf{L}^{22} \nabla T. \quad (5)$$

Here,  $J$  is the electric current density,  $J^Q$  is the heat current density,  $\mathbf{L}^{ij}$  are coefficients,  $\mathcal{E}$  is the electric field, and  $e$  is the electron charge. Within the parabolic bands approximation,  $\mathbf{L}^{ij}$  are the functions of integrals of type

$$\Omega^{(\alpha)}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE (-\partial f_0/\partial E) \rho(E) \tau(E) v_y^2 (E - \mu)^\alpha, \quad (6)$$

where  $f_0$  is the electron distribution function,  $\tau(E)$  is the electron lifetime,  $v_y$  is the electron velocity in the  $Y$ -direction, and  $\alpha = 0, 1, 2$  [13]. Let us find how QSD affects  $\Omega^{(\alpha)}(E)$ . The QSD does not change dispersion relation and consequently  $v_y$ . It reduces density of states (3D density)  $G$  times, i.e.  $\rho(E) = \rho_0(E)/G$  and increases the transport lifetime  $G$  times [2], i.e.,  $\tau(E) = G\tau_0(E)$  (the latter follows from Fermi's golden rule). Here,  $\rho_0(E)$  and  $\tau_0(E)$  are the density of states and carrier lifetime, respectively, in the case  $a=0$ . Consequently, product  $\rho(E)\tau(E)v_y^2$  in the RQW is the same as in the conventional quantum well of the same width (3D case) and in the bulk material. This product does not depend on  $G$  and consequently it becomes independent of depletion depth. The QSD changes the distribution function  $f_0$ , since it increases  $\mu$ . The QSD influences integrals  $\Omega^{(\alpha)}(E)$  by changing  $\mu$  alone. Therefore, integrals are the same as in the bulk material having the corresponding chemical potential

$$\mathbf{L}^{ij} = \mathbf{L}_0^{ij}. \quad (7)$$

where  $\mathbf{L}_0^{ij}$  are the coefficients of bulk material having the value of  $\mu$  obtained by the conventional doping (for instance).

Further, we have to find  $\mu$  for the system of RQW and junctions and insert it in (5) together with (7). Chemical potential of degenerated semiconductor ( $-2 < \mu^* < 2$  where  $\mu^* = \mu/k_B T$ ) can

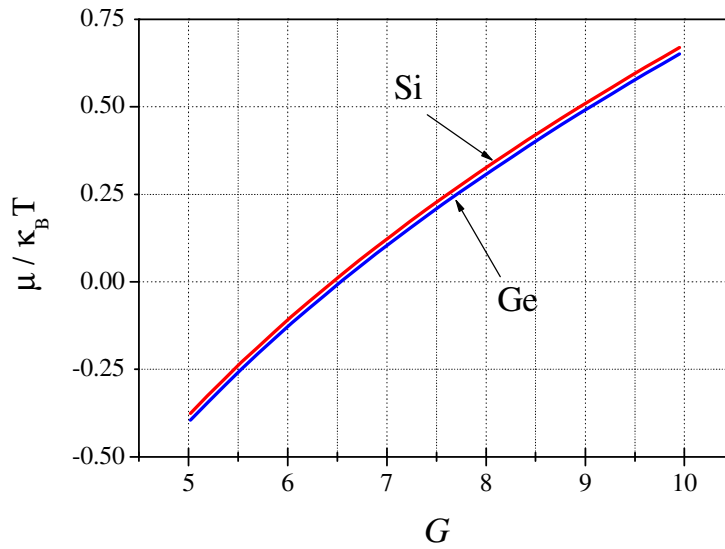
be written as (note that frequently Fermi energy is used instead of chemical potential in semiconductor literature)

$$\mu = k_B T \left[ \ln(n/N_C) + 2^{-3/2} (n/N_C) \right]. \quad (8)$$

where  $n$  is the electron concentration and  $N_C$  is the effective conduction band density of states [14]. In the case of heavy QSD doping ( $n \gg n_i$ , where  $n_i$  is intrinsic concentration), we can use (3) for  $n$ . Density of states reduces  $G$  times in RQW, i.e.  $N_C = N_{CB}/G$ , where  $N_{CB}$  is the CB effective density of states for bulk semiconductor. Inserting this and (3) in (8), we get

$$\mu = k_B T \left\langle \ln \left[ n_{\text{con}} (G-1) / N_{CB} \right] + 2^{-3/2} \left[ n_{\text{con}} (G-1) / N_{CB} \right] \right\rangle. \quad (9)$$

Fig. 3 shows the reduced chemical potential dependence on geometry factor in RQW, plotted according to (9), for Si and Ge materials for different  $n_{\text{CON}}$ . The reason for choosing  $n_{\text{CON}}$  values will be discussed in Section 4.



**Fig. 3.** Chemical potential dependence on geometry factor in RQW for Si at  $n_{\text{CON}} = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (upper line) and Ge at  $n_{\text{CON}} = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (lower line).

Further, we rewrite (9) as

$$\mu = \mu_0 + k_B T \left\langle \ln \left[ (G-1) / (G_0-1) \right] + 2^{-3/2} (G-G_0) n_{\text{con}} / N_{CB} \right\rangle \quad (10)$$

where  $G_0$  is constant. Introduction of  $\mu_0 \equiv \mu(G_0)$  defines reference material as  $n^+$ -type semiconductor with electron concentration of  $N_D = n_{\text{CON}}(G-1)$  or RRQW having constant geometry factor  $(\partial G / \partial T) = 0$  and  $G = G_0$ . Next, we calculate the gradient of (10) taking into account that  $N_{CB} \propto T^{3/2}$ . The result is

$$\nabla \mu = \nabla \mu_0 + \theta \nabla T, \quad (11)$$

where

$$\theta \equiv k_B \left[ \ln \frac{G-1}{G_0-1} - \frac{1}{2} \xi (G-G_0) + T \left( \frac{1}{G-1} + \xi \right) \frac{\partial G}{\partial T} \right] \quad (12)$$

and  $\xi \equiv 2^{-3/2} n_{\text{con}} / N_{\text{CB}}$ . Inserting (11) and (7) in Boltzmann equations, we find charge and heat currents in the system of RQW + J:

$$J = \mathbf{L}_0^{11} (\mathcal{E} + \nabla \mu_0 / e) - (\mathbf{L}_0^{12} - \mathbf{L}_0^{11} \theta / e) \nabla T \quad (13a)$$

and

$$J^Q = \mathbf{L}_0^{21} (\mathcal{E} + \nabla \mu_0 / e) - (\mathbf{L}_0^{22} - \mathbf{L}_0^{21} \theta / e) \nabla T. \quad (13b)$$

Further, Seebeck coefficient, electrical conductivity, and electron gas heat conductivity can be found from (13a) and (13b) in a conventional way.

$$S = \left( \mathbf{L}_0^{12} - \mathbf{L}_0^{11} \theta / e \right) / \mathbf{L}_0^{11} = S_0 - (\theta / e), \quad (14)$$

$$\kappa_e = \mathbf{L}_0^{22} - \mathbf{L}_0^{21} (\theta / e) - \left( \mathbf{L}_0^{12} - \mathbf{L}_0^{11} \theta / e \right) \mathbf{L}_0^{21} / \mathbf{L}_0^{11} = \kappa_{e0}, \quad (15)$$

$$\sigma = \mathbf{L}_0^{11} = \sigma_0. \quad (16)$$

Electrical and thermal conductivity in the system of RQW and junctions remain unaffected (with respect to RRQW or bulk material having the same  $\mu$  value) by a series of junctions, and  $S$  change according to (14). To calculate  $\theta$  and then  $S$ , we have to find  $\partial G / \partial T$  first (12).

### 3. GEOMETRY FACTOR TEMPERATURE DEPENDENCE IN RQW WITH $p^+ - n^+$ AND METAL- $n^+$ JUNCTIONS

Depletion region reduces the effective height of the ridge from  $a$  to

$$a_{\text{eff}}(T) = a - d(T). \quad (17)$$

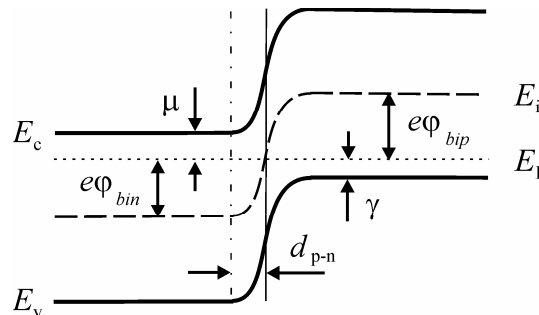
Here,  $d(T)$  is the depletion region depth. Differentiating (17), inserting (1), and taking into account that  $G = G(T)$ , we find

$$\left( \partial G / \partial T \right) = (dG / dT) = (G / a_{\text{eff}}) [d d(T) / dT]. \quad (18)$$

Let us find  $\partial G / \partial T$  in RQW with series of  $p^+ - n^+$  junctions first (Fig. 4). Within the abrupt junction approximation,  $d(T)$  has the following form [15]:

$$d_{p-n}(T) = \left[ \frac{2\epsilon_S}{e} \frac{N_A}{N_D(N_A + N_D)} \left( \varphi_{\text{bi}} - \frac{2k_B T}{e} \right) \right]^{1/2}. \quad (19)$$

Here,  $\epsilon_S$  is the dielectric permmissibility of the material,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $\varphi_{\text{bi}} = \varphi_{\text{bin}} + \varphi_{\text{bip}}$  is the built-in potential,  $N_A$  is the acceptor concentration in p-type layer, and  $N_D$  is the QSD doping concentration.



**Fig. 4.** Energy diagram of  $p^+ - n^+$  junction at the top of the ridge. Ridge (left) is QSD-n doped and additional layer (right) is acceptor doped.

The built-in potential is (Fig. 4)

$$\varphi_{bi} = \varphi_{bin} + \varphi_{bip} = (E_g + \mu + \gamma)/e, \quad (20)$$

where  $E_g = E_C - E_V$  and  $\gamma$  is the chemical potential of p<sup>+</sup>-type layer. For the case shown in Fig. 4, both  $\mu$  and  $\gamma$  are negative as  $\mu$  is measured from the RQW conduction band bottom and  $\gamma$  is measured from the p<sup>+</sup>-type layer valence band top. Parameter  $\gamma$  is determined using the formula similar to (8) for p<sup>+</sup>-type semiconductor. Inserting (20) in (19) and introducing  $\nu \equiv n_{con} / N_A$ , we write

$$d_{p-n}(T) = \left\langle \frac{2\epsilon_S}{e^2 n_{con}} \frac{(E_g + \mu + \gamma - 2k_B T)}{(1 - G^{-1})[1 + \nu(1 - G^{-1})]} \right\rangle^{1/2}. \quad (21)$$

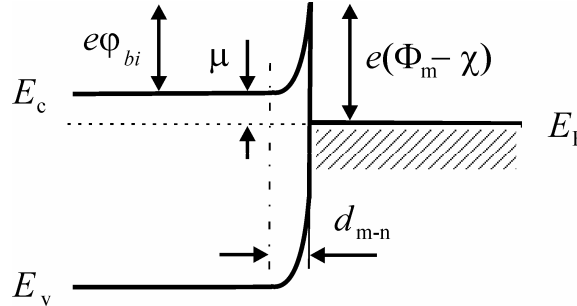
Differentiating (21) and inserting  $d\mu/dT$  found from (9) and  $d\gamma/dT$  found from formula analogical to (8), and further inserting result in (18) gives

$$(\partial G/\partial T)_{p-n} = E_{p-n}^{-1} [(\mu/T) + (\gamma/T) - 5k_B - (3/2)k_B \xi(G-1) - (3/2)k_B \delta], \quad (22)$$

where  $\delta = 2^{-3/2}(N_A/N_V)$ ,  $N_V$  is the valence band effective density of states in p<sup>+</sup>-type layer, and  $E_{p-n}$  is the characteristic energy of the system of RQW and p<sup>+</sup>-n<sup>+</sup> junctions and equals to

$$E_{p-n} = (E_g + \mu + \gamma - 2k_B T) \left[ \frac{2\beta}{G} + \frac{G^{-1}}{(G-1)} + \frac{\nu G^{-1}}{G^{-1} + \nu(G-1)} \right] - k_B T \left( \frac{G}{G-1} + \xi \right), \quad (23)$$

where  $\beta = a_{eff}/d$ .



