

KATEDRA FYZIKY ELEKTROTECHNICKEJ FAKULTY ŽILINSKEJ UNIVERZITY



ŠTÚDIUM RELAXAČNÝCH MECHANIZMOV V LÁTKACH AKUSTICKÝMI METÓDAMI

PÍSOMNÁ ČASŤ DIZERTAČNEJ SKÚŠKY

ŽILINA 2002/03

PaedDr. Peter HOCKICKO

Ďakujem prof. RNDr. Petrovi Burymu, PhD. za odbornú pomoc, usmernenie, mnohé cenné rady a pripomienky, ktoré prispeli k vylepšeniu a skvalitneniu tejto minimovej práce.

Poďakovanie patrí aj doc. Ing. Igorovi Jamnickému, PhD. za poskytnutú literatúru a pomoc pri hľadaní informácii z danej oblasti.

Ďakujem taktiež aj Františkovi Černobilovi za jeho technickú pomoc a asistenciu pri experimentálnej činnosti.

OBSAH:

ÚVOD	3						
1. AKUSTICKÉ VLNY V TUHÝCH LÁTKACH	7						
1.1 Mechanizmy interakcie akustických vĺn s tuhými látkami							
2. AKUSTICKÉ VLNY V POLOVODIČOCH	9						
2.1 Hlboké centrá v polovodičoch a ich interakcie s akustickými vlnami	.10						
2.1.1 Mechanizmy záchytu, emisie a rekombinácie	.11						
2.1.2 Interakcia akustických vĺn s hlbokými centrami	.13						
2.2 Akustické vlny v piezoelektrických polovodičoch	.17						
2.3 Akustické vlny v nehomogénnych polovodičoch							
2.4 Interakcia akustických vĺn s rozhraniami polovodičových štruktúr	.24						
3. ŠTÚDIUM ŠTRUKTÚRNYCH A TRANSPORTNÝCH VLASTNOSTÍ							
SKIEL S RÝCHLYM PRENOSOM IÓNOV	.30						
3.1 Interakcia akustických vĺn s amorfnými látkami (sklami)	. 32						
3.2 Charakteristika skiel s rýchlym prenosom iónov	. 36						
3.2.1 Štruktúra skiel	.37						
3.2.2 Mechanizmus transportu iónov a relaxačné modely	.40						
4. EXPERIMENTÁLNE TECHNIKY ŠTÚDIA RELAXAČNÝCH							
PROCESOV AKUSTICKÝMI METÓDAMI	.45						
4.1 Akustická tranzientná spektroskopia hlbokých centier – A-DLTS							
4.1.1 Kapacitná tranzientná spektroskpia	.47						
4.1.2 Ďalšie modifikácie tranzientnej spektroskopie - DLTS	.49						
4.1.3 Základný princíp techník akustickej spektroskopie	. 50						
4.1.3.1 Fotoindukovaná A-DLTS metóda	. 53						
4.1.4 Experimentálne výsledky získané technikami A-DLTS	. 55						
4.1.4.1 Štúdium hlbokých centier vo vysokoodporovom GaAs:Cr	. 55						
4.1.4.2 Využitie akustických vĺn pri štúdiu hlbokých centier v heteroštruktúrach	. 58						
4.2 Štúdium relaxačných procesov v sklených elektrolytoch	.60						
4.2.1 Akustické vlastnosti skiel	. 60						
4.2.2 Metódy merania elektrickej vodivosti skiel							
4.2.3 Súvis akustických a elektrických vlastností skiel							
4.2.3.1 Akustické a elektrické straty v sklách	.67						

4.2.4	Experimentálne	výsledky	štúdia	relaxačných	mechanizmov	meraním
	akustického útln	nu a elektrio	ekej vodi	ivosti v iónovo	vodivých skláci	n71
4.2.4.1 Interpretácia predbežných výsledkov a ich porovnanie						
Závei	R					77
Použi	TÁ LITERATÚRA:					79
Prehi	LAD PUBLIKOVANÝ	CH ČLÁNKO	OV SÚVIS	IACICH S DANO	U PROBLEMATIK	DU: 82

Úvod

Pri štúdiu fyzikálnych vlastností tuhých látok sa už dlhú dobu a pomerne úspešne využívajú akustické metódy. Akustické metódy, ktoré patria k tzv. neelektrickým metódam, nám v určitých prípadoch dokážu poskytnúť viac informácii, ako iné, tzv. tradičné metódy. Jednou z veľkých výhod akustických techník štúdia širokej škály materiálov je napríklad to, že akustické vlny sa prenášajú v kovoch tak dobre ako aj v dielektrikách na rozdiel od elektromagnetických vĺn. Mnohé významné úspechy fyzikálnej akustiky sú spojené s tým, že akustické vlny bezprostredne budia periodické kmity častíc hmoty, pričom sa neprejavuje priamy súvis s ich elektromagnetickými poliami; všetkým ostatným metódam (optickým, röntgenovým, elektrickým, atď.) táto dôležitá vlastnosť chýba.

Akustickými metódami môžeme vyšetrovať stavbu látok, ich zloženie a taktiež ďalšie fyzikálne vlastnosti v širokých pásmach teploty, tlaku, frekvencií, magnetických polí, a pod. Metódami fyzikálnej akustiky možno sledovať vzájomné pôsobenie fonónov s elektrónmi, s elektrónovými a jadrovými spinovými systémami v tuhých látkach, so svetlom, atď. Vyšetrovanie metódami difrakcie svetla je zvlášť dôležité pre štúdium správania sa fonónov v blízkosti fázových prechodov v tuhých látkach.

Akustické metódy sa stali veľmi dôležitými a niekedy nezameniteľnými pri skúmaní fyziky tuhých látok. Akustickými vlnami možno vyšetrovať polovodičové piezoelektrické kryštály. Pre výpočet mechanizmu výmeny energie častíc so stupňom voľnosti sa využíva teória akustického pohltenia zvuku v molekulárnych kryštáloch. Meraním rýchlosti a útlmu ultrazvukových vĺn možno zisťovať základné mechanizmy, ktoré spôsobujú útlm a zmenu rýchlosti elastických vĺn v kryštáloch a iných materiáloch: dislokačné trenie, rozptyl na nehomogenitách, spolupôsobenie s voľnými nosičmi v kovoch a polovodičoch, fonón-fonónové a fonón-magnetické vzájomné pôsobenie a taktiež už spomínané vzájomné pôsobenie s jadrovými a elektrónovými spinovými systémami. Známe ie tiež ultrazvukové vyšetrovanie fázových prechodov a kritických bodov v segnetoelektrikách, vo feroelektrikách, vo feromagnetikách, ale aj iných látkach. Ultrazvuk možno použiť aj pre vyšetrovanie vlastností kvapalín, dynamických premenných charakteristík rozpúšťadiel a vlastných roztokov polymérov. Teoretické a experimentálne vyšetrovanie šírenia sa zvuku v héliu, štúdium magnetických materiálov a nemagnetických kovov meraním zmien v polarizácii priečnych ultrazvukových vĺn – to sú ďalšie oblasti

využitia ultrazvuku. Neodmysliteľné miesto má ultrazvuk v defektoskopii pri zisťovaní a skúmaní vplyvu bodových defektov na útlm elastických vĺn.

Súčasné využitie ultrazvukových metód vo fyzike tuhých látok je ťažko si predstaviť bez využitia povrchových vĺn a ich interakcií. Povrchové akustické vlny predstavujú cenný nástroj vyšetrovania vo fyzike tenkých vrstiev, povrchových javov a nedeštruktívneho testovania materiálov. Dôležitú informáciu o tenkých vrstvách môžu dať magnetoakustické efekty a anomálny skinový efekt. Rozvoj generovania a spracovania signálu sa stali podnetom pre štúdium povrchových akustických vĺn (PAV) o vysokých frekvenciách budených a šíriacich sa pozdĺž dvoch médií, z ktorých je jedno najčastejšie tvorené piezoelektrickou látkou a druhé spravidla vzduchom alebo vákuom. PAV dnes využíva veľké množstvo elektronických prvkov a obvodov, zvlášť rezonátory, spomaľovacie linky, viazané filtre pre príjem kódovaných signálov a kompresiu impulzov, zosilňovače zvukových vĺn, frekvenčné pásmové filtre v zariadeniach spotrebnej elektroniky (televízory) aj v investičnej elektronike (družicové spoje a pod.).

Molekulárna akustika využíva akustické metódy k štúdiu fyzikálnych vlastností plynov, kvapalín a tuhých látok, zloženia a zvláštnosti štruktúry týchto látok v závislosti od rôznych fyzikálnych podmienok (teploty, tlaku). Pri výskume rovnovážnych stavov látky je zvlášť dôležité meranie pohltenia a disperzii zvuku, ktoré sa javí v mnohých prípadoch jediným spôsobom skúmania kinetiky týchto molekulárnych procesov.

Jedna z najmladších oblastí mikroelektroniky – akustoelektronika, využíva na spracovanie elektrických signálov objemové a povrchové vlny, ktoré tvoria základ činnosti piezoelektrikých rezonátorov, oneskorovacích vedení a filtrov, atď. Základnými výhodami povrchových akustických vĺn sú malá rýchlosť šírenia, relatívne nízke tlmenie a veľká účinnosť premeny, čo sa využíva v telekomunikačných zariadeniach. Akustoelektrické súčiastky nachádzajú svoje uplatnenie v rádiolokačnej technike, telekomunikáciách, televízii a sústavách na spracovanie signálu rôzneho určenia. Známe sú metodiky experimentov s hyperzvukom pri štúdiu vlastností kvapalín a tuhých látok, metóda priameho akustického vzbudenia, impulzná metodika, metóda merania útlmu v rôznych materiáloch.