**Fig. 5.** Energy diagram of metal-n<sup>+</sup> junction at the top of the ridge. Ridge (left) is QSD-n doped.

In the case of metal-n<sup>+</sup>, Schottky junction will be formed at the top of the ridges (Fig. 5). Within abrupt junction approximation, the metal-n<sup>+</sup> junction depletion layer depth is [15]

$$d_{m-n}(T) = \left[ \frac{2\epsilon_S}{e} \frac{1}{N_D} \left( \varphi_{bi} - \frac{k_B T}{e} \right) \right]^{1/2}. \quad (24)$$

Here,  $\varphi_{bi} = \Phi_m - \chi + \mu/e$  where  $\Phi_m$  is the metal work function and  $e\chi$  is the semiconductor electron affinity measured from the bottom of conduction band. Repeating the above-described steps for metal-n<sup>+</sup> junction, we found

$$(\partial G/\partial T)_{m-n} = E_{m-n}^{-1} [(\mu/T) - (5/2)k_B - (3/2)k_B \xi(G-1)]. \quad (25)$$

Here,

$$E_{m-n} = (e\Phi_m - e\chi + \mu - k_B T) \left[ \frac{2\beta}{G} + \frac{G^{-1}}{(G-1)} \right] - k_B T \left( \frac{G}{G-1} + \xi \right). \quad (26)$$

Investigation of (22) and (25) shows that both  $(\partial G/\partial T)_{p-n}$  and  $(\partial G/\partial T)_{m-n}$  strongly depend on  $G$ , and this can be used to increase Seebeck coefficient considerably. However,  $(\partial G/\partial T)_{p-n}$  diverges and changes the sign for the value of  $G$  for which  $E_{p-n} = 0$  (the same happens in the case of metal- $n^+$  junction). Care should be taken to keep  $G$  far enough from the divergence point and avoid the change of  $(\partial G/\partial T)_{p-n}$  sign ( $S$  will also change its sign). At the same time,  $G$  should be chosen so that  $-(\partial G/\partial T)_{p-n}$  is positive and high enough to obtain large enhancement in  $S$  value. Additionally,  $\gamma$  (acceptor doping of p-type layer) can be varied to attain the desired  $(\partial G/\partial T)_{p-n}$  value. In the case of metal- $n^+$  junction,  $\Phi_m$  can be varied instead of  $\gamma$ .

Equations (22) and (25) are obtained on the basis of (1) describing dependence of  $G$  on the dimensions. However, (1) is valid only for a range of geometry factors  $5 < G < 10$  and for  $a \ll w$ . Let us try to find  $G$  for the arbitrary geometry. This requires solving of the time-independent Schrödinger equation in the ridged geometry [4]. Unfortunately, there is no analytical solution in the ridged well (solution contains infinite sums). However, there are fairly accurate numerical methods. Mathematically, there is no difference between QSD and the electromagnetic mode of depression, and Helmholtz equation and the same boundary conditions are used in both the cases. Helmholtz spectrum calculation can be found in the literature related to Casimir effect. Casimir energy exhibits strong dependence on the photon spectrum and consequently on the geometry of the vacuum gap [16]. A number of geometries, including double-side ridged geometry [17] and double-side corrugated geometry [18], were investigated. New, optical approach for arbitrary geometry was also developed [19]. Unfortunately, none of the above-described methods allows simple analytical solution like (1). Consequently, we have to accept the limit  $5 < G < 10$  for further analysis. However, the above-listed numerical methods allow one to go well beyond those limits.

#### 4. SEEBEK COEFFICIENT OF RQW WITH $p^+ - n^+$ AND METAL- $n^+$ JUNCTIONS

It is reasonable to calculate Seebeck coefficient of RQW with junctions relative to RRQW, in which geometry factor is constant  $(\partial G/\partial T) = 0$ . This will allow comparison of dimensionless figure of merit  $ZT$  with  $Z_0 T$ , using similarity of electric (16) and heat conductivities (15). In (10–12)  $G_0$  is arbitrary. To simplify the comparison, we choose  $G_0$  so that RWQ with junctions and reference RRQW have the same  $\mu$  value. Equation of chemical potentials leads to  $G_0 = G$  (9). Inserting this in (12) and further inserting the obtained result in (14), we obtain for Seebeck coefficient of RQW with junctions

$$S_{p-n, m-n} = S_0 - \frac{k_B T}{e} \left( \frac{1}{G-1} + \xi \right) \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p-n, m-n}. \quad (27)$$

Here,  $S_{p-n}$  and  $S_{m-n}$  are the Seebeck coefficients of RQW with  $p^+ - n^+$  and metal- $n^+$  junctions, respectively. 3D Seebeck coefficient of reference RRQW do not differ from Seebeck coefficient of the bulk material, and within the parabolic bands approximation it is equal to [20]

$$S_0 = \frac{k_B}{e} \left[ \frac{r + 5/2}{r + 3/2} \frac{F_{r+3/2}(\mu^*)}{F_{r+1/2}(\mu^*)} - \mu^* \right]. \quad (28)$$

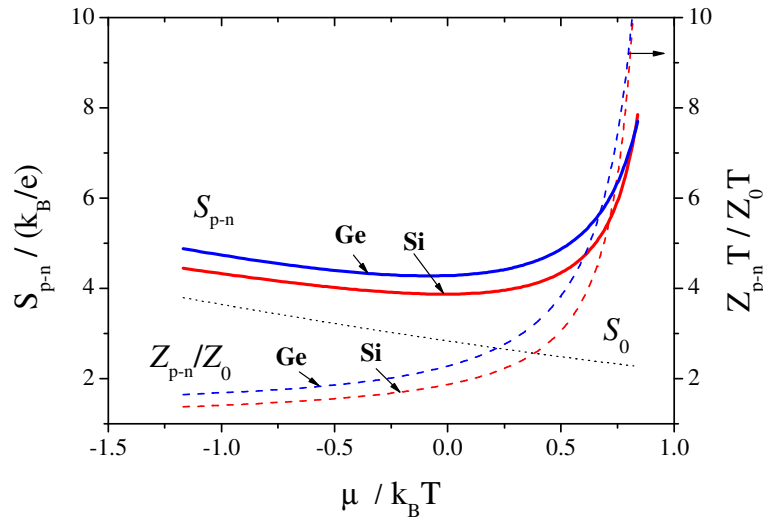


Here,  $r$  refers to scattering parameter and it is assumed that electron lifetime  $\tau(E) \propto E^r$ ,  $\mu^* = \mu/k_B T$  is the reduced chemical potential, and  $F(\mu^*)$  are Fermi integrals. In the case of no impurities (QSD doping) and low energies, acoustic phonons are responsible for electron scattering and  $r = 0$ . It should be noted here that RQW has  $G$  times more width [2] with respect to the conventional quantum well. As 3D  $\rho(E)$  in wide quantum wells tends to  $\rho(E)$  of the bulk material of the same width, using (28) for RRQW is a good approximation. However, in the case of thin layers oscillatory behaviour of transport coefficients should be considered [21].

To find the ratio  $Z/Z_0$ , we use relations (15) and (16) and obvious relation between lattice thermal conductivities  $\kappa_l = \kappa_{l0}$ , all together leading to

$$Z_{p-n, m-n} / Z_0 = (S_{p-n, m-n} / S_0)^2. \quad (29)$$

Fig. 6 shows the dependence  $S_0(\mu)$  according to (28). The  $S_{p-n}(\mu)$  in the same figure is determined by first, calculating  $S_{p-n}(G)$  by inserting (22) in (27), and then (9) was used to convert  $X$ -axis so that  $S_{p-n}(\mu)$  was obtained from  $S_{p-n}(G)$ . The ratio  $Z_{p-n}(\mu)/Z_0(\mu)$  in the same figure is calculated according to (29). We present  $\mu$  dependences as they allow the understanding of possible  $\mu$  ranges, within which real devices can operate without changing sign of  $(\partial G/\partial T)_{p-n}$  (22) and (23) and consequently  $S_{p-n}$  sign.



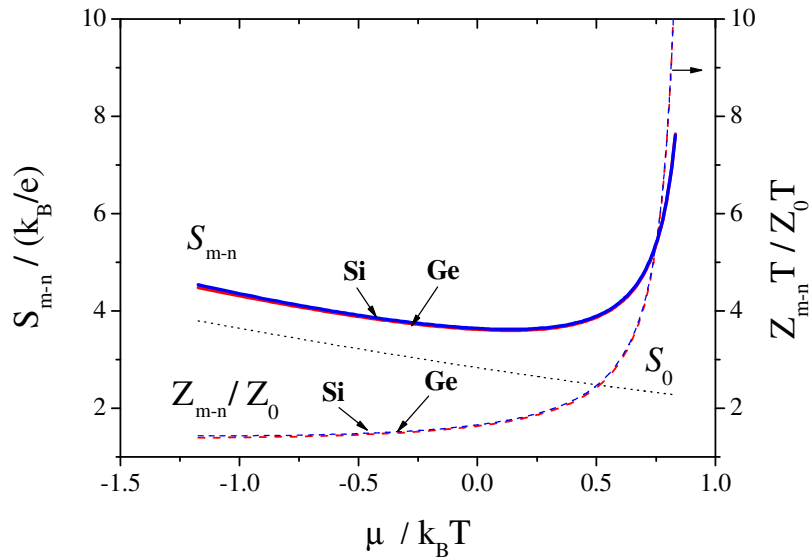
**Fig. 6.**  $S_{p-n}(\mu)$  – solid lines,  $S_0(\mu)$  – dotted line and  $Z_{p-n}(\mu)/Z_0(\mu)$  – dashed lines (belong to right Y-axis). Dependences  $S_{p-n}(\mu)$  and  $Z_{p-n}(\mu)/Z_0(\mu)$  are calculated for Si and Ge materials.

Traditional thermoelectric materials Si and Ge are chosen as examples. Dependences are plotted for the following parameters: (1) material Si,  $n_{\text{CON}} = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $a = 20 \text{ nm}$ ,  $\gamma = 3.3$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ; (2) material Ge,  $n_{\text{CON}} = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $a = 35 \text{ nm}$ ,  $\gamma = -1$ ,  $\beta = 0.25$ ,  $T = 300 \text{ K}$ . For both Si and Ge, we choose  $n_{\text{CON}}$  so that, for value  $G = 10$ ,  $\mu$  was close to the optimum value  $\mu_{\text{OPT}}/k_B T = r + 1/2$  [19]. Figs. 3 and 5 allow finding of  $S_{p-n}(G)$  and  $Z_{p-n}(G)/Z_0(G)$  dependences as well. For this,  $\mu$  should be determined from the desired point in Fig. 5 and next  $G$  can be found using Fig. 3. Next,  $L$  can be found by first determining  $d$  from  $n_{\text{CON}}$  and  $G$  values using (21) and next, determining  $a_{\text{eff}}$  from (17) and inserting it in (1) instead of  $a$ . For the above parameter values and  $G = 10$ , we got  $L = 18 \text{ nm}$  for Si and  $L = 75 \text{ nm}$  for Ge. It

should be noted here that RQW exhibits quantum properties at  $G$  times more widths with respect to the conventional quantum well [2].

Fig. 6 shows large enhancement of figure of merit in  $p^+-n^+$  junction RQW both for Si and Ge materials. The dependences are quite identical for materials having rather different band gaps (1.12 eV for Si and 0.66 eV for Ge [22]). This shows that despite  $E_g$  entering expressions for depletion depth (21) and  $(\partial G/\partial T)_{p-n}$  (22), almost similar  $S_{p-n}(\mu)$  and  $Z_{p-n}(\mu)/Z_0(\mu)$  dependences can be obtained by matching such parameters as  $\beta$  and  $\gamma$ .

Fig. 7 shows dependences in the case of metal- $n^+$  junctions. The  $S_{m-n}(\mu)$  was determined by first calculating  $S_{m-n}(G)$  by inserting (25) in (27) and then using (9) for  $X$ -axis to convert  $S_{m-n}(G)$  to  $S_{m-n}(\mu)$ . Both  $S_{m-n}(\mu)$  and  $Z_{m-n}(\mu)/Z_0(\mu)$  dependences are similar for Si and Ge. Two curves are not distinguishable on the given scale. Two curves are not distinguishable on the given scale.



**Fig. 7.**  $S_{m-n}(\mu)$  – solid lines,  $S_0(\mu)$  – dotted line, and  $Z_{m-n}(\mu)/Z_0(\mu)$  – dashed lines.

Curves are plotted for the following parameters: (1) material Si,  $n_{CON} = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $a = 15 \text{ nm}$ ,  $\beta = 0.55$ ,  $(\Phi_m - \chi) = 11.3 k_B T/e$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ; (2) material Ge,  $n_{CON} = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $a = 28 \text{ nm}$ ,  $\beta = 0.4$ ,  $(\Phi_m - \chi) = 15 k_B T/e$ ,  $T = 300 \text{ K}$ . RQW width  $L$  determined in the above-described way are  $L = 60$  for Si and  $85 \text{ nm}$  for Ge.

As the analysis shows, high thermoelectric figure of merit can be obtained in both  $p^+-n^+$  junction and metal- $n^+$  junction cases. Metal- $n^+$  junction RQW seems to be simple in fabrication when compared with  $p^+-n^+$  junction RQW, since metal film deposition is more straightforward than epitaxial growth of the semiconductor layer. However,  $p^+-n^+$  junction allows more precise regulation of  $(\partial G/\partial T)$ , as it can be done by matching the acceptor concentration ( $\gamma$  value), which is less complex than finding metal with required work function ( $\Phi_m$  value in the case of metal- $n^+$  junction).