Osobitnú formu akustickej spektroskopie predstavuje meranie útlmu a rýchlosti akustických vĺn ako funkcie či už teploty, frekvencie, tlaku a intenzity elektrického, magnetického poľa, prípadne osvetlenia. Štúdiom štruktúry hlbokých energetických hladín iónov paramagnetických prímesí v kryštáloch a sledovaním mechanizmov spinovo-fonónovej interakcie týchto iónov sa zaoberá akustická paramagnetická rezonancia (APR)

ako jedna z techník akustickej fonónovej spektroskopie, ktorá má mnoho podobného s elektrónovou paramagnetickou rezonanciou (EPR), rádiospektroskopickou metódou. Prostredníctvom koeficienta absorpcie a zmeny rýchlosti akustickej vlny môžeme tiež študovať interakciu akustických vĺn s hlbokými centrami v polovodičoch. Medzi najdôležitejšie metódy k určovaniu vlastností hlbokých prímesových hladín patrí akustická tranzientná spektroskopia hlbokých hladín (A-DLTS) ako jedna z techník tranzientnej spektroskopie hlbokých centier (DLTS – Deep Level Transient Spectroscopy), ktorá využíva akustoelektrické vlastnosti nehomogenít priestorového náboja vytvoreného na rozhraniach polovodičových štruktúr, resp. rozhraniach generovaných svetlom.

Zo spomínaného širokého spektra akustických metód sa naša pozornosť sústredí na akustické vyšetrovanie polovodičov a skiel jednak tradičnými akustickými metódami merania rýchlosti a útlmu akustických vĺn v látkach v nadväznosti na niektoré elektrické merania za účelom štúdia relaxačných procesov v týchto látkach a porovnania akustických a elektrických vlastností týchto materiálov, taktiež na akustickú tranzientnú spektroskopiu, ktorou sa môžu detekovať hlboké centrá v polovodičoch a polovodičových štruktúrach.

Skúmanie akustických a elektrických vlastností v širšom teplotnom a frekvenčnom rozsahu na vzorkách s rôznym zložením nám pomôže objasniť rôzne mechanizmy vodivosti, ktoré pravdepodobne ovplyvňujú aj akustické (mechanické) straty v iónovo vodivých sklách. Relaxačný charakter akustických i elektrických meraní môže poukazovať na preskokový mechanizmus pohybu iónov. Hľadanie súvislosti medzi elektrickou vodivosťou a akustickým útlmom napomôže lepšie pochopiť mechanizmus iónovej vodivosti v sklených elektrolytoch.

Predkladaná práca sa venuje jednak štúdiu interakcie akustických vĺn s hlbokými centrami, resp. nosičmi náboja v polovodičoch a naznačuje možnosti využitia akustických (ultrazvukových) vĺn pri štúdiu dvoch typov tuhých látok: a to polovodičov, resp. polovodičových štruktúr a skiel s rýchlym transportom iónov vyšetrovaním relaxačných procesov.

Práca je rozdelená na štyri časti:

- V prvej časti sa zaoberáme akustickými vlnami v tuhých látkach.
- V druhej sa venujeme polovodičom, polovodičovým štruktúram a interakcii akustických vĺn s hlbokými centrami v polovodičoch.
- Tretia časť popisuje štruktúrne a transportné vlastnosti skiel s rýchlym prenosom iónov, venuje sa teórii vodivosti týchto skiel.

Štvrtá časť charakterizuje experimentálne techniky vyšetrovania interakcie akustických vĺn s nosičmi náboja a merania elektrickej vodivosti, naznačuje súvis akustických a elektrických meraní, študuje relaxačné mechanizmy spôsobené preskokovým pohybom iónov v sklených elektrolytoch. Sú tu taktiež prezentované niektoré dosiahnuté výsledky štúdia interakcie akustických vĺn s hlbokými centrami v polovodičoch a vyšetrovania sklených elektrolytov s rýchlym transportom iónov.

1.1 Mechanizmy interakcie akustických vĺn s tuhými látkami

Pri šírení akustických vĺn tuhými látkami dochádza najčastejšie k interakcii s tepelnými kmitmi (tepelnými fonónmi) kryštalickej mriežky na základe anharmonického charakteru síl vzájomného pôsobenia medzi atómami, v dôsledku čoho vzniká deformácia a zmena teploty vytvorená akustickou vlnou spolu so sprievodnými akustoelektrickými, akustooptickými, akustomagnetickými a ďalšími javmi, ktoré taktiež vplývajú na koeficient absorpcie akustických vĺn, disperziu rýchlosti v závislosti od fyzikálnych vlastností prostredia a meniacich sa vonkajších podmienok (teplota, tlak, elektrické a magnetické pole, osvetlenie, atď.).

Všetky známe mechanizmy interakcie akustických vĺn s prostredím, v ktorom sa šíria, možno rozdeliť jednak na mechanizmy súvisiace s povahou hmoty (sem patrí napr. interakcia s nosičmi náboja, kmitmi mriežky, spinovými systémami) a mechanizmy súvisiace so zložením látky, v ktorej sa šíri akustická vlna, ktoré možno vysvetliť výskytom nedokonalosti v kryštalickej mriežke (bodové defekty a ich komplexy, prímesi, dislokácie, hranice zŕn, atď.).

Ak sa však obmedzíme len na frekvencie akustických vĺn spĺňajúcich podmienku $\omega \tau_f < 1$, kde ω predstavuje uhlovú frekvenciu a τ_f relaxačný čas tepelných fonónov, potom akustická vlna šíriaca sa kryštálom mení všeobecne frekvencie fonónových módov i teplotu kryštálu, čo vedie k dosiahnutiu rovnomerného rozdelenia fonónov [1]. Relaxačný čas tepelných fonónov τ_f nám charakterizuje rýchlosť, akou sa dosiahne rovnováha rozdeľovacej funkcie fonónov na úkor výmeny energie medzi módmi kmitov mriežky. Ak by ale platilo $\omega \tau_f > 1$, potom by nedochádzalo k priamej reakcii akustickej vlny so všetkými tepelnými módmi, ale len s osobitným módom kmitov. Interakcia by predstavovala rozptyl umelých fonónov (akustická vlna šíriaca sa kryštálom) na tepelných fonónoch. (Tento prípad sa vyskytuje len v oblasti tzv. hyperzvukových frekvencií ($\omega > 10^9$ Hz) alebo pri nízkych teplotách (vtedy je τ_f veľké).)

V mnohých prípadoch pri skúmaní šírenia sa akustických vĺn je potrebné okrem frekvencie a relaxačného času uvažovať aj koeficient absorpcie, ktorý závisí okrem už

spomínaných veličín aj od teploty. Keďže je teoretický výpočet tepelnej závislosti koeficientu absorpcie α_{ρ} veľmi komplikovaný, často sa preň používa vzťah [1]:

$$\alpha_{\rho} = \Gamma_{an}^2 \frac{C_v T \omega^2}{2\rho v^3} \tau_f \,, \tag{1.1}$$

kde Γ_{an}^2 je stredná kvadratická hodnota konštanty anharmonizmu spojená s Grüneisenovou konštantou, ktorá môže byť vyjadrená vzťahom:

$$\Gamma_{an} = \frac{3\beta_T K_0}{C_V},\tag{1.2}$$

kde β_T je lineárny koeficient šírenia sa tepla, K_0 je izotermický modul všestranného stlačenia, C_V je tepelná kapacita pri konštantnom objeme a ρ je hustota. Relaxačný čas si môžeme vyjadriť zo vzťahu pre tepelnú vodivosť χ :

$$\chi = \frac{1}{3} C_{\nu} v_0^2 \tau \,, \tag{1.3}$$

pričom pod v_0 sa rozumie stredná rýchlosť akustickej vlny, pre ktorú platí:

$$\frac{1}{v_0^3} = \frac{2}{3v_l^3} + \frac{1}{3v_l^3},\tag{1.4}$$

kde v_l a v_t predstavujú rýchlosti pozdĺžnych a priečnych vĺn.

Z predchádzajúcich vzťahov vyplýva, že pre všetky oblasti frekvencií pod 10⁹ Hz je frekvenčná závislosť koeficientu absorpcie akustickej vlny popísaná zákonom ω^2 . Veličiny ρ a Γ_{an} sú slabo závislé od vonkajších faktorov, vrátane teploty. Pri dostatočne vysokých teplotách (porovnateľných s Debyeovskou teplotou $T_D [T > 1/4 T_D]$) je tepelná vodivosť $\chi \sim 1/T$, čomu zodpovedá slabá závislosť α_{ρ} od teploty.