## 5. CONCLUSIONS

Thermoelectric transport coefficients were investigated in the system of ridged quantum wells and periodic series of  $p^+-n^+$  and metal- $n^+$  junctions at the top of the ridges. Analysis was made on the basis of Boltzmann transport equations. It was shown that the Seebeck coefficient increases considerably. At the same time, electrical and thermal conductivities remain unaffected by the series of junctions. This allows large enhancement of thermoelectric figure of merit. Dependence of Seebeck coefficient on geometry factor  $G$  and junction parameters was investigated and the analytical expression was obtained. Seebeck coefficient changes sign for some value of  $G$ . Dependences of  $S$  and  $ZT$  on chemical potential were presented for both  $p^+-n^+$  and metal- $n^+$  junction RQW (separately for Si and Ge materials). Calculations show one order of magnitude increase in thermoelectric figure of merit with respect to the bulk material.

## ACKNOWLEDGMENT

The author thanks the Physics Department of New York University, where part of this work was done, for their hospitality.

## REFERENCES

1. M.S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, T. Koga, S.B. Cronin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus. In: Semimetals and Semiconductors – Recent Trends in Thermoelectric Materials (Ed. T.M. Tritt). Burlington: Academic Press, Research I – **69** (2001).
2. A. Tavkhelidze, V. Svanidze. *Int. J. Nano Sci.*, **7**, 333 (2008).
3. A. Tavkhelidze, A. Bibilashvili, L. Jangidze, A. Shimkunas, P. Mauger, G.F. Rempfer, L. Almaraz, T. Dixon, M.E. Kordesch. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **24**, 1413 (2006).
4. A. Tavkhelidze, V. Svanidze, I. Noselidze. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **25**, 1270 (2007).
5. H.J. Goldsmid. *Thermoelectric Refrigeration*. New York: Plenum Press (1964).
6. G. Despesse, T. Jager. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5026 (2004).
7. G. Wachutka, Y. Gerstenmaier. In: Proc. Int. Conf. Mixed Design (MIXDES), 48 (2006).
8. H.J. Goldsmid. In: Thermoelectrics – Proc. 22nd Int. Conf. ICT, 433 (2003).
9. Y. Hishinuma, T.H. Geballe, B.Y. Mozyhes. *J. Appl. Phys.*, **94**, 4690 (2003).
10. T. Zeng. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 153104 (2006).
11. A. Tavkhelidze, V. Svanidze, L. Tsakadze. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **26**, 5 (2008).
12. N.E. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid State Physics*. New York: Saunders College Publishing (1976).
13. J.D. Mahan, J.O. Sofo. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **93**, 7436 (1996).
14. W.B. Joyce, R.W. Dixon. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 354 (1977).
15. S.M. Sze. K.K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. New Jersey: Wiley Inter Science (2007).
16. T. Emig, A. Hanke, R. Golestanian, M. Kardar. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 260402 (2001).
17. R. Butcher, T. Emig. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 133901 (2005).
18. R.B. Rodrigues, P.A. Maia Neto, A.L. Brecht, S. Reynaud. *Euro Phys. Lett.*, **76**, 822 (2006).
19. A. Scardicchio, R.L. Jaffe. *Nucl. Phys. B*, **704**, 552 (2005).
20. C.M. Bhandari, D.M. Rowe. In: *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Ed. D.M. Rowe). CRC Press, 43 (1995).
21. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.A. Us, M.D. Dresselhaus, S.B. Cronin. *Nanotechnology*, **13**, 1 (2002).
22. Ioffe Physical-Technical Institute <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>.

## OBSERVATION OF NEW QUANTUM INTERFERENCE EFFECT IN SOLIDS

A. Tavkhelidze<sup>1</sup>, A. Bibilashvili<sup>1</sup>, L. Jangidze<sup>1</sup>, A. Shimkunas<sup>2</sup>, Ph. Mauger<sup>2</sup>,  
G.F. Rempfer<sup>3</sup>, L. Almaraz<sup>3</sup>, T. Dixon<sup>3</sup>, M.E. Kordesch<sup>4</sup>, N. Katan<sup>5</sup>, H. Walitzki<sup>5</sup>

<sup>1</sup> I. Javakhishvili Tbilisi State University  
avtotav@geo.net.ge

<sup>2</sup> Nanostructures, Inc., Santa Clara, CA

<sup>3</sup> Portland State University

<sup>4</sup> Ohio University

<sup>5</sup> Avto Metals plc, London, England

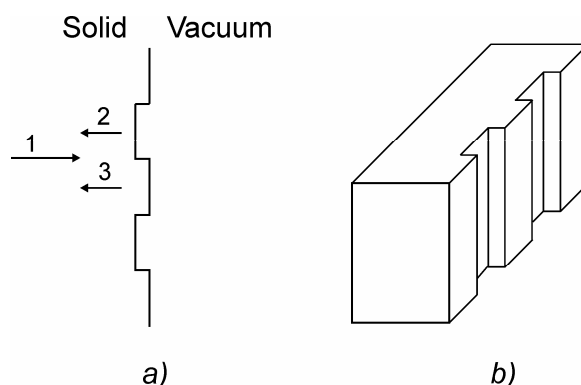
Accepted December 28, 2009

### 1. INTRODUCTION

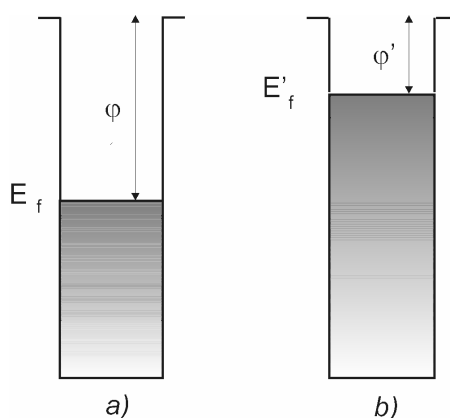
The wave properties of electrons inside a solid are well known and understood. There are some nanoelectronic devices, such as resonant tunneling diodes and transistors, super lattices, quantum wells and others that are based on the wave properties of the electron [1]. Under certain conditions an electron in a solid can be regarded as a planar wave. The main requirement that should be satisfied is that at least one dimension of the solid should be equal to or less than the mean free path of the electron inside the solid. In this case, the electron can move without scattering and could be regarded as de Broglie wave. It is difficult to satisfy this requirement because the electron mean free path in most solids is in the range of (1 – 10) nm at room temperature. Transport properties of solids (current and heat transport) are defined by electrons, having energies close to the Fermi level, and the mean free path is given for those electrons. Other free electrons inside solids, for example electrons having energies below Fermi level in metals, do not participate in current and heat transport, because it is quantum mechanically forbidden for them to exchange energy with the environment (all quantum energy levels nearby are occupied), and hence the mean free path of such electrons is formally infinite. Such electrons will remain ballistic inside relatively large structures [2]. In this work we use wave properties of such electrons to change electronic structure of solid in the way, that work function of solid could be reduced and regulated precisely. Such materials will find many applications in devices based on electron emission, electron tunneling [3] and in semiconductor industry.

Assume a solid with the surface geometry, as shown in Fig. 1a, in which periodic indents are introduced in the flat surface of the solid. Let us consider an electron traveling towards the border of the solid as planar wave 1. Wave 1 will reflect back from the border of the solid because the electron does not have enough energy to leave the solid. Because of the geometry of the surface there will be two reflected waves. One will reflect from the top of the indent (wave 3) and other will reflect from the bottom of the indent (wave 2). If the indent depth is one quarter of the de Broglie wavelength of the electron, waves 2 and 3 will interfere destructively and there will be no reflected wave. As a result, an electron of certain energy cannot reflect back from the surface because of its wave nature. On the other hand, the electron cannot leave the solid and enter the vacuum because it does not have enough energy to overcome the potential barrier. For obvious reasons, the electron cannot simply stop near the surface either [3]. From the quantum mechanical point of view, we can say that all possible final quantum states for that particular electron are forbidden. As all the final quantum states are forbidden, then the initial quantum state is also forbidden. As a result, the density of the quantum states inside the solid will be reduced. A 3D drawing of the solid is shown on Fig. 1b. If we regard the solid as potential energy box, there will be standing de Broglie waves

inside the solid. Each standing wave corresponds to the quantum state which could be occupied by the free electron. The number of standing waves inside such a 3D structure is lower than in the case in which there were no indents and all the walls of the solid were plain.



**Fig. 1.** a) de Broglie wave interference diagram;  
b) Geometry of modified potential energy box.



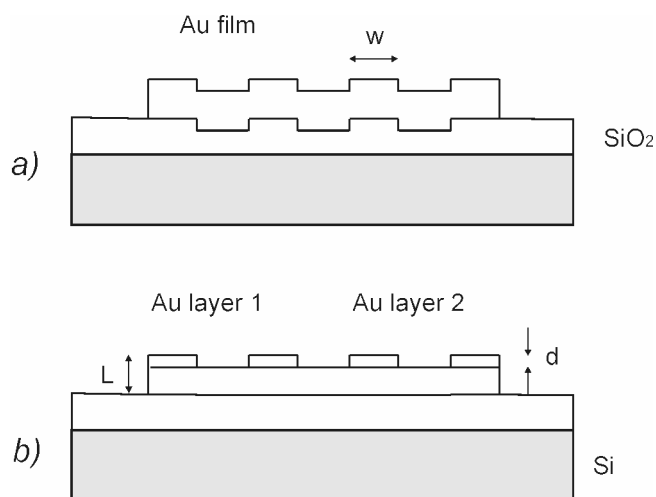
**Fig. 2.** Energy diagram of a) metal having plain walls;  
b) metal having periodic indents on one of the walls.

A theoretical analysis that starts with the Schrödinger equation and then calculates the density of the quantum states and diameter of the Fermi sphere in  $\vec{k}$ -space shows that the density of the quantum states is dramatically reduced when indents are introduced [4,5]. The calculation was made within the limit of the theory of free electron gas in the metal (later a similar method was used in [6]), and the result is shown on Fig. 2. The indents in the wall cause the density of quantum states to be reduced in whole energy region below the Fermi level (Fig. 2b). Once the number of quantum states is reduced, given that there is no reduction in the number of free electrons, electrons are forced to occupy higher energy levels. As a result we have an increase of the Fermi level and a corresponding reduction of the work function.

Some authors have named the effect as the Avto effect (note made by Avto Tavkhelidze).

In practice there are two limiting factors in achieving the Avto effect. First, the surface roughness should be less than the de Broglie wavelength of the electron, in order to avoid the scattering of de Broglie waves on the surface and reducing the effect. Secondly, it is ideal for the solid to be amorphous or single crystalline in order to allow electrons to remain ballistic while moving between the indented wall and the opposite wall. Polycrystalline structure of the material will destroy the effect because of scattering of the electrons on the grain boundaries.

It was the objective of this work to reduce the work function and correspondingly increase the emission from various solids, in the way of modifying geometry of the surface of the solid. Materials with reduced work function will find broad applications in devices working on the basis of electron emission and electron tunneling. Besides, such materials will be useful in semiconductor industry, particularly for the structures in which contact potential difference between two layers play important role.

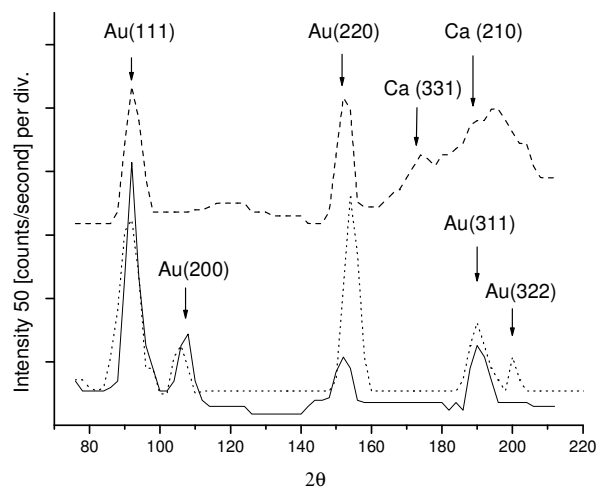


**Fig. 3.** Schematic cross-section of test samples made at TSU (a) and Nanostructures, Inc. (b). Adhesion layers between SiO<sub>2</sub> and Au film are omitted for simplicity.

## 2. SAMPLE PREPARATION AND EXPERIMENTAL RESULTS

At Tbilisi State University (TSU) thin gold films, having indents on both sides, were prepared to observe the Effect (Fig 3a). Gold was the material of choice because it does not form natural oxide on the surface and allows exposure of the films to the atmosphere. Au film was deposited on a Si / SiO<sub>2</sub> (dry thermal oxide) substrate, and, after a conventional cleaning procedure, a layer of photoresist S1813 of thickness 0.4  $\mu\text{m}$  was attached at 4000 rpm (photoresist was solved prior to attachment). Optical microscope MII-4 was used for thickness control. Periodic lines 0.8  $\mu\text{m}$  wide were created in the photoresist using UV photolithography, and the SiO<sub>2</sub> was etched using NH<sub>4</sub>F + HF + H<sub>2</sub>O, at a rate of 1 nm / sec to a depth of (10 – 50) nm. In the next step, the photoresist was removed using acetone followed by a conventional cleaning procedure. A further layer of photo resist was attached, and another photolithographic step was used to form large structures using a lift-off process. The substrate was then placed in deposition chamber, and after a vacuum 10<sup>-6</sup> torr was obtained, heated to 80 °C to remove water from the surface. The substrate was cooled to temperatures between –16 and –22 °C, and a thin film of (2 – 3) nm thickness, evaporated from a mixture of Au and Cr, was deposited on SiO<sub>2</sub> to form an adhesion layer (not shown on Fig. 3a for simplicity). Following deposition, the wafer was moved rapidly (maximum 5 s) to another location, where Au film of thickness of 60 nm was deposited using fast thermal evaporation of Au wire (99.999 % purity). The substrate was heated up to room temperature and the wafer was taken out of deposition chamber. The final step was a conventional lift off process to form large structures.

Measurements of the work function were made using Kelvin Probe (KP) method. All measurements were comparative to exclude absolute inaccuracies: the difference between KP reading on a flat region of the gold film was compared to the reading from the indented region of the film. The structure of the films was analyzed using X-ray diffraction (Fig. 4).



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns (Co source 1.78 Å): solid line – Au film deposited on cold substrate; dot line – Au film deposited on room temperature substrate; dash line – Au film containing Ca atoms.

For all samples measured, the indented regions showed a reduced work function (WF) compared to the flat regions. The magnitude of this reduction of WF depended on the structure of the gold film and the depth of the indents. Films having an amorphous structure show much higher reduction in WF than films having a polycrystalline structure. All polycrystalline films show a WF reduction less than 0.1 eV whilst for amorphous films the reduction of WF is in the range of (0.2 – 0.5) eV. Amorphous films were obtained using deposition of gold on cooled substrate (as described above), and polycrystalline ones were obtained by deposition of gold on room temperature substrate (Fig. 4). No other technological parameter except substrate temperature was different in the two deposition processes. The difference in WF was more pronounced for samples that were deposited in a cleaner environment (by plasma cleaning the deposition chamber prior to deposition), because for the cooled wafer the residual gas pressure and composition has considerable influence on the structure of the film. The difference in WF reduction up to 10 times, shows that structure of the film has principal importance for observation of Avto effect. This experimental result is in full agreement with theory.

One further unplanned experiment confirmed the importance of the structure of the film. When the Au film was fabricated in a deposition chamber previously used for Ca, it unexpectedly showed a reduction of WF of 0.06 instead of the expected 0.5 eV. Subsequent X-ray analysis (Fig. 4) revealed the presence of Ca atoms inside the Au film, and also the Au film was polycrystalline instead of amorphous. It was obvious that Ca contamination changed the film structure to polycrystalline, resulting in the Effect almost vanishing. After the deposition chamber was cleaned, new samples were fabricated which showed better amorphousness on X-ray analysis, and the WF difference increased to 0.2 eV. Fabrication of samples following further cleaning of the chamber, by dismantling followed by chemical and mechanical treatment to remove the thin layer of Ca completely from the parts of deposition chamber, yielded Au films showing a WF reduction of 0.4 eV and having amorphous structure by X-ray analysis.

It was observed that the strength of the effect depends on the depth of the indents. Samples having Au film thickness of 60 nm, and indent depth of 50, 20 and 10 nm show WF reduction of 0.16, 0.25 and 0.56 eV, respectively. This experimental result is in quantitative agreement with the prediction of the theory. In theory Fermi level increases as  $E_F^d = E_F^0 (L/d)^{2/3}$  where  $E_F^d$  is the Fermi energy of the indented film,  $E_F^0$  is the Fermi energy of plane film,  $L$  is the thickness of the

film and  $d$  is the depth of the indent (formula could be used for real sample description only for the case  $d > Ra$ , where  $Ra$  is surface roughness). Formula shows that the less  $d$  is (for  $L = const$ ) the more increase of Fermi level and consequently the reduction in WF (Fig. 2) should be, and the same thing is observed experimentally. Other possible explanations of the observed dependence could be the increase of the roughness of the indents in  $\text{SiO}_2$  films with increasing etching depth, or the increase of under photoresist etching with increasing indent depth. AFM measurements show that there is no increasing roughness with increasing indent depth, but there is some increase of under photoresist etching with increasing etching depth.

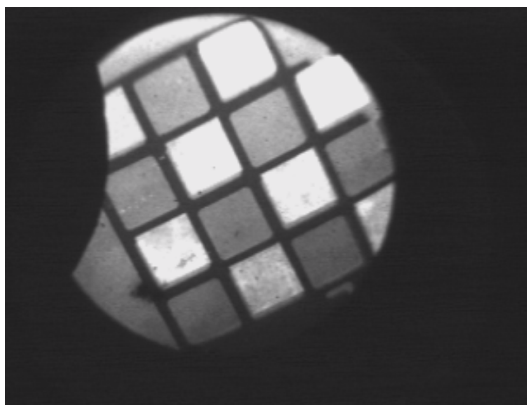
Reduction of WF of 0.2 eV was observed on indented area of  $\text{SiO}_2$ . The measurement was made on several samples and yielded almost identical results.

Test samples in Nanostructures, Inc. were prepared using conventional optical lithography and etching techniques to demonstrate the work function reduction of indented gold surfaces. The sample geometry was a little different from ones made in TSU. Indents (more precisely protrusions) in Au were made only on the surface of the film, while film base remained flat (Fig. 3b). First 50 nm Au film was deposited on plane Si /  $\text{SiO}_2$  substrate at room temperature (layer 1). Next photoresist was attached to the gold film and 0.8  $\mu\text{m}$  lines were opened. Afterwards (7 – 10) nm thick gold film was deposited at room temperature (layer 2). Finally lift off of second layer of gold was made to form periodic lines. AFM was used to verify the height, width, and period of the protrusions, and to evaluate the surface and edge roughness of the indented patterns.

WF reduction of 0.1 eV was observed in these samples. Low value of WF reduction could be explained by the fact that Au films were deposited on room temperature substrate. Another explanation is the difference in geometry. As mentioned above films had indents on one side only, unlike TSU films having indents on both sides.

Measurements made on one of the Nanostructures' sample provided more information for understanding the Avto effect. One of the samples was prepared so that it contained five areas each having different surface geometry. The first area was plain and the other four areas had various indent widths of 0.8, 0.6, 0.4, 0.2  $\mu\text{m}$ , but the same depth and length. Comparative measurements made between 1 – 2, 1 – 3, 1 – 4, 1 – 5 show that WF difference increases with reduction of indent width. Theory does not predict such dependence in the case of ideal structure of the film (i.e. single crystal or amorphous). But in reality the film will always contain crystals, and the electrons mean free path will be limited, even for electrons below the Fermi level.

In PSU images were collected using high-resolution photoelectron microscope [7]. Fig. 5. shows PEEM image of 16 squares of dimensions of  $20 \times 20 \mu\text{m}$  each. Some squares have indented surfaces and others have plain surfaces. Indented and plain areas are placed like chess desk. Intensity on the image is proportional to the electron emission. Indented areas appear brighter, corresponding to more electron emission and consequently to less WF.



**Fig. 5.** PEEM image of Avto effect. Rectangular areas placed like chess desk.

Bright squares correspond to indented areas exhibiting Avto effect and darker squares corresponding to flat gold film.



In Ohio University the PEEM images were collected using a Bauer–Telleps style LEEM / PEEM instrument [8]. The acceleration voltage was 15 kV, the illumination source an HBO 100 mercury short arc lamp incident on the sample surface at a glancing angle of 15 degrees from horizontal. The lamp spectrum was filtered using a 280 nm low pass filter, corresponding to a photon energy of 4.4 eV. The final image was projected onto a microchannelplate image intensifier and recorded with a video camera. Pictures captured in Ohio University also show that indented areas appear brighter corresponding to more electron emission.

### 3. CONCLUSIONS

New quantum interference effect in solids has been predicted theoretically and observed experimentally by several groups (TSU, PSU, Nanostructures Inc., Ohio University). Work function decrease was observed in such materials as Au and SiO<sub>2</sub>. Experimental results are in good qualitative agreement with predictions of the theory. In order to achieve quantitative agreement, structure of the solid should be made single crystal or close to ideally amorphous that has not been realized in experiments so far, and is the subject of future experiments. It is expected that magnitude of the effect will increase dramatically, with improving structure of the solid and reducing the width of indents. First could be realized by improving thin film deposition technology and reducing the contamination. Second could be achieved by moving to more advanced technologies such as e-beam and ion-beam lithography. Magnitude of the effect should be higher for solids with low value of Fermi energy and low value of work function. For example such a material as LaB<sub>6</sub> is expected to allow work functions less than 0.5 eV. In that case it will find application in thermionic and thermotunnel refrigerators and energy generators operating at room temperature.

### ACKNOWLEDGMENTS

We thank Rezo Guliaevi for X-ray diffraction analysis and Stuart Harbron for reading the text. The work is financed and supported by Borealis Technical Limited, assignee of corresponding patents (US 6,281,514; US 6,495,843; US 6,680,214; US 6,531,703; US 6,117,344) and all provisional and pending patent applications. All intellectual property has been licensed to Avto Metals plc, Cool Chips plc, or Power Chips plc.

### REFERENCES

1. T. Yao, J.-C. Woo. In: Physics and Applications of Semiconductor Quantum Structures, 387 (1998).
2. A. Sommerfeld, N. Frank. Rev. Mod. Phys., 3, 1 (1931).
3. A. Tavkhelidze. Method for Increasing of Tunneling Through Potential Barrier – US Patent 6,281,514 B1, Feb. (1998).
4. A. Tavkhelidze. In: Proc. 6th Int. Workshop “From Andreev Reflection to the International Space Station”. Björkliden (2002).
5. A. Tavkhelidze, S. Harbron. In: Influence of Surface Geometry on Metal Properties. WO 03 / 083177 (2003).
6. V.P. Kurbatsky, V.V. Pogosov. Vacuum, **74**, 185 (2004).
7. G.F. Rempfer, W.P. Skoczylas, O.H. Griffith. Ultramicroscopy, **36**, 196 (1991).
8. G.A. Mulhollan, K.D. Jamison, M.E. Kordesch. J. Vac. Sci. Technol. B, **20**, 2505 (2002).

## TO THE NON-THERMAL MECHANISM OF MELTING OF THIN LAYERS OF SEMICONDUCTORS

N.D. Dolidze<sup>1</sup>, Z.V. Jibuti<sup>2</sup>, B.E. Tsekvava<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Georgian Technical University  
nugo42@mail.ru

<sup>2</sup> I. Javakhishvili Tbilisi State University

**Accepted January 26, 2010**

With transition from micro- to nanostructures, it is especially actual carrying out of technological processes at low temperatures. Decrease of temperatures of annealing, necessary for updating physical properties of thin nanolayers of semiconductor materials, enables to avoid uncontrollable diffusion in a matrix. One of effective methods of updatings of properties of the semiconductor materials used in microelectronics is ionic implantation in a combination with pulse laser annealing (PLA). The same method is represented especially actual for technology of nanoelectronics. Post-implantation PLA provides activation of the introduced impurity and annealing accompanying radiating defects and, in case of high doses of implantation which causes amorphization of a semiconductor material, its further re-crystallization. Because of short duration (nanosecond and less) of laser influence, processes of annealing can be carried out only through melting of thin superficial layers of the semiconductor absorbing laser radiation (energy of more width of the forbidden band) [1]. Such process is accompanied by a high degree of generation of electron-hole pairs. For development of effective modes of annealing (spectral structure, duration, energy of a laser pulse) research of the nature and understanding of mechanisms of carrying out of these processes is necessary.

Despite of a great number of articles on laser annealing (LA), the mechanism of this process has not been uniquely established yet. The suggested mechanisms of LA can be divided conditionally into two groups: the thermal mechanism (it is considered that the energy of the laser pulse is transferred as heat to the lattice by the photo-excited carriers) and the non-thermal one taking into account the stimulating role of the high level of photo-ionization in the PLA process [1–3]. In both cases, melting is an intermediate stage of re-crystallization.

Today, the considerable number of the experimental works showing obviously non-thermal character of pulse laser annealing has been collected [4–18]. At the same time there is number of theoretical models of non-thermal laser annealing [19–21]. However, they do not explain all results of experimental works on LA. Namely:

- really observable concentration of the electron-hole pairs generated by light,  $n = (10^{16} - 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ , is significantly lower than the theoretically obtained value  $n = (10^{21} - 10^{22}) \text{ cm}^{-3}$ ;
- experiment has shown that critical concentration of the light-generated electron-hole pairs, necessary for fusion, depends only on a semiconductor material (for example, for GaAs  $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , while for Ge and Si  $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ).