Ak pri šírení akustických vĺn je ich vlnová dĺžka λ menšia, ako sú rozmery vzorky, vzniká ďalší známy mechanizmus interakcie vedúci k zmene rýchlosti a absorpcie akustickej vlny. Tento termoelastický mechanizmus spojený s prechodom tepla z oblastí stlačenia vo vlne do oblasti rozopnutia je závislý od gradientov deformácie a teploty vo vlne. Mikroskopický výpočet koeficientu absorpcie akustickej vlny α_T zahrňujúci výpočty elektrónovej aj fonónovej zložky tepelnej vodivosti χ , ktorá zodpovedá za vyrovnávanie teplôt v stlačených a rozopnutých oblastiach, bol už urobený vo viacerých prácach [2]. Makroskopický popis bez detailnejšieho poznania procesov, ktoré zodpovedajú za tepelnú vodivosť, vedie k nasledovným vzťahom pre koeficient absorpcie α_T a termoelastickú zmenu rýchlosti Δv_T :

$$\alpha_T = K_0^2 \frac{\beta_T^2 T}{\rho C_p} \frac{\omega^2 \tau_T}{1 + \omega^2 \tau_T^2}, \qquad (1.5)$$

$$\Delta v_T = K_0^2 \frac{\beta_T^2 T v_0^2}{\rho C_p} \frac{\omega^2 \tau_T}{1 + \omega^2 \tau_T^2},$$
(1.6)

kde $\tau_T = \frac{\chi}{\rho v_0^2 C_v}$ určuje frekvenčnú hranicu rozdeľujúcu oblasti na tie, v ktorých je možné považovať šírenia akustickej vlny za adiabatické ($\omega \tau_T \ll 1$) alebo za izotermické ($\omega \tau_T \gg 1$). Dôležitosť vplyvov jednotlivých efektov na rôzne veličiny dokážeme určiť zo sledovania ich tepelnej závislosti.

2. AKUSTICKÉ VLNY V POLOVODIČOCH

Akustické vlny v polovodičoch sa ukazujú ako nezvyčajne rôznorodé. Na jednej strane deformujú kryštalickú mriežku a vytvárajú tepelné gradienty, v dôsledku čoho sa prerozdelia voľné elektrické náboje súvisiace s prímesami v objeme vzorky, na druhej strane však prítomnosť elektrónov a dier vplýva na ich akustické vlastnosti. To poukazuje na rôznorodosť fyzikálnych procesov sprevádzajúcich šíriace sa akustické vlny v polovodičoch. Mechanizmy interakcie akustických vĺn s polovodičmi sú spojené hlavne s kvalitou kryštálu, v ktorom sa šíri akustická vlna. Interakcia akustických vĺn s polovodičmi môže nastať prostredníctvom deformačného potenciálu. ale i piezopotenciálu. Prvý typ interakcie je spojený so zmenami pásmovej štruktúry polovodiča v dôsledku deformácie akustickou vlnou, druhý typ interakcie vzniká výsledok pozdĺžneho elektrického poľa v piezoelektrických polovodičoch ako sprevádzajúceho akustickú vlnu. Výsledkom interakcie akustickej vlny s nosičmi náboja sú lokálne elektrické prúdy, ktoré ovplyvňujú rýchlosť a koeficient absorpcie akustickej vlny. Tieto mechanizmy možno vysvetľovať výskytom nedokonalostí v kryštalickej mriežke, či už bodovými defektmi, ich komplexmi, prímesami, dislokáciami atď. Výskyt týchto štrukturálnych nedokonalostí súčasne vplýva aj na procesy, ktoré možno popísať niektorými mechanizmami súvisiacimi s povahou hmoty, ktoré majú svoje miesto tak v ideálnych ako i v reálnych polovodičových kryštáloch (interakcie s kmitmi mriežky, nosičmi náboja, spinovými systémami).

Z hľadiska sledovania akustických vlastností polovodičov sa naša pozornosť sústredí hlavne na procesy týkajúce sa hlbokých centier v polovodičoch.

2.1 Hlboké centrá v polovodičoch a ich interakcie s akustickými vlnami

V súčasnosti sú polovodiče pilierom elektroniky a nachádzajú svoje stále uplatnenie aj v ostatných oboroch vedy a techniky hlavne pre svoje vlastnosti, ktoré možno meniť zmenou množstva prímesi. Tieto prímesi, ktorými sú cudzie atómy zámerne zabudované do kryštalickej mriežky v substitučných polohách, ale aj nečistoty, ktoré predstavujú cudzie atómy náhodne prítomné v kryštalickej mriežke a tiež aj defekty kryštalickej mriežky sa všeobecne rozdeľujú na *plytké* a *hlboké* v závislosti od polohy ich energie v zakázanom pásme.

Plytké prímesi, s ktorými sú viazané stavy v zakázanom pásme veľmi blízko k hranám pásiem, určujú typ a veľkosť vodivosti polovodiča. Obvykle sú minoritnými poruchami a všeobecne vytvárajú ďalšie nabité nosiče – elektróny alebo diery, čím ovplyvňujú vodivosť polovodiča.

Hlboké nečistoty a mriežkové defekty (vakancie, medziuzlové polohy, atď.) tvoria lokálne poruchy spôsobujúce vznik podstatne viacerých energetických stavov, ktoré majú vo väčšine prípadov energie hlboko v zakázanom pásme. Preto tieto nečistoty, mriežkové defekty, resp. komplexy nečistôt a defektov označujeme ako *hlboké centrá* [3]. Okrem nečistôt prechodových kovov sú známe aj ďalšie nečistoty schopné vytvárať hlboké centrá (napr. S, Au, Ag, Zn, atď.) [4, 5]. Mriežková vakancia, ktorá predstavuje chýbajúci atóm v inak ideálnej kryštalickej mriežke a vlastný intersticiálny atóm hosťujúcej mriežky vtlačený navyše do kryštalickej mriežky predstavujú jednoduché bodové poruchy, ktoré spolu vytvárajú základ pre konštrukciu ďalších možných defektov kryštalickej mriežky (dvojvakancie, Frenkelove páry (vakancia-intersticiál), malé zhluky a dokonca aj povrchy) [6]. Vakancie z hľadiska štrukturálneho aspektu ako mriežkové defekty zavádzajú tiež elektrónové hladiny do zakázaného pásma.

Je všeobecne známe, že v blízkosti hlbokých centier vzniká mriežková relaxácia. Pretože hlboké centrum na rozdiel od plytkých nečistôt zavádza silný lokálny poruchový potenciál, možno predpokladať, že hostiteľské atómy vytvoria v blízkosti hlbokého centra nové rovnovážne podmienky. Pri ultrazvukovej deformácii sú dva typy mriežkovej relaxácie, pričom jedna chráni symetriu hlbokého centra a druhá redukuje symetriu okolia. Mriežková relaxácia v prípade niektorých centier ovplyvňuje také procesy v polovodičoch, akými sú samozáchyt (keď v inak perfektnom kryštále elektrón vo vodivostnom pásme (alebo diera vo valenčnom pásme) indukuje lokálnu mriežkovú deformáciu, ktorá vytvorí lokalizovaný potenciál, ktorý zachytí elektrón (dieru) vo viazanom stave), ďalej elektrónovo-dierová rekombinácia prostredníctvom mnohofonónovej emisie, rekombináciou rozšírené reakcie defektov, trvalá fotovodivosť atď. [3].

Hlboké centrá na rozdiel od plytkých nečistôt pôsobia hlavne ako pasce pre nosiče náboja alebo rekombinačné centrá, pričom ovplyvňujú dobu života týchto nabitých nosičov. Preto je potrebné redukovať ich výskyt v súčiastkach pracujúcich v oblasti krátkych časov, ako sú rýchle napríklad spínače alebo v zariadeniach využívajúcich energiu záchytu, resp. rekombinácie uvoľnených fotónov, napríklad v diódach emitujúcich svetlo - LED (light emission diode). Hlboké centrá majú tiež dôležitú úlohu aj v procesoch difúzie a určitých reakciách, pri ktorých dochádza k zmene modifikácie materiálov (oxidácia, rekryštalizácia).

Okrem hlbokých centier a plytkých nečistôt sa v polovodičoch môžu vyskytovať aj iné typy defektov, napríklad dislokácie a hranice zŕn. Tieto poruchy majú podstatnejší vplyv na makroskopické vlastnosti (pružnosť, pevnosť, krehkosť) než na elektrické.

2.1.1 Mechanizmy záchytu, emisie a rekombinácie

Po zachytení elektrónov a dier hlbokými centrami sa voľne nabité nosiče stávajú viazanými, pričom sa uvoľní zodpovedajúce množstvo energie, zväčša niekoľko desatín eV. Takéto hlboké centrum sa potom klasifikuje ako *elektrónová* alebo *dierová pasca*. Ak však po zachytení minoritného nosiča následne zachytí hlboké centrum aj majoritný nosič, výsledkom je anihilácia voľného páru elektrón-diera a takéto centrum nazývame *rekombinačným*. Energia, ktorá sa uvoľní počas záchytu môže byť emitovaná vo forme svetla (žiarivé prechody) alebo prevedená na iný elektrón či dieru (Augerov proces), prípadne prevedená na fonónové módy (kaskádový mechanizmus alebo mnohofonónová emisia).

Luminiscencia, ktorá vzniká žiarivým prechodom, je vhodná pre štúdium elektrónových stavov hlbokých centier. Zo vzniku fonónových postranných pásiem v dôsledku emisie svetla sprevádzanej emisiou alebo absorpciou fonónov môžeme získať užitočné informácie o symetrii týchto centier. Svoje praktické využitie našla luminiscencia v diódach emitujúcich svetlo – LED.

Keďže pravdepodobnosť nežiarivej Augerovej rekombinácie závisí od koncentrácie voľných nosičov náboja, nie je zvyčajne dominantnou a vyskytuje sa len u vysokodopovaných materiáloch.