We offer a model non-thermal mechanism of melting of the thin semiconductor layers, which explains results of the available experiments on PLA [22,23]. Our model for low-temperature PLA of semiconductors is based on concept of changes in quantum states of the valence electrons realizing chemical bonds. An electron-transition from the valence band (bonding state) to the conduction band (anti-bonding state) results in the creation of two anti-bonding particles – an electron in the conduction band and a hole in the valence band, and, hence, in the modification of the power and the type of bonding (isotropization of bonds). For example, in semiconductors with a

diamond structure (Ge, Si etc) and in A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> compounds (GaAs etc) the electron transition from the bonding *p*-state in the valence band (directed bonding) to the anti-bonding symmetric *s*-state in the conduction band. Within its bounds, it seems as completely natural the existence of some critical concentration  $n_{cr}$  such that if the concentration of the anti-bonding quasi-particles is  $n > n_{cr}$ , the initial state of the semiconductor can become unstable, depending on the conditions of the experiment – the power and the duration of PLA. And there will be a start of low-temperature melting, accelerated diffusion, re-crystallization of the amorphous layer, structural phase transition into a metal state and etc [11,14–18,20–23].  $n_{cr}$  is a value of the anti-bonding quasi-particles concentration, at which their local weakening actions are replaced by collective ones. The anti-bonding quasi-particle does not weaken bond locally, at any lattice point, but in the entire region of its delocalization, i.e. in the region with the linear dimension of the order of its de Broglie wavelength  $\lambda_D = h/p$  ( $h$  is the Planck constant,  $p$  is the pulse of the particle). Let introduce a sphere with the diameter  $\lambda_D$ , i.e. with volume  $V_D = \pi\lambda_D^3/6$ . If for the quasi-particles concentration  $n$  volume  $V_D$  contains more than one quasi-particle, then  $nV_D \geq 1$ . At such concentration in the entire volume of the crystal, the anti-bonding quasi-particles weaken the bonds between all the atoms. In this case the crystal can be considered as if it was a gigantic molecule with the weakened bonds between all its atoms.

However, in order to be occurred “melting by the electronic mechanism” the degree of weakening and isotropy of bonds should reach a certain critical value. Here we introduce our basic hypothesis reasoning from the experimental fact that melting is the result of weakening and isotropy of the bonds between all the atoms of the substance. We assume that the concentration of the anti-bonding quasi-particles is critical at which

$$n_{cr}V_D(T_m) = 1, \quad V_D(T_m) = \pi\lambda_D^3(T_m)/6. \quad (1)$$

It means that melting by the electronic mechanism occurs at such concentration of anti-bonding quasi-particles when in the spherical volume of the crystal of diameter equal to the de Broglie wavelength at the melting point  $T_m$ , there is at least one quasi-particle. It should be emphasized that  $\lambda_D(T_m)$  and  $V_D(T_m)$  are fixed, as formally designated length and volume which in any way have not been connected with the real temperature of a crystal at “melting by the electronic mechanism”. For a simple isotropic law of quasi-particle dispersion within the framework of classical non-degenerate statistics  $p = \sqrt{3mkT}$  ( $m$  is the quasi-particle effective mass of conductivity,  $T$  is the absolute temperature,  $k$  is the Boltzmann constant). Then, from equation (1), we obtain:

$$(n_{cr})_{c,v} = 9\sqrt{3}N_{c,v}/\pi(2\pi)^{3/2} \approx 0.3N_{c,v}, \quad (2)$$

$$(n_{cr})_{c,v} \approx 0.3N_{c,v} \approx 4.82 \cdot 10^{15} (m_{c,v}T_m)^{3/2} [\text{cm}^{-3}]. \quad (3)$$

Here  $N_{c,v}$  is the effective density of states in the conduction band (*c*) and in the valence band (*v*), respectively;  $m_c$  and  $m_v$  are the effective masses of conductivity of the electron and the hole in the units of a free electron mass, respectively. It should be noted that, generally, the effective density of states in bands  $N_{c,v}$  known from the semiconductor physics differs from above mentioned value (in the formula (3) there is given the effective mass of conductivity, not the effective mass of density of states in the bands). Coincidence takes place only for the scalar effective mass and the presence of only one extreme in bands. Therefore, while estimating  $n_{cr}$  it is necessary to take into account this circumstance.

At the simultaneous presence of both types of carriers, in the assumption of equality of their concentration (band–band transitions), for  $n_{cr}$  it is obtained

$$n_{cr} = \frac{(n_{cr})_c (n_{cr})_v}{(n_{cr})_c + (n_{cr})_v}. \quad (4)$$

Concerning formulas (1–4) it is necessary to make the following notes:

1. Above, at definition of de Broglie wavelength we used classical statistics. As it is known, the equilibrium concentration of electrons  $n_{0e}$  in the conduction band and holes  $n_{0p}$  in the valence band, in the case of validity of the classical non-degenerative statistics, are expressed by the following formulas

$$n_{0e} = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right), \quad n_{0p} = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right). \quad (5)$$

Here,  $E_c$  and  $E_v$  are the energies corresponding to the bottom of the conduction band and the top of the valence band, respectively;  $E_F$  is the Fermi level. If the concentrations of quasi-particles are  $n_e < N_c$  and  $n_p < N_v$  (which is fulfilled for critical concentrations (2)) according to (5), the Fermi level is in the band-gap, and the non-degenerate statistics is approximately applicable. It is interesting to note that for the product of critical concentrations we have

$$(n_{cr})_e (n_{cr})_p \approx 0.09 N_c N_v,$$

which can be formally presented as “the mass action law” for critical concentrations:

$$(n_{cr})_e (n_{cr})_p \approx N_c N_v \exp(-E_g / kT_m)$$

with a band-gap reduced to  $E_g \sim (2-3)kT_m$ .

2. In formulae (1–5) it is assumed, that in the volume  $V_D(T_m)$ , there is one quasi-particle. However, for crystals of a diamond and zinc blende types, with a tetrahedral base unit with four bonds, it is obviously reasonable to extend our hypothesis to presence of  $i=1-4$  particles in  $V_D(T_m)$ . As a result, in formulae (2) and (5), the additional factor  $i$  will appear:  $(n_{cr})_{c,v} \approx 0.3i N_{c,v}$ .

The values of  $m_c$ ,  $m_v$  and  $T_m$  are: for Ge – 0.17, 0.2 and 1210 K; for Si – 0.26, 0.37 and 1688 K; for GaAs – 0.067, 0.34 and 1511 K, respectively. By using these parameters and formulae (2–4), the calculated values  $(n_{cr})_{c,v}$  are (extreme values of  $n_{cr}$  correspond to  $i=1$  and 4): for Ge –  $(2.2 - 9.6) \cdot 10^{18}$ , for Si –  $(0.8 - 3.3) \cdot 10^{19}$  and for GaAs –  $(1.4 - 5.5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

From these values it is seen that for one anti-bonding quasi-particle there is “weakening” of  $10^3$  bonds. There are risen questions: What kind of mechanism is for such collective weakening of bonds? Why do electrons of the conduction band and holes of the valence band weaken bonds between atoms of a crystal?

Because of the big mathematical difficulties, it is hardly possible to construct a strict quantitative theory of these phenomena, proper to the multielectronic problem. We shall try to answer these questions qualitatively, on an example of covalent crystals, basing on the following two model conceptions:

1) As it is known, covalent bonds “are localized” between atoms of a crystal and are realized by paired electrons i.e. by electrons in one coordinate state with the opposite spins. We shall consider interaction of a band electron with any of these paired electrons. Number 1 designates a band electron, and numbers 2 and 3 designate bond electrons. A spin of the band electron will be parallel to a spin of one (let us suppose 2), and antiparallel to the other one (i.e. 3) from the paired electrons. Spin wave function of such system should be described by Young’s scheme, in which it should be antisymmetric in relation to the rearrangement of a spin of bond electrons 2 and 3 (a singlet state) and symmetric concerning rearrangement of spin variables of band electron 1 and bond electron 2. To satisfy Pauli principle symmetry of coordinate wave function of system, it should be defined by so-called transposed Young’s scheme. This scheme describes coordinate wave function, which is antisymmetric to coordinates of a band electron 1, and a bond electron 2. But, wave function antisymmetric by spatial coordinates corresponds to a situation, when they rarely get

between positive nucleuses because of the movement correlations of 1 and 2 electrons. As a result, band electron 1 is weakening bonds due to the exchange interaction with bonds electrons.

2) In the following model the answer to the risen questions is based on the analogy to a problem of an inelastic scattering of an electron by para-helium atom. Electrons of para-helium represent an analogue of paired electrons of bond, and a band electron – scattered electron with some additional reasons related to the scattering process. Being based on a principle of identity of electrons, we consider that electron of the conduction band (it is anti-bonding quasi-particle) replaces in the bonding orbital (on this orbital there are two electrons with opposite directed spins) one of the electrons and is settling with the “remained” electron with parallel spin transforming a bonding orbital into a loosing one (break of bond). Then, a liberated electron does the same thing with the following bond etc. Similarly, a moving hole of the valence band represents a broken bond, and an electron having been occupied a place of the hole (movement of the hole) can transform a new orbital into a loosing one “having sit” on empty bond with the remained electron having a parallel spin. At presence of both types of quasi-particles both mechanisms are released simultaneously. We assume that the loosing orbital is occupied by the electron during a very short interval of time ( $\Delta t \approx 10^{15}$  s, which is of the order of the electron flight time on inter-nuclear distance, i.e. time of states’ exchange) and it is an intermediate virtual state of electron. According to the uncertainty principle for energy we have:  $\Delta E \sim \hbar / \Delta t \approx 1$  eV. Therefore, the energy is not conserved at transition of the electron to an anti-bonding orbital. Its conservation takes place for the process as a whole, i.e. for a chain of transitions: band electron  $\rightarrow$  an intermediate virtual state  $\rightarrow$  band electron (the similar mechanism is released for holes, and also at the presence of both types of quasi-particles). The concentration of anti-bonding quasi-particles is critical, when the chain of replacement of a binding orbital by an anti-bonding one covers the whole crystal (or its macroscopic area) simultaneously and the crystal assimilates to one huge molecule with all weakened bonds. Thus  $\lambda_D(T_m)$  it is a correlation length in a problem of collective relaxations of bonds in a crystal.

As to the criterion of “photomelting” for the defects annealing case, it is necessary to note the following: a physical size, on which our hypothesis is based, is the de Broglie wavelength of anti-bonding quasi-particles corresponding the temperature of melting of a semiconductor. According to the definition  $\lambda_D = h / p$ . It requires the quasi-momentum  $p$  to be a good quantum number. On a hypothesis,  $\lambda_D(T_m)$  and corresponding volume  $V_D(T_m)$  (see formula (1)) are fixed, as formally designated length and volume. As a result, the critical concentration contains parameter  $n_{cr} \sim (mT_m)^{3/2}$ , where  $m$  is the effective mass of conductivity of quasi-particle. While  $\lambda_D(T_m)$  or  $m$  and  $T_n$  have their sense, formulas (2–4) for  $n_{cr}$  are correct, to the same extent as for a crystal with defects (or even amorphously macroscopical areas) is maintained a concept of quasi-momentum, as a “good” quantum number. Everything will depend on a violation degree of a basic matrix of a crystal. If, thus de Broglie wavelength of the particle, expressed as a function of coordinate  $x$ ,  $\lambda_D(x) = h / p(x)$  is a smooth function of the coordinate, i.e. the condition of a state quasi-classicality  $|d\lambda/dx| \ll 1$  is satisfied, then formulas (2–4) for  $n_{cr}$  are approximately right.

As it is known, in amorphous semiconductors, generally, quasi-momentum is not a “good” quantum number, there are no Bloch waves, but nevertheless, despite lacking the distant order, a band scheme (the “expanded” states, the band gap, the gap mobility, concepts of electron and holes as quasi-particles, exciton etc) is maintained. For an example, we shall consider Ge and Si. It is known, that both in crystal and amorphous states their basic structural element is the tetrahedron with four atoms in bonds. The basic difference between a crystal and an amorphous form is that in the amorphous phase tetrahedrons are oriented to each other in a random way. Thus, it is very important that the near order is saved and the breaking of a chemical bond does not depend on the distant order. Breaking of a chemical bond means the release of an electron from the bond and the

appearance of a hole which can participate in conductivity as a quasi-particle. Therefore, if the semiconductor is a material in which for breaking of the bond is required the energy  $\Delta E \sim (1-2) \text{ eV}$ , the same definition can be used for amorphous semiconductors. Melting means the breaking of a tetrahedral structure and the occurring of a denser packaging. Hence, from a position of chemical bonds the concept of “melting temperature” and quasi-particle with a corresponding de Broglie wavelength is saved. So, for example, in amorphous semiconductors often there are phenomena, in which participate electrons with  $kL \leq 1$ , i.e.  $\lambda_D \geq L$  ( $k$  is the wave vector,  $L$  the free path of electron) [24]. In such cases formulae (1) and (2) for  $n_{cr}$  should be applied as estimation.

Proceeding from the above-mentioned facts it is possible to draw a conclusion, that a degree of really achievable photoionization in experimental conditions of PLA and making for Si and GaAs,  $n \leq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [3], can quite provide realization of annealing processes without high-temperature heating of a crystal.

## REFERENCES

1. I.B. Khajbullin, L.S. Smirnov. *Semicond.*, **19**, 353 (1985).
2. A.V. Dvurechenskij, G.A. Kachurin, E.B. Nidaev, L.S. Smirnov. *Pulsing Annealing in Semiconductor Materials*. Moscow (1982).
3. V.N. Abakumov, Zh.I. Alferov, Yu.V. Kovalchuk, Yu.L. Portnoj. *Semicond.*, **17**, 2224 (1983).
4. V.V. Golubkov, Z.V. Jibuti, M.O. Mdivnishvili, L.A. Melnik, D.N. Razmadze, A.A. Tsertsvadze. In: *Abs. 4th Rep. Conf. “Problems of Microelectronics and Physics of Semiconductor Devices”*. Tbilisi, 151 (1980).
5. I.B. Khajbullin, E.I. Shtyrkov, M.M. Zaripov, R.M. Bayazitov, M.F. Galjautdinov. *Rad. Eff.*, **36**, 225 (1978).
6. D.H. Auston, C.M. Surko, T.N.C. Vekatesan, R.E. Slusher, J.A. Golovchenko. *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 437 (1978).
7. R.T. Hodgson, R. Tsu, J. van Vechten, E. Yoffa. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **24**, 315 (1979).
8. M. Yamada, H. Kotani, K. Yamasaki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49** Suppl. A, 1303 (1980).
9. H. Lo, A. Compaan. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1604 (1980).
10. M. Lee, H. Lo, A. Aydinli, A. Compaan. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 499 (1981).
11. I.G. Gverdtsiteli, A.B. Gerasimov, Z.V. Jibuti, M.G. Pkhakadze. *Surface*, **11**, 132 (1985).
12. R. Baltrameyunas, R. Gashka, E. Kuokshtis, Ya. Sinyus. *Semicond.*, **21**, 1345 (1987).
13. K.V. Rudenko, S.V. Zhuk, G.G. Gromov. *Semicond.*, **21**, 1750 (1987).
14. V.N. Abakumov, O.V. Zelenova. *JTF Lett.*, **8**, 1365 (1982).
15. S.A. Avsarkisov, Z.V. Jibuti, N.D. Dolidze, B.E. Tsekvava. *Lett. JTF*, **32**, 259 (2006).
16. Z.V. Jibuti, N.D. Dolidze, G. Eristavi. *Tech. Phys.*, **53**, 808 (2008).
17. A. Bibilashvili, N. Dolidze, Z. Jibuti, R. Melkadze, G. Eristavi. *J. Nanotechn. Percep.*, **4**, 29, N25B107A (2008).
18. Z.V. Jibuti, N.D. Dolidze, B.E. Tsekvava. In: *Proc. Int. Sci. Conf. “Physical and Chemical Bases of Formation and Updating Micro- and Nano Structures”*. Kharkiv, 137 (2007).
19. J. A. Van Vechten, A.D. Compaan. *Solid State Commun.*, **39**, 867 (1981).
20. V.V. Kapaev, U.V. Kopaev, S.N. Molotkov. *MicroElectronics*, **12**, 499 (1983).
21. U.V. Kopaev, V.V. Meniailenko, S.N. Molotkov. // *Phys.Solid State*, **27**, 3288, (1985).
22. N.D. Dolidze, Z.V. Jibuti, V.N. Mordkovich, B.E. Tsekvava. *Georg. Engin. News*, **4**, 84 (2005).
23. N.D. Dolidze, Z.V. Jibuti, B.E. Tsekvava. In: *Proc. Int. Sci. Conf. “Physical and Chemical principles of Formation and Updating Micro- and Nanostructures”*, Kharkiv, 484 (2007).
24. N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon Press (1979).



## ABOUT NATURE OF DEFORMATION PRESSURE IN GERMANIUM THIN LAYERS IMPLANTED BY B<sup>+</sup> IONS

N.D. Dolidze<sup>1</sup>, Z.V. Jibuti<sup>2</sup>, G.S. Narsia<sup>2</sup>, G.L. Eristavi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Georgian Technical University  
nugo42@mail.ru

<sup>2</sup>I. Javakhishvili Tbilisi State University

**Accepted January 26, 2010**

One of the basic methods of updating of properties of thin superficial layers of semiconductors in nanoelectronics, as well as in microelectronics, is impurity doping process by the ion-implantations method. However, radiation defects formation process accompanying this method results in undesirable change of electro-physical, optical and mechanical properties of a crystal. Elimination of these defects, in some cases incomplete, is achieved with thermal or pulse photon annealings.

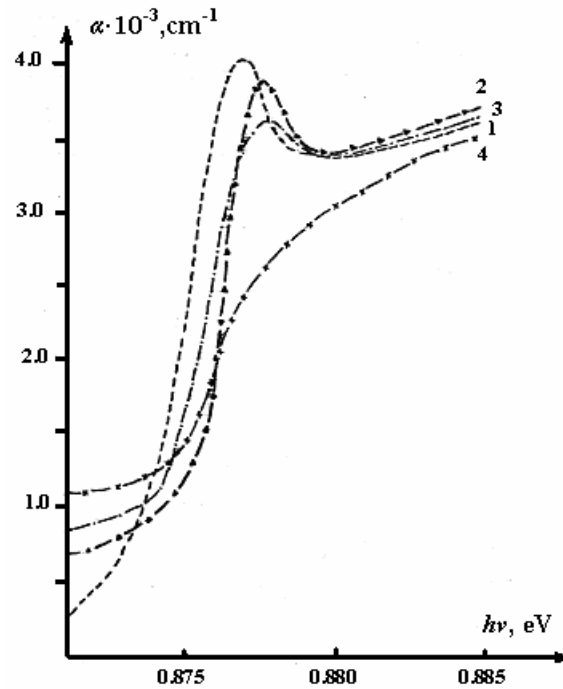
At researches of processes of annealing of defects and activation of an implanted impurity, more strict way is to put a question about penetration of mobile radiation defects from area of generation in the semiconductor bulk. The layers of the semiconductor, which are taking place directly behind implanted area, in many respects define characteristics of ready devices. Therefore, effective annealing should be carried out only in that case when conditions of annealing are realized not only on ions introducing depths, but much deeper, on depths corresponding the point defects penetration.

With transition on nanosizes, especially actual there are undestroying methods of measurement. Such methods are optical methods (measurement of spectra of photoluminescence, optical reflection and absorption) giving the information not only on optical properties, but also on electro-physical, mechanical and structural characteristics [1–6].

In this work, the results of studies on changes in spectra of exciton absorption of light in the region of direct transitions in n-type germanium ( $n = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) irradiated with B<sup>+</sup> ions (with energy  $E = 100 \text{ keV}$  and doses  $\Phi = (10^{12} - 6.25 \cdot 10^{16}) \text{ cm}^{-2}$  at temperature  $T = 300 \text{ K}$ ) are presented. The samples represented plane-parallel plates, which thickness with the help of mechanical polishing and chemical etching has been achieve up to  $(3.5 - 11) \mu\text{m}$ . The technique of preparation of samples provided absence of residual mechanical pressure in a crystal. At measurements the sample was in the “free” condition excluding occurrence of mechanical pressure due to fastening. Optical absorption spectra were measured at  $T = 77 \text{ K}$  before ion-implantation and at different stages of the isochronous thermal annealing. Isochronous and isothermal annealings were carried out in the inert atmosphere (argon) in temperature range  $T = (100 - 600) \text{ }^\circ\text{C}$ . In the experimental conditions amorphous layer is formed at ion-implantation doses of  $\Phi \geq 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  and its thickness is  $(0.4 - 0.5) \mu\text{m}$  [7].

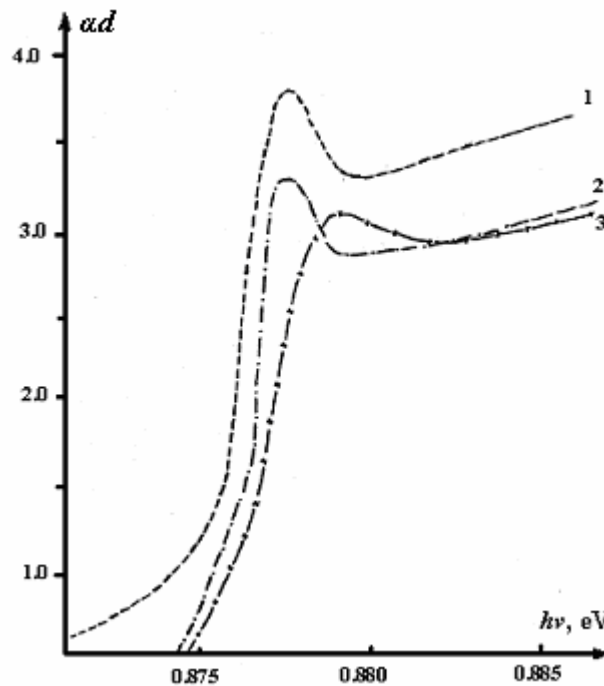
Fig. 1 shows spectra of optical absorption of samples with different thickness before and irradiation with doses  $\Phi = 6.25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . From curves it is clear that after irradiation on the optical absorption spectrum one can accurately observe an exciton peak. The irradiated ions cause reduction of absorption in the exciton regions of spectrum with simultaneous broadening and displacement of exciton peak toward higher energies. Dependence of the exciton absorption line form from the thickness of the tasted samples is also observed. The exciton absorption form peak of the sample with thickness  $d = 11 \mu\text{m}$  is found to be close to that for initial sample.





**Fig. 1.** Spectral dependence of exciton absorption coefficient in n-Ge. (1) – before irradiation ( $d = 3.5 \mu\text{m}$ ); and after  $\text{B}^+$ -ion implantation ( $\Phi = 6.25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ): (2) –  $d = 11$ , (3) – 9, (4) –  $3.5 \mu\text{m}$ .

With reduction of thickness of a sample the line of exciton absorption spectra becomes less expressed and at  $3.5 \mu\text{m}$  the peak is completely absent. At the same time, there is more significant density-of-states “tail” (Fig. 1, Curve 4).



**Fig. 2.** Spectral dependence of exciton absorption coefficient in n-Ge after  $\text{B}^+$ -implantation ( $\Phi = 6.25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). (1) – before annealing and after isochronous ( $t = 30 \text{ min}$ ) annealing at: (2) –  $T = 450$  and (3) –  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dependence of the optical absorption spectra of samples with thickness 11  $\mu\text{m}$  implanted by  $\text{B}^+$  ions ( $\Phi = 6.25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) on the isochronous annealing temperature is shown in the Fig. 2. In process of annealing, it is observed reduction, broadening and shift of exciton peak to the short-wave region.

Thus, experiment has shown that at  $\text{B}^+$  ions implantation and subsequent annealing, the line form and energy position of the exciton peak in Ge depends on:

- thickness of the tested sample;
- annealing temperatures.

Observable in spectrum broadening and reduction of the exciton peak, and its total disappearance, can be caused by:

- presence of free carriers in samples, which are screening a Coulomb interaction between electron–hole pairs. Free carriers concentration is determined by the concentration of electrically active boron atoms, which maximal value is achieved directly after the implantation and does not exceed 20 % [7];

- the electric field local fluctuations destroying exciton states. Such fields can be created by the charges localized on the ionized impurities centers or the charged radiation defects created at the ion-implantation.

Analyzing observed absorption spectral picture, it can be imagined by two pieces – non-degenerate matrix of thickness  $d_1 = 3.0 \mu\text{m}$  (for a sample with  $d = 3.5 \mu\text{m}$ ) and with absorption coefficient ( $\alpha_1$ ) characteristic for a germanium crystal, and a layer of thickness  $d_2 = 0.5 \mu\text{m}$  with absorption coefficient ( $\alpha_2$ ) characteristic for the amorphous germanium. Thus, the obtained spectrum  $\alpha(h\nu)$  should insignificantly differ from a spectrum of the unirradiated sample within the exciton peak area and distinction should be more significant in the lower energy region at values of  $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Thus, considered absorption spectrum sharply differs from the experimentally obtained spectrum of a sample (Fig. 1, Curve 4). This difference testifies that the part of the crystal lattice faulted in result of implantation weakens exciton interaction and it is presented together with “not faulted” part of a crystal.

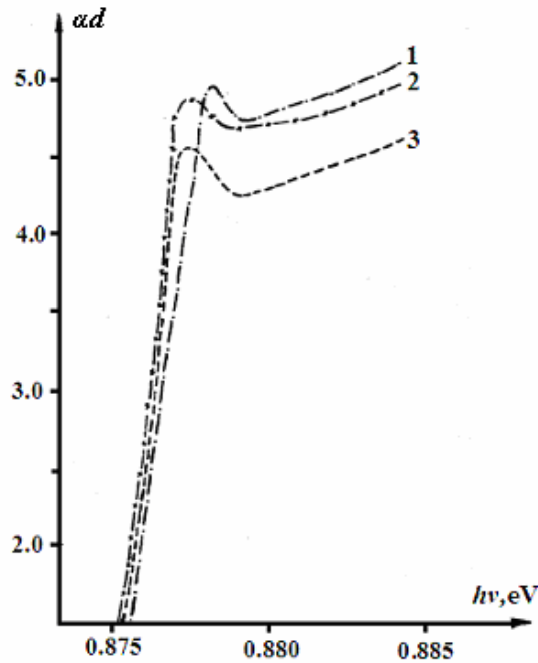
Consequently, observed in spectrum exciton peak’s broadening and a reduction and its full disappearance, most likely, arises from all possible mechanisms [2]: they can be caused by the electric fields created by the fluctuating clusters of charged point radiation defects and disordered regions.

Shift of the exciton maximum, observable experimentally, can be caused by changes both in Ge band gap width and exciton binding energy. However, as it has been shown [2] the second factor in applied experimental conditions should be insignificant.