Ak tvorí hlboké centrum série tesne ležiacich excitačných energetických hladín v blízkosti hrany pásma, môže dôjsť ku kaskádovému záchytu. Nosič sa potom cez celú

reťaz pohybuje tak, že emituje každý raz jeden alebo viac fonónov. Ak nosič padne na základný stav, aj v tomto prípade nastane emisia. Pravdepodobnosť reemisie však klesá s rastúcou väzbovou energiou. Tento proces je typický pre plytké centrá. Elektrón a diera dosiahnu konečný stav, keď excitované stavy už nie sú až tak blízko seba a keď ďalší krok si vyžaduje mnohofónový prechod alebo dokonca emisiu fotónu. Pri dostatočne nízkej teplote je reemisia prakticky zanedbateľná.

Pri vysokých teplotách elektróny difundujú smerom k najnižším stavom pod vodivostným pásmom, ktoré sú dostupné pre fofónový kaskádový proces. Ak najnižší stav dostupný kaskádovým procesom leží na energii E_1 pod vodivostným pásmom, potom *účinný prierez elektrónového záchytu* σ_n^t vo vysokoteplotnej limite je daný výrazom [7]:

$$\sigma_{n}^{t} = \frac{v_{2}g_{x}}{v_{th}N_{c}}e^{\frac{E_{1}}{k_{B}T}},$$
(2.1)

kde v_2 je rýchlosť pomalého prechodu po kaskádovom procese, g_x je degenerácia najnižšieho kaskádového stavu, $v_{th} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m_n^*}}$ je stredná tepelná rýchlosť elektrónov, m_n^* je efektívna hmotnosť hustoty stavov a N_c predstavuje efektívnu hustotu stavov vo vodivostnom pásme. Excitované stavy hlbokých centier však môžu byť ovplyvnené nielen procesmi záchytu, ale aj emisie. Prechod zo základného stavu E_2 do excitovaného stavu je limitným procesom rýchlosti pri vysokých teplotách. Emisia je teda daná vzťahom:

$$e_n^t = \frac{v_2 g_x}{g_g} e^{\frac{-E_2}{k_B T}},$$
 (2.2)

kde e_n^t predstavuje *tepelnú emisnú rýchlosť* a g_g je *degenerácia základného stavu*. Pre nízke teploty je teda tepelná závislosť úmerná *exp* [-($E_1 + E_2$)/(k_BT)]. Vzťah medzi tepelnou emisnou rýchlosťou e_n^t a záchytným účinným prierezom σ_n^t súvisí so zmenou *Gibbsovej voľnej energie* ΔG_n podľa vzťahu:

$$e_n^t = \sigma_n^t v_{th} N_c e^{\frac{\Delta G_n}{k_B T}}.$$
(2.3)

Záchyt alebo rekombinácia nosičov má z hľadiska vodivosti jeden bezprostredný a zreteľný dôsledok: počet nosičov náboja sa znižuje, a tým sa redukuje aj vodivosť. Pre polovodiče a izolanty, ktoré majú skutočne viazané stavy nosičov v zakázanom pásme, môže mať záchyt alebo rekombinácia z hľadiska defektu vážne dôsledky. Prvoradým vplyvom záchytu je teda zmena nabitého stavu defektu. Rozdielne nabité stavy toho istého hlbokého centra môžu mať rozdielne bariéry pre migráciu alebo pre reakciu s ostatnými

centrami. Takýto záchyt nosiča môže urýchliť alebo spomaliť migráciu defektov, resp. jednotlivých reakcií defektov. Záchytom dochádza k zmene symetrie a nová poloha po záchyte nie je totožná s tou pred záchytom. Pri záchyte dvoch nosičov sa centrum môže stať vzhľadom na rekombináciu nestabilné, pričom jeden z nosičov sa môže presunúť do valenčného pásma a druhý do vodivostného.

Spomedzi niekoľkých mechanizmov migrácie rekombináciou rozšírených defektov spomeňme napr. mechanizmus uvoľnenia energie alebo lokálneho zohriatia, pri ktorom je energia rekombinácie premenená na vibračnú energiu; mechanizmus lokálnej excitácie, v ktorom sa časť rekombinačnej energie prenesie na stupne voľnosti elektrónu a defekt prejde do excitovaného stavu, ktorý môže mať nižšiu energiu pre pohyb; mechanizmus netepelnej migrácie, ktorý sa vyskytuje v tom prípade, ak základný stav rôznych nabitých stavov daného defektu odpovedá rôznym polohám, pričom striedavým záchytom elektrónov a dier sa dostane defekt z jedného nabitého stavu do druhého a teda z jednej polohy do druhej [3].

Elektrónová štruktúra rekombinačných centier, či sú to bodové defekty, nečistoty alebo zložitejšie komplexy, musí preukazovať niekoľko význačných vlastností:

musí vyprodukovať prinajmenšom aspoň jeden stabilný elektrónový stav hlboko v zakázanom pásme,

- defekt musí mať veľký záchytný prierez, zvlášť pre minoritné nosiče.

Presnú charakteristiku rekombinačného centra teda určíme zmeraním koncentrácie a hĺbky energie špecifického hlbokého elektrónového stavu, určením jeho elektrónového, resp. dierového záchytného prierezu.

2.1.2 Interakcia akustických vĺn s hlbokými centrami

Akustická vlna prostredníctvom poľa deformácií a teplôt môže spôsobiť prerozdelenie hlbokých centier v priestore dvoma základnými spôsobmi. Prvý nastane, keď hlboké centrum vyvolá zmenu pôvodnej symetrie kryštalickej mriežky vo svojom okolí. Deformácia vlnou potom narúša existujúce rozdelenie defektov, čo určuje ich pohyb (migráciu) a prerozdelenie na nový rovnovážny stav. K prerozdeleniu však dochádza len v rámci jednej až dvoch elementárnych buniek kryštalickej mriežky. Ak akustická vlna narúša rovnovážne orientačné rozdelenie defektov v jednotlivých elementárnych bunkách a ak zapríčiní vznik gradientov deformácií a teploty, potom sa zmení stredná termodynamická rovnovážna koncentrácia týchto defektov, zmena koncentrácie podnieti difúziu defektov z oblasti so zvýšenou koncentráciou do oblastí s nižšou koncentráciou. Iný

mechanizmus interakcie akustickej vlny s defektmi sa vyskytuje v kryštále, kde existujú okrem bodových porúch i tzv. Frenkelove defekty, ktoré vznikajú, ak v dôsledku tepelnej excitácie prejde atóm do intersticiálnej polohy [8].

Hlboké centrá často samé hrajú úlohu dopujúcich prímesi, pričom menia elektrické vlastnosti kryštálov. Taktiež dopujúce prímesi vytvárajú s hlbokými centrami komplexy, ktoré ovplyvňujú vlastnosti polovodičov. Ak sa energia elektrónov nachádzajúcich sa na rôznych energetických hladinách pri deformácii kryštálu mení, potom musí dôjsť aj k prerozdeleniu elektrónov na energetických hladinách. Toto prerozdelenie nastáva s konečnou rýchlosťou a je charakterizované medzihladinovým relaxačným časom, pričom vznikajú doplňujúce zmeny rýchlosti i koeficientu absorpcie [9]. Tento efekt možno pozorovať len v silne dopovaných polovodičoch a v dôsledku veľmi krátkych medzihladinových relaxačných časov len pri vysokých frekvenciách ($f \approx 10^9 - 10^{10}$ Hz) a nízkych teplotách.

Ďalší prípad interakcie je spojený s narušením rovnovážneho rozdelenia voľných nosičov náboja v priestore dôsledkom deformácií akustickou vlnou za prítomnosti gradientu deformácií. V dôsledku vzniku elektrického poľa sprevádzajúceho vlnu sa vyskytujú odchýlky od rovnovážneho priestorového rozdelenia voľných nosičov náboja v polovodičoch. Vznik tohto poľa charakterizovaného gradientom elektrického potenciálu alebo napätia môže byť spôsobený buď tzv. deformačným potenciálom alebo piezoelektrickým potenciálom. Deformačný potenciál sa zavádza pre popísanie zmeny štruktúry energetických pásiem pri deformácii kryštalickej mriežky, pričom sa predpokladá, že táto zmena je úmerná deformácii [10]. Koeficientom úmernosti je deformačná konštanta, ktorá určuje hodnotu lokálneho elektrického poľa. Druhý potenciál vzniká len v piezoelektrických polovodičoch v mriežke s chýbajúcim stredom inverzie. V dôsledku piezoelektrického efektu vedie lokálna deformácia k vzniku napätia elektrického poľa úmerného deformácii [11,12]. Ak sa v kryštále vyskytuje aj gradient deformácie, vzniká gradient elektrického poľa, pričom dochádza k prerozdeleniu elektrónov v priestore, vzniku elektrického prúdu sprevádzajúceho zmenu rýchlosti a koeficienta absorpcie akustickej vlny. Frekvenčné a teplotné intervaly sú určené dvoma charakteristickými relaxačnými časmi – maxwellovským τ_M a difúznym τ_D .

Maxwellovský relaxačný čas τ_M charakterizuje dynamiku procesov prebiehajúcich vo vodivostnom pásme a je určený elektrickou vodivosťou σ a dielektrickou permitivitou prostredia ε vzťahom [3]:

$$\tau_M = \frac{\varepsilon}{\sigma}.$$
 (2.4)

Difúzny relaxačný čas τ_D bezprostredne vplýva na procesy vytvárania rovnováhy medzi vodivostným pásmom a rôznymi hlbokými centrami zachytávajúcimi nosiče a je určený koeficientom difúzie nosičov náboja:

$$\tau_D = \frac{1+l}{\omega_D (1+lb)},\tag{2.5}$$

kde $l = n_0 / p_0$ (podiel koncentrácií voľných nosičov náboja – elektrónov a dier), $b = \mu_n / \mu_p$ (podiel pohyblivostí nosičov, kde $\mu_n = qD_n / (k_B T)$, pričom D_n predstavuje koeficient difúzie elektrónov) a $\omega_D = v^2 / D_n$ (difúzna frekvencia charakterizujúca rýchlosť difúzie, kde rýchlosť $v = \omega / k$).

Akustické vlny v dopovaných polovodičoch narúšajú priestorové usporiadanie nosičov. Existuje niekoľko mechanizmov, ktorými sa vytvorí väzba medzi defektmi nachádzajúcimi sa v kryštále a voľnými nosičmi náboja [3]:

- keďže pôvodne elektricky neutrálne hlboké centrá v polovodičoch deformujú pôvodnú kryštalickú mriežku, vytvoria v zakázanom pásme doplnkové lokálne energetické hladiny akceptorového aj donorového typu. Potom pri zvyšovaní teploty alebo svetelnej či napäťovej excitácii dochádza k zmene koncentrácie voľných nosičov náboja aj v dôsledku výskytu doplnkových hladín hlbokých centier. Akustická vlna pri prechode takýmto polovodičom moduluje rovnovážnu koncentráciu hlbokých centier, pričom sa mení aj rovnovážna koncentrácia voľných nosičov náboja.
- Ihlboké centrá v závislosti od polohy v kryštalickej mriežke môžu vystupovať buď ako elektricky neutrálne alebo v ionizovaných stavoch. Akustická vlna vytvárajúca priestorové prerozdelenie hlbokých centier môže takto meniť aj koncentráciu voľných nosičov náboja.
- pretože hlboké centrá vstupujú do rôznych spojení v kryštalickej mriežke polovodičov, môžu prejavovať rôzne elektricky nabité stavy, pričom dodávajú voľné nosiče náboja. Takto môžu začať prebiehať deje, pri ktorých budú prechádzať hlboké centrá z jedného nabitého stavu do iného.

Akustická vlna meniaca rovnovážnu koncentráciu hlbokých centier alebo narúšajúca rovnováhu vzniku a zániku rôzne nabitých stavov hlbokých centier súčasne narúša aj rovnováhu rozdelenia nosičov náboja vo vodivostnom pásme. K tomuto narušeniu rovnováhy čiastočne dochádza aj cez valenčné pásmo, pričom sa vytvorí dodatočné elektrické pole, pod ktorého vplyvom dochádza k pohybu nosičov náboja.

Interakcia akustickej vlny s voľnými nosičmi náboja sa môže prejavovať v dvoch smeroch. Na jednej strane elektricky neutrálne hlboké centrá svojou prítomnosťou vytvárajú dodatočnú deformáciu kryštalickej mriežky, ktorá môže zakriviť dno vodivostného a vrch valenčného pásma [13], čo zapríčiňuje zmenu potenciálnej energie nosičov a spôsobí ich prerozdelenie. Akustická vlna šíriaca sa polovodičom potom moduluje koncentráciu hlbokých centier, pričom mení zakrivenie dna vodivostného pásma a vrch valenčného pásma, čím podmieňuje nové prerozdelenie voľných nosičov v dôsledku zmeny ich potenciálnej energie.

Pretože počet hlbokých centier je nezávislý od ich povahy, v rámci relaxačnej teórie môžeme písať [14]:

$$\frac{\partial \delta N}{\partial t} = \frac{1}{\tau'} \left(\delta N - \frac{N_0 K_0 \Omega_{ik} u_{ik}}{k_B T} \right), \tag{2.6}$$

kde δN predstavuje zmenu pôvodného počtu hlbokých centier N_0 pod vplyvom akustickej vlny, Ω_{ik} sú zložky tenzora deformácii, K_0 je izotermický modul všestranného stlačenia a τ' je doba života hlbokých centier. Pre energiu interakcie akustickej vlny U_{int} s voľnými nosičmi cez vlnou spôsobenú deformáciu platí [3]:

$$U_{int} = \frac{N_0 K_0 \Omega_{mn}^2 u_{mn}}{k_B T (1 + i\omega \tau')}.$$
 (2.7)

Ak doba života voľných nosičov $\tau_H \rightarrow \infty$, čo znamená, že javy rekombinácie a záchytu sa prejavia v plnosti, pre frekvencie $\omega \ll \omega_D$, kedy možno zanedbať procesy difúzie dostávame [3]:

$$\alpha = \frac{n_0 \left(N_0 K_0 \Omega_m^2 \varepsilon_m \right)^2}{2 (k_B T)^3 \rho v^3 (1+l)} \frac{\omega^2 \tau'}{(1+\omega^2 \tau'^2)}, \qquad (2.8)$$

čiže koeficient absorpcie zvuku α nezávisí na dobe vytvorenia voľných nosičov, ale je určený zotrvačnosťou procesov modulácie vzniku a zániku bodových defektov.

Ak budeme teraz sledovať šíriacu sa akustickú vlnu z hľadiska zmeny lokálnej koncentrácie voľných nosičov nádoja v dôsledku modulácie pravdepodobnosti prechodov medzi ionizovanými hlbokými centrami, pre frekvenčnú závislosť α určenú dobou života voľných nosičov náboja τ_H a hlbokých centier τ' a tiež aj pomerom ω / ω_D , keď napríklad $\omega \tau_H >> 1$ a $\omega / \omega_D << 1$ môžeme písať:

$$\alpha \approx \frac{rp_0 \left(K_0 \Omega_{ik}\right)^2}{2b(k_B T)\rho v^3 \omega_D \tau_H^2} \frac{\omega \tau'}{\left(1 + \omega^2 {\tau'}^2\right)},\tag{2.9}$$

kde *r* určuje pomer medzi celkovou zmenou koncentrácie voľných nosičov a zmenou spôsobenou akustickou vlnou a deformačný potenciál hlbokých centier $\frac{N_0 K_0 \Omega_{ik}^2 \varepsilon_{ik}}{k_B T}$ sme

zamenili za $K_0 \Omega_{ik}$.

Keď $\omega/\omega_D \ll l$, $\omega\tau_M \gg \tau'/\tau_M$, $\omega^2 \tau_H/\omega_D \gg l$, pre dlhé doby života nosičov náboja τ_H dostaneme [3]:

$$\alpha \approx \frac{r p_0 \left(K_0 \Omega_{ik}\right)^2}{2b(k_B T) \rho v^3 \omega_D} \frac{\omega^4 \tau_H^2}{\left(1 + \omega^2 \tau'^2\right)}.$$
(2.10)

Ak je doba života nosičov náboja veľmi veľká, t.j. $\omega \tau_H \rightarrow \infty$, potom [3]

$$\alpha \to \frac{r p_0 (K_0 \Omega_{ik})^2 \omega^2}{2b(k_B T) \rho v^3 \omega_D} \to 0.$$
(2.11)

Akustické parametre šíriacej sa akustickej vlny môže výrazne ovplyvniť dopovanie i kompenzácia: zmenou rovnovážnej koncentrácie voľných nosičov môžeme ovplyvniť τ_M , narušenie mriežky prímesou spôsobí vznik defektov, t. j. mení N_0 , pri dopovaní i kompenzácii sa mení r, tak v module ako i vo frekvenčnej oblasti. Ktorý z mechanizmov interakcie je najdôležitejší, závisí od typu polovodiča, jeho kryštalickej mriežky a kinetiky vytvárania hlbokých centier.

2.2 Akustické vlny v piezoelektrických polovodičoch

Piezoelektrické polovodiče tvoria významnú skupinu materiálov používaných pri príprave polovodičových súčiastok a zariadení. Akustické vlny v týchto materiáloch sú doprevádzané elektromagnetickou vlnou a naopak, takže šíriaca sa mechanická vlna musí spĺňať tak stavové mechanicko-piezoelektrické rovnice ako aj Maxwellove rovnice. Šírenie sa čistej akustickej vlny v piezoelektrickom polovodiči nie je teda možné, pretože tu existuje väzba medzi veličinami pružných deformácií a veličinami elektromagnetického poľa. Útlm a zmena rýchlosti akustickej vlny sa vyskytuje v dôsledku interakcie s nábojmi zoradenými vnútorným elektrickým poľom. Keď je energia z akustickej vlny prevedená na nosiče náboja, útlm vlny rastie. Keďže nosiče nedokážu sledovať akustickú vlnu, dochádza k stratám (môže však nastať aj opačná situácia, keď nosiče náboja môžu odovzdať svoju energiu vlne a tak ju zosilniť). Súvis medzi zložkami tenzora deformácie a elektrického poľa v piezoelektrických materiáloch popisujú základné stavové rovnice:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} - \beta_{kij} E_k , \qquad (2.12)$$

$$D_i = \beta_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ik} E_k, \qquad (2.13)$$

kde T_{ij} sú zložky tenzora napätia, c_{ijkl} sú zložky tenzora elastických konštánt, S_{kl} sú zložky tenzora deformácie, β_{kij} sú zložky tenzora piezoelektrických konštánt, E_k a D_i predstavujú vektor intenzity a indukcie elektrického poľa a ε_{ik} sú zložky tenzora permitivity. Indexy *i*, *j*, *k*, *l* nadobúdajú hodnoty od *l* do *3*.