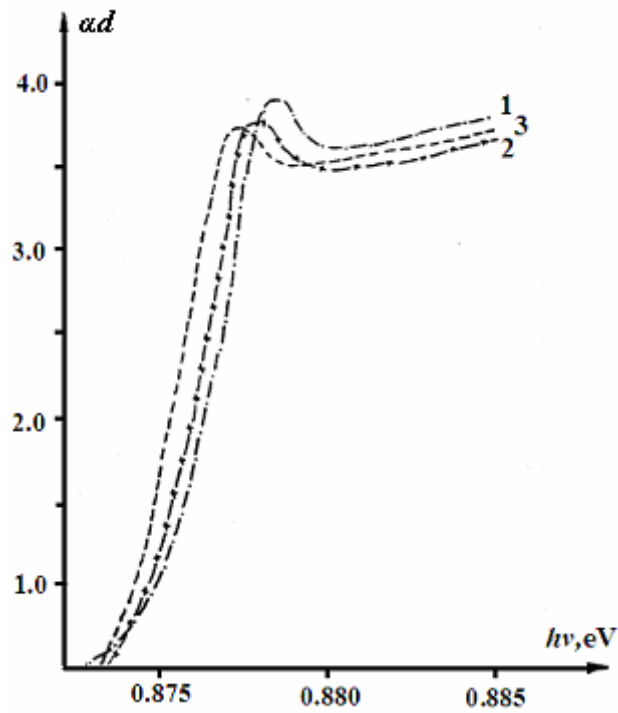
On account of presence of a plenty of radiation defects there is an increase in volume of an implanted layer. In a transition layer “amorphous layer – crystal substrate”, there is strong mechanical pressure because of different densities of amorphous and crystal materials. In the irradiated samples, the increase in absorption intensity and peak displacement becomes significant at  $T_{ann} = (300 - 350)^\circ\text{C}$  and is maximal at  $T_{ann} \sim 450^\circ\text{C}$  corresponding recrystallization temperature of the Ge amorphous layer [7].

As concentration of the electrically active boron atoms Ge achieves the maximal value directly after implantation and after annealing no thermal diffusion of boron has place [7], it is clear that observed effects are connected with changes in intensity and exciton absorption peak position caused both by the radiation defects annealing and reorganization and their diffusion in depth of the crystal’s unimplanted part. About increase in defects number in unfaulted layer testifies observed (Fig. 2, Curves 2 and 3) sprawling of exciton peak in the implanted and annealed samples.

Concentration of boron atoms after implantation by doses  $\Phi \geq 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  is higher than maximal solubility of  $\text{B}^+$  in Ge.



**Fig. 3.** Spectral dependence of exciton absorption coefficient in n-Ge after  $\text{B}^+$  implantation ( $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). (1) – before annealing and after isochronous ( $t = 30 \text{ min}$ ) annealing at: (2)  $T = 450$  and (3) –  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fig. 4.** Spectral dependence of exciton absorption coefficient in n-Ge after  $\text{B}^+$  implantation ( $\Phi = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ). (1) – before annealing and after isothermal ( $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) annealing at: (2)  $t = 30$  and (3) –  $90 \text{ min}$ .

Thus, efficiency of the boron activation after annealing at  $T_{ann} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  is (5 – 20) % in dependence on the implantation conditions [7]. It is clear also from the following fact: boron having the covalent radius ( $r_c = 0.87\text{ \AA}$ ) less than covalent radius of Ge ( $r_c = 1.22\text{ \AA}$ ) being within the Ge lattice units causes stretching deformation. Hence, it should be experimentally observed shift of the exciton maximum in the long-waves part of spectrum. Actually we can notice an inversed picture – shift toward short-waves, caused by compression deformations created by boron interstitial atoms.

Taking into account that a hydrostatic compression increases Ge band gap width,  $dE_g / dp = (1.53 \pm 0.05) \cdot 10^{-10}\text{ eV / Pa}$  [8], it is possible to estimate internal pressure of the deformation field. For doses  $\Phi = 6.25 \cdot (10^{15} - 10^{16})\text{ cm}^{-2}$  it is  $\sim 10^7\text{ Pa}$ .

As to the samples irradiated with doses less than amorphization doses, both isochronous (Fig. 3) and isothermal (Fig. 4) annealings shift exciton peak in long-waves part of the spectrum. From here it is possible to draw a conclusion that in this case activation of the atoms introduced by implantation determining process is transition of atoms from interstitial states in lattice units. As shown above, germanium crystal it causes stretching deformation that shifts the exciton peak to long-waves part of the spectrum.

## REFERENCES

1. A.V. Dvurechenski, G.A. Kachurin, E.B. Nidaev, L.S. Smirnov. Pulsing Annealing in Semiconductor Materials. Moscow (1982).
2. Z.V. Jibuti, N.D. Dolidze, B.E. Tsekvava, G.L. Eristavi. Tech. Phys. Lett., **29**, 540 (2003).
3. Z.V. Jibuti, N.D. Dolidze, B.E. Tsekvava, G. Eristavi. In: Proc. Int. Sci. Conf. "Physical and Chemical Bases of Formation and Updating of Micro- and Nano Structures". Kharkiv, 134 (2007).
4. A. Bibilashvili, N. Dolidze, Z. Jibuti, R. Melkadze, G. Eristavi. J. Nanotechnol. Percep., **4**, 29 (2008).
5. Z.V. Jibuti, N.D. Dolidze, G. Eristavi. Tech. Phys., **53**, 808 (2008).
6. Yu. Vaksman, Yu.A. Nitsuk, V.V. Yatsun, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. Semicond., **44**, 149 (2010).
7. H. Rissel, I. Ruge. Ionnaya Implantasiya. Moscow: Nauka (1983).
8. M. Cardona. Phys. Rev. B, **15**, 875 (1977).



## SUMMARIES

**T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, E. Kekelidze, N. Gapishvili, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, L. Trapaidze, R. Melkadze, Sh. Mirianashvili, T. Qamishadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili.** Nonequilibrium Treatment of ZnO Layers Implanted by N. *Nano Studies*, **1**, 5-9 (2010).

In order to obtain the p-type impurity conduction, ZnO layers were implanted by N<sup>+</sup> ions with concentration  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  at energy 110 keV, implantation dose  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , and current density  $15 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ . Healing of the radiation defects created in implanted ZnO crystals was carried out by radical beam quasi-epitaxy (RBQE) in the atmosphere of active oxygen radicals ( $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ ,  $n_0 = (10^{14} - 5 \cdot 10^{15}) \text{ cm}^{-3}$ ). As a result we obtained ZnO:N epitaxial layers. According to the measurements with van der Pauw method the holes mobility, their concentration, and layers' resistivity were found as  $23 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ,  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $5.4 \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively. In photoluminescence (PL) spectra of ZnO:N, the maxima were observed at 371.5, 381.2, and 387.4 nm. Analysis shows that 371.5 nm links to acceptor-bound exciton (A<sup>0</sup>X) related to the nitrogen acceptor, 381.2 nm and 387.4 nm link to N<sub>O</sub> and donor-acceptor pair (DAP) emissions, respectively.

**T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, E. Kekelidze, N. Gapishvili, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, L. Trapaidze, R. Melkadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili, Sh. Mirianashvili, T. Qamushadze.** Regulation of defect creation in ZnO p-type films by RBQE method. *Nano Studies*, **1**, 11-18 (2010).

We have investigated ZnO layers obtained by the radical beam quasi-epitaxy (RBQE) method. By the RBQE technological method p-type ZnO epitaxial layers were obtained at  $T = 400^\circ\text{C}$ . Hall measurements performed at  $T = 77$  and 300 K. Resistivity was measured as  $5 \cdot 10^{-2}$  and  $3.1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  at 77 and 300 K, respectively. At 77 K, the holes concentration and mobility was  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $22 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  becoming  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $250 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  at 300 K. In the photoluminescence (PL) spectrum of p-type ZnO layers at  $\lambda = 369.1, 374.5, 383.5, 392.5$  and 401 nm, bands are observed and identified (at 70 K). Here we show that the RBQE technology gives to control electrical and optical properties of ZnO samples.

**T. Butkhuzi, T. Khulordava, M. Sharvashidze, E. Kekelidze, N. Gapishvili, L. Trapaidze, L. Aptsiauri.** Originality of technological processes of RBQE method. *Nano Studies*, **1**, 19-25 (2010).

Original method, which enable us to create new quasiepitaxial layers on the surface of binary compound like that on the basic crystal have been elaborated. This method was called radical beam quasi-epitaxy (RBQE). In our case RBQE method enables us to obtain single crystalline layers of ZnO on the basic crystal of ZnSe. But generally it might be use for other binary compounds. For the confirmation of mechanism of defects creation under RBQE we carried out following experiment. We have obtained new layers of ZnO on the ZnSe basic crystal preliminary implanted by oxygen under RBQE ( $T = (300 - 800)^\circ\text{C}$ ). Then, we studied electrical and optical properties of new quasiepitaxial ZnO layers and of ZnSe basic crystals. New quasiepitaxial layers of ZnO are characterized by n-type, stoichiometric, or p-type conductivity, which depends on the treatment's temperature. According to thermo-EMF measurements of ZnSe basic crystal, pre-surface layers always have p-type conductivity after RBQE treatment. In the PL spectra of implanted and nonimplanted ZnSe basic crystals it was observed identical bands, with one difference: in the PL spectrum of implanted ZnSe additionally  $\lambda = 580 \text{ nm}$  bands were observed, which must be connected to the existence of oxygen in the ZnSe.

**T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, N. Gapishvili, E. Kekelidze, Kh. Gelovani, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, Sh. Mirianashvili, T. Qamushadze, L. Trapaidze, R. Melkadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili.** Characters of native defects in p-type ZnO. *Nano Studies*, **1**, 27-33 (2010).

This paper reports on a new original method of radical beam quasi-epitaxy (RBQE), which enables us to obtain purest monocrystalline ZnO with p-type conductivity. We investigated electrical and optical properties of the p-type ZnO crystals obtained with the RBQE method. The photoluminescence (PL) spectrum of p-type basic sample of ZnO contains exciton area (367 – A-exciton, 369 – bound exciton, 374 nm – phonon replicas of A-exciton); 385 and 395 nm lines; and a non-structural line with maximum on 510 nm. In the PL spectra of new grown layers of ZnO was observed the peaks at 395 and 460 nm, while intensity of 510 nm lines was significantly reduced. Van der Pauw method was used for investigation of electrical properties of p-type ZnO layers. The basic p-type ZnO had holes concentration of  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , mobility  $3.4 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  and resistivity  $1.8 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . The new p-type ZnO layers had parameters  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $14 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  and  $4.5 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively.

**T. Butkhuzi, M. Sharvashidze, T. Khulordava, N. Gapishvili, E. Kekelidze, Kh. Gelovani, L. Aptsiauri, N. Bukhsianidze, Sh. Mirianashvili, T. Qamushadze, L. Trapaidze, R. Melkadze, L. Gapishvili, M. Tigishvili.** Investigation of ZnS and ZnO compounds implanted by S ions. *Nano Studies*, **1**, 35-41 (2010).

The obtaining of p-type conductivity in ZnS and ZnO semiconductors depends on the critical temperature  $T_{ct}$ . By treatment above this temperature it is impossible to obtain p-type conductivity. The doping of ZnS and ZnO samples was carried out with  $\text{S}^+$  ions. Unfortunately, the temperature of annealing the radiation defects exceeds  $T_{ct}$ , due to which the effect can not be obtained (in ZnO). In our experiment we took into account factor of  $T_{ct}$ . Both  $\text{Ar}^+$  inert gas and  $\text{S}^+$  ions were implanted in ZnS and ZnO n-type samples ( $\rho = (10^2 - 10^3) \Omega \cdot \text{cm}$ ) at energy 150 keV and dose of implantation from  $10^{14}$  to  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . The range of current density was from 0.3 to  $5 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ . The subsequent heat treatment of doped samples was carried out over the temperature range from 300 to 500 °C in vacuum and saturated  $\text{S}_2$  vapor. The p-type ZnS samples were obtained by implantation of  $\text{Ar}^+$  and  $\text{S}^+$  ions (current density  $(0.3 - 5) \mu\text{A} / \text{cm}^2$ ) under subsequent heat treatment at  $(420 - 460) \text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{S}_2$  saturated vapor. When ZnO was implanted with  $\text{Ar}^+$  and  $\text{S}^+$  ions (with heat treatment in  $\text{O}_2$  atmosphere at temperature from 300 to 350 °C) n-type samples were obtained with resistivity  $(10^9 - 10^{10})$  and  $(10^{10} - 10^{11}) \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively.

**Z.U. Jabua, I.L. Kupreishvili, A.V. Gigineishvili, T.L. Bzhalava.** Preparation of  $\text{Ho}_5\text{Sb}_3$  thin films and their electro-physical properties // *Nano Studies*, **1**, 43-46 (2010).

The technology for preparation of  $\text{Ho}_5\text{Sb}_3$  thin films was developed. The samples were prepared by vacuum thermal evaporation from two independent sources of Ho and Sb. Films had a hexagonal lattice with parameters  $a = 8.85$  and  $a = 6.24 \text{ \AA}$ . Temperature dependence of the specific resistivity, Hall constant and thermo-EMF coefficient of these samples were measured in the temperature interval from 100 to 700 K. Based on these measurements the basic electro-physical parameters carriers mobility and concentration were determined in the one-band approximation. Obtained results reveal that  $\text{Nd}_5\text{Sb}_3$  is a semi-metallic compound.