Tieto rovnice, ktoré vyjadrujú mechanické napätie T, resp. elektrickú indukciu D pomocou deformácie S a intenzity elektrického poľa E potvrdzujú, že do vlnovej rovnice popisujúcej šírenie sa akustických vĺn sa musia zahrnúť aj členy popisujúce elektrické pole a naopak, Maxwellove rovnice musia obsahovať aj členy charakterizujúce mechanické napätie. Takže výskyt piezoelektrických vlastností vedie k vzájomnému prepojeniu troch akustických módov – dvoch priečnych vĺn a jednej pozdĺžnej s dvoma priečnymi elektromagnetickými vlnami.

Analýza interakcie akustickej vlny s nosičmi náboja v piezoelektrických polovodičoch závisí od vzťahu medzi strednou dráhou voľného pohybu nosičov l a akustickou vlnovou dĺžkou λ ($\lambda = 2\pi/k$, kde k je vlnové číslo):

- ak kl << 1, využijeme makroskopickú teóriu, v ktorej sa na akustickú vlnu pozerá ako na klasickú vlnu spôsobujúcu porušenie rozdelenia náboja, vtedy sa problém redukuje na riešenie piezoelektrickej rovnice spolu s Poissonovou rovnicou, vlnovou rovnicou a rovnicou spojitosti zahrňujúcou rozdelenie nabitých nosičov,
- ak kl >> 1, tento prípad riešime ako interakciu voľných elektrónov s kvantami kmitov akustického poľa (elektrónovo-fonónová interakcia). Tento prípad je aktuálny pri vysokofrekvenčných akustických vlnách s frekvenciami $\omega > 1GHz$ [15].

V ďalšom vyšetrovaní sa sústredíme na prvý prípad, pretože prevážna časť akustických (ultrazvukových) meraní sa robí pri značne nižších frekvenciách ($kl \ll 1$). Budeme predpokladať, že kryštálom polovodiča v piezoaktívnom smere sa šíri rovinná, či už pozdĺžna alebo priečna akustická vlna. Ak smer šírenia tejto vlny v rámci pravouhlého súradnicového systému je totožný s osou *x*, deformáciu *S* môžeme vyjadriť ako $\delta u / \delta x$, kde *u* je výchylka častíc prostredia rovnobežná s osou *x* pri pozdĺžnej vlne alebo ležiaca v rovine *yz* pri priečnej vlne. Potom je výhodnejšie pracovať s jednorozmerným systémom, v rámci ktorého sa predchádzajúce rovnice (2.12) a (2.13) zredukujú na tvar [3]:

$$T = cS - \beta E, \qquad (2.14)$$

$$D = \beta S + \varepsilon E , \qquad (2.15)$$

kde *c* a β sú modul pružnosti a piezoelektrická konštanta, zodpovedajúce vybraným smerom šírenia a polarizácii vlny. Vlnová rovnica a Poissonova rovnica budú mať tvar:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \qquad (2.16)$$

$$\frac{\partial D}{\partial x} = -qn', \qquad (2.17)$$

kde ρ je hustota materiálu a n' predstavuje odchýlku od rovnovážnej koncentrácie vodivostných elektrónov n_0 (bez prítomnosti akustickej vlny) zapríčinenou práve akustickou vlnou. Znamienko náboja bolo zvolené tak, aby rovnice zodpovedali n-typu polovodiča. Vzťah medzi hustotou prúdu a elektrickým poľom má tvar:

$$j = q(n_0 + n')\mu_n E + qD_n \frac{\partial n'}{\partial x}, \qquad (2.18)$$

kde μ_n je pohyblivosť elektrónov. Rovnica pre prúdovú hustotu musí byť ešte doplnená rovnicou spojitosti:

$$\frac{\partial j}{\partial x} = q \frac{\partial n'}{\partial t}.$$
(2.19)

Rovnice (2.14) a (2.16) vedú k následovnej vlnovej rovnici:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial E}{\partial x}.$$
(2.20)

Z rovníc (2.14) až (2.18) môžeme odvodiť vzťahy pre disperziu a útlm akustickej vlny. Tieto rovnice majú riešenie za predpokladu, že priestorovo-časová závislosť všetkých premenných má tvar zodpovedajúci rovinnej vlne, čiže:

$$E = E_0 + E_1 e^{i(\omega t - kx)}, (2.21)$$

$$D = D_0 + D_1 e^{i(\omega t - kx)}, (2.22)$$

kde členy E_0 a D_0 zahŕňajú prítomnosť akéhokoľvek jednosmerného elektrického poľa naloženého v smere *x*, ktorý prispieva k vytvoreniu driftu elektrónov.

Rýchlosť a útlm akustickej vlny v piezoelektrických polovodičoch môžeme vyjadriť vzťahmi:

$$\alpha = \frac{\beta^2 \omega_c}{2c \varepsilon \gamma v_0} \left[1 + \frac{1}{\gamma^2} \left(\frac{\omega_c}{\omega} + \frac{\omega}{\omega_D} \right)^2 \right]^{-1}, \qquad (2.23)$$

$$v = v_0 \left[1 + \frac{\beta^2 \gamma^2 + \left(\frac{\omega_c}{\omega_0} + \frac{\omega^2}{\omega_D^2}\right)}{2c\varepsilon\gamma^2 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} + \frac{\omega}{\omega_D}\right)^2} \right], \qquad (2.24)$$

kde $\omega_c = \sigma / \varepsilon$ je vodivostná frekvencia, $\omega_D = v^2 / D_n$ difúzna frekvencia, $v = \omega / k$ je rýchlosť, $\gamma = l - v_d / v$ je parameter, ktorý je mierou pomeru elektrónovej driftovej rýchlosti $v_d = \mu_n E_0$ spôsobenej elektrickým poľom k rýchlosti akustickej vlny.

Ak bude akustická vlna v piezoelektrickom polovodiči modulovať koncentráciu hlbokých centier, potom aj neutrálne defekty vytvoria prídavnú deformáciu kryštalickej mriežky, čiže spôsobujú prídavné piezoelektrické pole. Ak deformácia akustickou vlnou mení lokálne koncentrácie voľných nosičov náboja a nabitých hlbokých centier, vzniká prídavná polarizácia elementárnych objemov, takže opäť sa mení piezoelektrické pole.

Výskyt piezoelektrického efektu vedie k prídavnému zavedeniu energie akustoelektrickej interakcie akustickej vlny s polarizačným prostredím. V súlade s [16] je zmena voľnej energie jednotky objemu s vektorom polarizácie jednotky objemu P pri zmene vonkajšieho poľa E_v rovná $P\delta E_v$. Pri výskyte piezoelektrického efektu v polovodiči vystupuje v dôsledku vonkajšieho poľa piezoelektrické pole vytvorené deformáciou akustickej vlny, pričom polarizácia jednotkového objemu je úmerná deformácii:

$$P = \beta \frac{\partial u}{\partial x}.$$
 (2.25)

Preto vo vlnovej rovnici (2.20) vystupuje na pravej strane člen:

$$\nabla (\nabla Q)^{-1} U_{int} = \beta \frac{\partial E}{\partial x}.$$
(2.26)

Ak teda zanedbáme difúzne procesy, pôvodný systém rovníc (2.14) až (2.20) určujúci koeficient absorpcie a zmenu rýchlosti akustickej vlny v piezoelektrickom polovodiči za prítomnosti hlbokých centier bude mať tvar:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{1}{\rho v^2} \beta \frac{\partial E}{\partial x}, \qquad (2.27)$$

$$\varepsilon \frac{\partial E}{\partial x} + \beta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = (\delta n - \delta N)q, \qquad (2.28)$$

$$\frac{\partial j}{\partial x} = q \frac{\partial n}{\partial t},\tag{2.29}$$

$$j = \sigma E , \qquad (2.30)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \left(\partial N - \frac{K_0 \Omega N_0}{k_B T} \right).$$
(2.31)

kde δn a δN sú odchýlky od rovnovážnych koncentrácií voľných nosičov náboja n_0 a pôvodného počtu hlbokých centier N_0 , K_0 je izotermický modul všestranného stlačenia, Ω je tenzor deformácii a τ predstavuje relaxačný čas. Takže koeficient absorpcie a zmenu rýchlosti spôsobené priamou elektrónovo-fonónovou interakciou prostredníctvom piezopotenciálu za prítomnosti hlbokých centier možno vyjadriť v tvare:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\beta l K_0 \Omega N_0 (1 + \omega_n \tau')}{\rho v^2 k_B T (1 + \omega^2 \tau'^2) (1 + \omega_M^2 / \omega^2)},$$
(2.32)

$$\Delta v = \frac{1}{2} \frac{\beta l K_0 \Omega N_0 (\omega_M / \omega - \omega \tau')}{\rho v \varepsilon k k_B T (1 + \omega^2 {\tau'}^2) (1 + \omega_M^2 / \omega^2)}, \qquad (2.33)$$

kde ω_M predstavuje maxwellovsku frekvenciu a ďalšie veličiny boli už definované v predchádzajúcich častiach.