**A. Gerasimov.** Physical nature of size-dependence of nano-particles properties. *Nano Studies*, **1**, 47-96 (2010) – in Georgian.

According to their sizes, nano-particles stand between small molecules and compact solids and possess properties distinguishing from both of them. Properties of solids obey certain rules, while molecules are characterized with different ones. Nano-particles, like the solids, reveal number of collective properties (phase states, heat and electric conduction etc). But, these properties were

found to be size-dependent (Fig. 1. Nano-particles basic parameters in dependence on their sizes: a – lattice parameter  $a$  and unit cell volume  $V$ ; b – Au melting temperature  $T_m$ ; c – Se thermal volumetric expansion coefficient; d – V ionization potential  $I$ ). First results obtained in fields of nano-particles formation and their investigations have shown that mankind meets with hitherto unknown form of matter.

At present, properties and governing rules of solids are well studied and there exist physical conceptions allowing their interpretation. Unfortunately, at the same time there are known number of experimental facts, which can not be explained based on these conceptions. In particular, size-dependence of the nano-particles properties is unaccountable in frames of traditional molecular-kinetic theory. Here we suggest novel conceptions argued both theoretically and experimentally those are possible to give us an explanation of any experimental fact obtained in solids.

According to these conceptions, all properties of substance are determined by the states of chemical bonds between constituent atoms in given conditions. It is known that in solids, as well as in molecules, electrons contributing in chemical bonds can occupy two different kinds of quantum states, where they are strengthening or weakening the inter-atomic binding. In first case, they occupy bonding orbitals, while in second case – anti-bonding ones. In solids and their melts atomic orbitals are combined into bands (Fig. 2. Formation of the hybridized orbitals in process of association of atoms, their splitting into bonding and anti-bonding orbitals and creation of corresponding bonding and anti-bonding bands: in dielectrics and semiconductors bonding (valence) and anti-bonding (conduction) bands are separated by the band gap of certain width characteristic for given substance, while in metals they are overlapped and transition energy between two states is determined by the energy-difference between the Fermi level and anti-bonding band's lower edge, which is called as pseudo-gap; Fig. 3. Bonding (1) and anti-bonding (2) energy bands: a) semiconductor or dielectric, b) metal, where  $E_f$  is the Fermi level,  $E_g$  is the band gap in semiconductors and  $E_{pg}$  is the pseudo-gap in metals).

Free electron created in the anti-bonding band by the transition from bonding one or injection and corresponding unoccupied state (hole) in the bonding-band are anti-bonding quasi-particles (ABQPs). Regardless of the way of changing in their number (heating, illumination etc), ABQPs weaken chemical bonds between neighboring atoms.

According to these conceptions substance energy bands structure, their hierarchy on the energy scale and population by electrons determine all properties of a substance at given temperature. Changes in these characteristics, mainly, in numbers of electrons on bonding and anti-bonding levels induced by any influence leads to changes in various properties of substance (aggregative state, conductivity, mechanical and optical properties etc).

In condensed matter there is certain probability (for given ABQPs concentration) that several ABQPs due to their chaotic motion will fall in an atom vicinity, which can distinctly weaken its chemical bonds simplifying its displacement in lattice. The atomic displacements' probability has been expressed by the formula

$$W_A = A(n_{ABQP} / N_a)^\beta W_{ph}, \quad (1)$$

where  $n_{ABQP}$  is the ABQPs concentration,  $N_a$  is the concentration of atoms in substance,  $W_{ph}$  is probability of the excitation of phonon of certain energy near the given atom,  $A$  is a almost temperature-independent coefficient,  $\beta$  is the number of ABQPs sufficient for causing an atomic displacement. One can see from stated relation that such probability mainly is determined by the concentration and not by the temperature unlike the diffused opinions that it should be an exponential function of temperature:

$$W_A = B \exp(-U / kT) \quad (2)$$

(where  $U$  is the activation energy of atomic displacements,  $T$  is the absolute temperature,  $k$  is the Boltzmann constant,  $B$  is another almost temperature-independent coefficient).

Novel mechanism of atomic displacements works for nano-particles too taking into account their features yielded from their electronic structure, which is a discrete spectrum with quite closely



packed bonding and anti-bonding levels. In case of nano-particles, electron soever placed on the anti-bonding level and corresponding hole on the bonding level will be freely move if energy-difference between these levels is  $\sim kT$ , what takes a place even at room temperature.

ABQPs reaching nano-particles surface are reflected. This is a reason why they can not leave nano-particle unlike to equal volume in the compact solid (Fig. 6. Increasing in ABQPs effective concentration for fixed real concentration with decreasing in sizes: a) ABQP trajectory in compact solid's region with volume equal to the nano-particle volume: two of them are leaving the volume; b) nano-particle overcomes trajectories of all three ABQPs and then they have more neighboring atoms than in compact solid; c) and d) further decreasing in nano-particle sizes increases number of neighboring atoms; b), c) and d) due to reflection from the nano-particle surface ABQPs have more neighboring atoms in surface layer). Consequently, ABQPs in nano-particle have more neighboring atoms than in compact solid, which intensifies their weakening effect on bonds. Such effect can be described introducing effective concentration, ratio of which with its real value equals to the ratio of frequencies of ABQPs appearance near the given atom in nano-particle and compact solid during an atomic vibrations cycle.

Because of small sizes, in nano-particles with the given ABQPs concentration ABQPs more frequently reach surface and are reflected from it. As a result, inter-atomic bonds in the surface layer are weakened if compared with those in bulk. Weakening in bonding leads to the decreasing in energy gap width and intensifies electron transitions at given temperature, which causes an excess of the ABQP concentration in the surface layer and then further decreasing in energy gap value. It yields an interesting energy structure of substance, which is characterized by the variable energy gap: lower near the surface than in bulk (Fig. 7. Energy levels distributions in nano-particle surface layer and bulk. Due to reflection from surface the probability of ABQPs appearance near an atoms in surface layer is higher than that in bulk, what a) decreases energy-difference between bonding and anti-bonding levels in semiconductor; b) in metals these levels are overlapped and pseudo-gap near the surface is smaller than in bulk and then the concentration is incomparably higher). Such kind of electronic structure leads to the ABQPs excess in surface layer and, consequently, to the material softness if compared with that in bulk. From it follows higher mobility of atoms in surface layer than in nano-particle's bulk. It is clear that effective concentration increases with decreasing in nano-particles' sizes. Consequently, in formula describing atomic displacements the real concentration should be substituted for effective concentration, which should be calculated separately for nano-particle's given size and given process.

For instance, let consider size-dependences for nano-particles melting temperature, diffusion coefficient and lattice constant values. According to novel conceptions (and it is proved experimentally), melting process in solid starts at certain critical concentration of ABQPs even below the substance melting temperature if critical concentration is achieved athermically. When nano-particles' sizes decrease, the effective ABQPs concentration at given temperature increases and when their concentration reaches critical value the melting starts. This reasoning can be argued by the quite good fit between experimental and calculated curves for Au nano-particles melting temperature dependences on their sizes. Same reasoning gives a simple explanation why starts earlier melting process in the nano-particle's surface region (Fig. 11. Nano-particles melting temperature in dependence on their sizes: 1 – Si nanoparticles as whole; 2 – Si nano-particle's surface layer; 3 – experimental results for Au; 4 – theoretical results for Au).

Diffusion coefficient value is known to be determined by the probability  $W_A$  of atomic displacements (2). According to novel conceptions, mentioned probability depends on the ABQPs concentration (1). In case of nano-particles  $n_{ABQP}$  should be replaced by the effective concentration, which increases with decreasing nano-particles sizes. Accordingly, value of the diffusion coefficient increases as well, what is an experimentally observed fact.

Novel conceptions give simple explanation why increases lattice parameter when nano-particle sizes decrease. It is known that weaker inter-atomic chemical bonding leads to the longer inter-atomic distance. At same time with decreasing in nano-particles sizes it starts increasing in

ABQPs concentration. This weakens chemical bonds between atoms and, consequently, increase inter-atomic equilibrium distances, i.e. lattice parameter.

In present work based on above mentioned conceptions there are explained mechanism of changes in size-dependent lattice constant, Debye and melting temperatures, mechanical properties, diffusion coefficient, heat capacity and heat conductivity of nano-particles.

**T.A. Pagava, N.I. Maisuradze.** Scattering of electrons in n-Si crystals irradiated with protons by nanoscale inclusions. *Nano Studies*, **1**, 97-102 (2010).

The aim of this study was to gain insight into the effect of irradiation with 25 MeV protons on the Hall mobility of electrons in n-Si crystals. Irradiated crystals with an initial electron concentration  $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  were studied using the Hall method in the range of temperatures (77 – 300) K. The studies showed that, in crystals irradiated with the proton dose  $\Phi = 8.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , the effective mobility of conduction electrons  $\mu_{eff}$  increases drastically. This effect is direct evidence that nanoscale inclusions with relatively high conductivity and with nonrectifying junction at interfaces with semiconductor matrix are predominantly formed in n-Si crystals under these conditions. Agglomerations of interstitial atoms or their associations can represent such nanoscale inclusions.

**L. Chkhartishvili, T. Berberashvili.** Atoms constituting nanosystems: Quasi-classical parameterization for binding energy and electronic structure calculations. *Nano Studies*, **1**, 103-144 (2010).

Within the semiclassical approach, intra-atomic electric-charge-densities and electric-field-potentials are parameterized and tabulated in form of radial step-like functions. In binding energy and electronic structure calculations performed for nanosystems, their superpositions serve as good initial approximations of the inner charge-density and potential distributions.

**A. Tavkhelidze.** Large enhancement of the thermoelectric figure of merit in a ridged quantum well. *Nano studies*, **1**, 145-154 (2010).

Recently, new quantum features have been observed and studied in the area of ridged quantum wells (RQWs). Periodic ridges on the surface of the quantum well layer impose additional boundary conditions on electron wave function and reduce the quantum state density. As a result, the chemical potential of RQW increases and becomes ridge height dependent. Here, we propose a system composed of RQW and an additional layer on the top of the ridges forming periodic series of  $p^+ - n^+$  junctions (or metal- $n^+$  junctions). In such systems, charge depletion region develops inside the ridges and effective ridge height reduces, becoming a rather strong function of temperature  $T$ . Consequently,  $T$ -dependence of chemical potential magnifies and Seebeck coefficient  $S$  increases. We investigate  $S$  in the system of semiconductor RQW having abrupt  $p^+ - n^+$  junctions or metal- $n^+$  junctions on the top of the ridges. Analysis made on the basis of Boltzmann transport equations shows dramatic increase in  $S$  for both the cases. At the same time, other transport coefficients remain unaffected by the junctions. Calculations show one order of magnitude increase in thermoelectric figure of merit  $ZT$  relative to the bulk material.

**A. Tavkhelidze, A. Bibilashvili, L. Jangidze, A. Shimkunas, Ph. Mauger, G.F. Rempfer, L. Almaraz, T. Dixon, M.E. Kordesch, N. Katan, H. Walitzki.** Observation of new quantum interference effect in solids. *Nano Studies*, **1**, 155-160 (2010).

In order to achieve quantum interference of free electrons inside a solid, we have modified the geometry of the solid so that de Broglie waves interfere destructively inside the solid. Quantum interference of de Broglie waves leads to a reduction in the density of possible quantum states of electrons inside the solid and increases the Fermi energy level. This effect was studied theoretically within the limit of the quantum theory of free electrons inside the metal. It has been shown that if a metal surface is modified with patterned indents, the Fermi energy level will increase and

consequently the electron work function will decrease. This effect was studied experimentally in both Au and SiO<sub>2</sub> thin films of special geometry and structure. Work function reductions of 0.5 in Au films and 0.2 eV in SiO<sub>2</sub> films were observed. Comparative measurements of work function were made using the Kelvin Probe method based on compensation of internal contact potential difference. Electron emission from the same thin films was studied by two independent research groups using Photoelectron Emission Microscopy (PEEM).

**N.D. Dolidze, Z.V. Jibuti, B.E. Tsekvava.** To the non-thermal mechanism of melting of thin layers of semiconductors. *Nano Studies*, **1**, 161-165 (2010).

This paper presents a theoretical model of low temperature melting of a crystal at pulse laser annealing as the electronic mechanism of attenuation and isotropization of chemical bonds between its atoms. The formula is derived for critical concentration of anti-bonding quasi-particles – electrons in the conduction band and holes in the valence band, under the increase of which a low temperature melting of the semiconductor on the electronic mechanism must be occurred.

**N.D. Dolidze, Z.V. Jibuti, G.S. Narsia, G.L. Eristavi.** About nature of deformation pressure in germanium thin layers implanted by B<sup>+</sup> ions. *Nano Studies*, **1**, 167-171 (2010).

In this paper the effect of ion implantation on the exciton absorption in n-Ge thin layers was studied. It is shown that the observed decrease in the absorption coefficient, broadening of the exciton peak, and its shift toward higher energies are caused by the electric and compression fields generated by the radiation-induced defects.

**ISSN 1987 – 8826**