2.3 Akustické vlny v nehomogénnych polovodičoch

Predpokladajme isté slabé nehomogenity, ktorých rozmery vyhovujú podmienke makroskopickosti, ale sú malé v porovnaní s rozmermi vzorky a merných kontaktov, takže charakteristické rozmery nehomogenít prevyšujú debyeovský polomer r_D aj voľnú dráhu pohybu nosičov *l*. Potenciál takýchto nehomogenít priestorovo moduluje koncentráciu rovnovážnych nosičov $n(\mathbf{r})$, pričom vytvára vnútorné elektrické pole, ktoré prerozdeľuje nerovnovážne nosiče. Rozmery týchto nehomogenít sú však dostatočne veľké na to, aby sme mohli zaviesť pojem lokálnej vodivosti. Rovnice popisujúce systém pozostávajú z Maxwellových rovníc a Ohmovo zákona, pričom niektoré veličiny sú nahradené ich strednými hodnotami, čím sú nezávislé od rozmerov nehomogenít, tvaru vzorky a kontaktov [17]. Aj koeficient útlmu akustickej vlny, ktorá sa šíri týmto polovodičom, možno určiť stredovaním lokálnej hodnoty koeficienta útlmu $\alpha(x)$ po dĺžke vzorky [18]:

$$\overline{\alpha} = \frac{1}{L} \int_{0}^{L} \alpha(x) \mathrm{d}x, \qquad (2.34)$$

kde *L* je dĺžka vzorky v smere šírenia sa akustickej vlny.

Takýto pohľad však nie je vždy správny, pretože výskyt spoločných bariér vedie k vnútorným elektrickým poliam, ktoré ovplyvňujú vytváranie elektrónových zhlukov [19]. Vplyv elektrických nehomogenít na absorpciu a zosilnenie akustických vĺn sa v niektorých prípadoch riešil pomocou modelu, v ktorom sa nehomogénne prostredie modulovalo

striedajúcimi sa vrstvami hrúbky d_1 a d_2 majúcimi rôznu elektrickú vodivosť σ_1 , resp. σ_2 [20]. Aj tento model je však ohraničený.

Pri skúmaní šírenia sa akustických vĺn v slabo nehomogénnych polovodičoch sa predpokladá splnenie podmienky $kl \ll 1$, čo znamená, že môžeme využiť hydrodynamický popis procesu interakcie akustických vĺn s nosičmi náboja. Ak uvažujeme elektrónový polovodič, v ktorom vplyv dier môžeme zanedbať a taktiež v každom malom objemovom elemente platia Maxwellove rovnice a teória pružnosti, proces šírenia sa akustických vĺn v nehomogénnom polovodiči môžeme popísať nasledujúcim systémom rovníc [20]:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \tilde{v} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial E}{\partial x}, \qquad (2.35)$$

$$\frac{\partial j}{\partial x} = q \frac{\partial n'}{\partial t}, \qquad (2.36)$$

$$j = e\mu n(\mathbf{r})E + qD_n \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial x}, \qquad (2.37)$$

$$D = \varepsilon E + \beta S, \qquad (2.38)$$

$$\frac{\partial D}{\partial x} = -4\pi q n', \qquad (2.39)$$

Tento systém rovníc je navonok analogický rovniciam popisujúcim šírenie akustických vĺn v homogénnom polovodiči, avšak sú tu isté podstatné odlišnosti:

- hustota nosičov n(r) = n₀(r) + n' je funkciou súradníc a skladá sa z dvoch častí stacionárnej n₀(r) a nestacionárnej n', ktorú spôsobila akustická vlna;
- intenzita elektrického poľa E = E + E_i, kde E je premenné elektrické pole vytvorené akustickou vlnou a E_i je vnútorné elektrické pole spojené s nehomogenitami;
- závislosť veličín n', E, j, D od súradníc obsahuje okrem harmonickej zložky ~exp(ikx) spôsobenej akustickou vlnou aj zložku vyjadrujúcu závislosť od nehomogenity vzorky.
- každá veličina z predchádzajúcich rovníc (2.35) až (2.39) sa teda môže vyjadriť v tvare:

$$a(\mathbf{r}) = \langle a \rangle + \delta a(\mathbf{r}), \qquad (2.40)$$

kde $\langle a \rangle$ predstavuje strednú hodnotu príslušnej veličiny v rámci vzorky a $\delta a(\mathbf{r})$ je fluktuačný príspevok, ktorý sa môže rozložiť do Fourierovho radu [21]:

$$\delta a(\mathbf{r}) = \sum_{k' \neq 0} a_{k'} \exp(ik'\mathbf{r}), \qquad (2.41)$$

23

ktorého stredná hodnota $\langle \delta a(\mathbf{r}) \rangle = 0$. Pomocou vyjadrenia efektívnej vodivosti by sme mohli dospieť k posúdeniu vplyvu nehomogenít na šírenie sa akustickej vlny v polovodiči v najčastejšie sa vyskytujúcich prípadoch.

Pri slabo nehomogénnych polovodičoch v najčastejších prípadoch, t.j. kedy:

1) $n_k \neq 0$, $\epsilon kk' D_0 << 4\pi e \mu < n >$; $B_{k'} = 0$, pričom

$$B_{k'}(k) = \frac{D_n k k' n_{k'}}{4\pi \langle n \rangle} \left(e \mu \langle n \rangle - \frac{i \omega \varepsilon}{4\pi} \right)^{-1}, \quad \sigma_0 = \mu \langle n \rangle \quad \text{a} \quad \delta n^2 = \sum_{k'} n_{k'} n_{-k'} \text{ predstavuje strednú}$$

kvadratickú odchýlku koncentrácie nosičov od $\langle n \rangle$, dostávame vzťah pre útlm akustickej vlny:,

$$\alpha_1 \cong \alpha_0 \left(1 - \frac{1}{3} \frac{\delta n^2}{\langle n \rangle^2} \frac{3\omega^2 \tau_M^2 - 1}{\left(1 + \omega^2 \tau_M^2 \right)^2} \right), \tag{2.42}$$

kde $\alpha_0 = \left(K^2 \omega / 2v_0 \right) \left(\frac{\omega \tau_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2}\right) a K^2 = \beta / v\varepsilon.$

Započítanie nehomogenít už v prvom priblížení vedie k osobitostiam koeficienta absorpcie α_1 v závislosti od $\omega \tau_M$. Prítomnosť nehomogenít jednak znižuje výšku maxima α_1 ($\omega \tau_M$), a taktiež poloha maxima α_1 sa nezhoduje s polohou maxima α_0 v porovnaní s homogénnym polovodičom pre homogénny prípad [11].

2) $n_k \neq 0$, $\varepsilon kk' D_0 \ll 4\pi e\mu \ll n \gg$; $B_k \neq 0$ pre koeficient absorpcie môžeme písať:

$$\alpha_2 \cong \alpha_1 - \frac{1}{2} K^2 \frac{\omega}{\omega_D} f\left(\frac{\delta n^2}{\langle n \rangle^2}\right) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_M^2}, \qquad (2.43)$$

kde k celočíselnému ohodnoteniu $f(\delta n^2/\langle n \rangle^2)$ môžeme využiť aproximáciu funkciou $\delta n^2/b_0 \langle n \rangle^2$, pričom predpokladáme, že $f(\delta n^2/\langle n \rangle^2)$ má maximum pri $K \cong 1/b_0$, kde b_0 predstavuje charakteristický rozmer nehomogenít. Aj v tomto prípade je koeficient absorpcie menší v porovnaní s homogénnym polovodičom.

V prípade silných nehomogenít dostávame pre koeficient absorpcie vzťah [3]:

$$\alpha \cong \frac{\omega}{v_0} \frac{K^2}{2} \frac{\sigma' / \omega \varepsilon}{\left(1 - \frac{\sigma''}{\omega \varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma'}{\omega \varepsilon}\right)^2},$$
(2.44)

kde σ' a σ'' predstavujú reálnu, resp. imaginárnu zložku efektívnej vodivosti. Maximum akustickej absorpcie v porovnaní s homogénnym prostredím klesá a posúva sa na stranu nízkych frekvencií.

2.4 Interakcia akustických vĺn s rozhraniami polovodičových štruktúr

Pri interakcii akustickej vlny s priestorovým nábojom na rozhraniach polovodičových štruktúr alebo na rozhraniach defektov a nehomogenít vzniká dôsledkom deformácie vysokofrekvenčné vnútorné elektrické pole tej istej frekvencie, akú má akustická vlna (akustoelektrický jav). Toto pole je veľmi citlivé na zmenu vonkajších podmienok a odráža zmeny v rozložení priestorového náboja na rozhraniach. Keď budeme študovať vlastnosti šírenia sa akustických vĺn, merať ich útlm, koeficient absorpcie prípadne rýchlosti a ich zmeny, môžeme získať cenné informácie o vlastnostiach vnútorného poľa charakterizujúceho rozloženie nosičov náboja v objeme. Hlboké centrá, ktoré sú tvorené mriežkovými defektmi a určitým typom nečistôt a ktoré majú energie hlboko v zakázanom pásme polovodičov, môžu výrazne ovplyvňovať elektrické, optické, tepelné, ale aj mechanické vlastnosti súčiastok a zariadení, ktoré sú z nich vyrobené. Štúdiom akustoelektrických vlastností nehomogenít priestorového náboja vytvoreného na rozhraniach polovodičových štruktúr, respektíve rozhraniach generovaných svetlom využitím techník akustickej tranzientnej spektroskopie môžeme určovať vlastnosti týchto hlbokých centier.

Akustoelektrický jav možno využiť pri sledovaní stability vrstiev, vyšetrovaní kinetiky nábojového transportu, resp. zmien nábojových stavov na rozhraniach, vplyvu podložky na vrstvu, sledovaní procesov vo vnútri vrstevnatých štruktúr, pri skúmaní mechanických a štrukturálnych defektov vznikajúcich na rozhraniach, kontrole homogenity vrstiev, výrobe mikroelektronických zariadení. Austoelektrické vlastnosti polovodičových štruktúr využívajú tiež integrované meniče v mikroelektronike, snímače a generátory mechanických kmitov.

Podobne ako na rozhraniach vrstevnatých štruktúr môžeme pozorovať akustoelektrický jav, striedavým elektrickým poľom môže byť vyvolaný elektroakustický efekt. Za tieto efekty sú zodpovedné rôzne mechanizmy. V prípade MIS štruktúr môžeme uvažovať o relaxácii nábojov v izolante, relaxácii ochudobnenej vrstvy v polovodiči, relaxácii náboja na rozhraní a ďalších mechanizmoch [22]: modulácii tunelovacieho prúdu veľmi tenkou vrstvou izolátora, zmene striedavého prúdu cez vrstvu spôsobenú zmenami efektívnej kapacity a elektrostrikčný efekt.

Pri prechode vysokofrekvenčnej pozdĺžnej ultrazvukovej vlny naprieč štruktúrou vzniká akustoelektrický signál. Taktiež pri šírení povrchovej akustickej vlny pozdĺž

polovodičovej štruktúry vzniká v dôsledku interakcie elektrického poľa povrchovej akustickej vlny s voľnými nosičmi v štruktúre priečne akustoelektrické napätie (PAN). Ukázalo sa, že akustoelektrický signál reprezentovaný či už PAN alebo akustoelektrickou odozvou objemových vĺn je priamoúmerný potenciálovému rozdielu na elektródach, medzi ktorými je uložená vrstva a jeho časový vývoj odráža vývoj interného poľa vo vzorke. Taktiež je veľmi citlivý na zmeny v rozložení priestorového náboja v oblasti rozhrania, ku ktorým dochádza zmenou externých podmienok, ako sú napr. napätie, osvetlenie, teplota a pod. Po naložení či už napäťového alebo svetelného impulzu bude časový vývoj akustoelektrickej odozvy sledovať zmeny v rozložení priestorového náboja spôsobené tepelnou rekombináciou excitovaných alebo záchytných nosičov náboja hlbokými centrami smerom k rovnovážnym stavom. Takýto časový priebeh potom reprezentuje akustoelektrické tranzienty. Keď bude hrúbka aktívnej časti rovinnej štruktúry omnoho menšia ako vlnová dĺžka ultrazvukovej vlny ($\lambda >> d$) a uzol mechanického napätia nebude ležať vo vnútri štruktúry, príspevok jednotlivých oblastí v štruktúre k akustoelektrickému signálu čo do znamienka bude daný spádom potenciálu v danej oblasti, jeho veľkosť bude úmerná potenciálovému rozdielu a môže sa vyjadriť pomocou amplitúdy akustického tlaku a elastického modulu.

Ak bude prechádzať akustická vlna oblasťou látkového prostredia, v ktorom je nenulová hustota elektrického náboja a teda aj nenulové elektrické pole, čo je typické napríklad pre MIS rozhrania, pn-priechody, Schottkyho diódy a heteroprechody, vznikne v dôsledku hustotnej modulácie vyvolanej tlakom v akustickej vlne zmena potenciálov na danom úseku, ktorá sa prejaví ako akustoelektrická odozva U_{ac} . Principiálne bude závisieť od rozloženia poľa E(z) v oblasti a priestorovo-časového rozloženia akustického tlaku p(z, t). Ak bude mať aktívna oblasť hrúbku d, potom celkovú zmenu potenciálu môžeme vyjadriť integráciou:

$$U_{ac}(t) = \int_{0}^{d} CE(z)p(z,t)dz, \qquad (2.45)$$

kde *C* reprezentuje predovšetkým elastické a dielektrické vlastnosti materiálu. Pokiaľ vylučujeme vplyv nelineárnych javov a vlastnosti považujeme za nezávislé od tlaku a poľa, môžeme *C* považovať za konštantu. Pripojením vonkajšieho napätia U_b sa bude meniť hodnota intenzity poľa. Táto zmena môže byť postupne retardovaná preskupovaním nábojov v oblasti a môžeme ju registrovať ako časovú zmenu amplitúdy akustoelektrického signálu, ktorý získame viazaním cez väzbovú kapacitu C_v (obr. 2.1). Tlaková zmena



Obr. 2.1 Princíp vzniku akustoelektrickej odozvy [3]



Obr. 2.2 Usporiadanie MIS štruktúry

vytváraná harmonickou akustickou vlnou v tomto prípade vytvára akustickú ktorá sleduje harmonický odozvu, priebeh tlaku v oblasti. Je teda harmonická a jej amplitúda závisí od intenzity elektrického pol'a a bude reagovať na jeho zmeny, a teda aj na vývoj rozloženia nábojov v tejto oblasti.

Uvažujme jeden z najbežnejších typov rozhrania izolant-polovodič a to rozhranie SiO₂-Si v planárnom usporiadaní s hliníkovými elektródami, cez ktoré sa šíri akustická vlna (obr. 2.2). Oblasť nenulového elektrického poľa na takejto štruktúre možno rozdeliť na dve časti – pole v izolátore šírky d_i a pole v ochudobnenej oblasti polovodiča hrúbky d_s . Pre ultrazvukovú vlnu o frekvencii rádu MHz a pre typické koncentrácie a hrúbky oxidu $(d = d_i + d_s)$ $\approx 10^{-6} m$) je dobre splnená podmienka λ >> d, ktorá môže viesť k určitým zjednodušeniam.

V rovnovážnom stave sa elektrické napätie na štruktúre tvorené napätím U_b a kontaktným rozdielom potenciálov U_c rozdeľuje na uvedené vrstvy a platí:

$$U_{b} + U_{c} = U_{i} + U_{s}, \qquad (2.46)$$

kde U_i je napätie na izolante a U_s na polovodičovej vrstve. Pri prechode akustickej vlny vplyvom tlakovej deformácie vrstiev sa generuje akustoelektrické napätie o amplitúde:

$$U_{ac}^{0} = U_{i} \frac{p_{0}}{K_{i}} + U_{s} \frac{p_{0}}{K_{s}} = \frac{Q}{C_{i}} \frac{p_{0}}{K_{i}} + \frac{Q}{C_{s}} \frac{p_{0}}{K_{s}}, \qquad (2.47)$$

kde p_0 je amplitúda tlaku v akustickej vlne, K_i a K_s sú elastické moduly izolantu a polovodiča, C_i a C_s sú kapacity izolantu a polovodiča, Q predstavuje akumulovaný náboj.

Ak budeme pre zjednodušenie predpokladať, že vo väčšine prípadov $K_i \approx K_s$, U_{ac} môžeme potom vyjadriť v tvare:

$$U_{ac}^{0} = \frac{Q}{C} \frac{p_{0}}{K_{i}}, \qquad (2.48)$$

kde

$$C = \frac{C_i C_s}{C_i + C_s},\tag{2.49}$$

predstavuje celkovú kapacitu štruktúry. Z rovnice 2.48 vyplýva, že zmeny amplitúdy akustoelektrického napätia môžu byť zapríčinené zmenami náboja Q alebo celkovej kapacity C, ktorá sa pozorovateľne mení len v tom prípade, keď C_i je väčšie alebo



Obr. 2.3 Náhradná schéma MIS štruktúry ako zdroj akustoelektrického signálu

porovnateľné s C_s .

V reálnych obvodoch je štruktúra viazaná so vstupom prijímača prostredníctvom kondenzátora C_{ν} (obr. 2.3) a je nutné, aby bola splnená podmienka $\omega RC_v > 1$, kde R je vstupný odpor prijímača a ω je kruhová frekvencia prijímaného akustického signálu. Samotná štruktúra je v obvode reprezentovaná ideálnymi kapacitami C_i , C_s a ekvivalentnými zdrojmi kontaktného potenciálového rozdielu U_c a striedavého akustoelektrického signálu U_{ac} .

Ak odpor R_b zvolíme tak, že časová konštanta obvodu R_bC_i je menšia ako relaxačné časy pozorované na štruktúre, ale zároveň väčšia ako perióda akustického signálu, v takomto prípade už nemožno uvažovať s konštantným nábojom, pretože za konštantné považujeme napätie na štruktúre. Pre časovú zmenu tohto náboja platí:

$$dQ(t) = I(t)dt = C(t)dU(t) + U(t)dC(t).$$
(2.50)

Využitím Schockley-Readovej štatistiky [23] možno vyjadriť prúdovú odozvu na napäťový skok pre polovodiče n-typu v tvare:

$$I(t) = \frac{C_i}{C_i + C_s} q w N_T \frac{e_n e_p}{e_n + e_p} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{e_n}{e_p} - 1 \right) e^{-(e_n + e_p)t} \right],$$
(2.51)

kde *w* charakterizuje šírku ochudobnenej oblasti, N_T koncentráciu pascí, e_n a e_p predstavujú emisné rýchlosti elektrónov a dier z pascí dané známymi vzťahmi:

$$e_n = v_n \sigma_n N_c e^{-(E_c - E_T)/k_B T}, \qquad (2.52)$$

$$e_{p} = v_{p}\sigma_{p}N_{V}e^{-(E_{T}-E_{V})/k_{B}T},$$
(2.53)

pričom σ_n , σ_p sú účinné prierezy pre emisiu elektrónov a dier z pascí, v_n , v_p sú tepelné rýchlosti elektrónov a dier, N_C a N_V koncentrácie stavov vo vodivostnom a valenčnom pásme, E_C , E_V a E_T reprezentujú energiu dna vodivostného pásma, vrcholu valenčného pásma a hladiny prislúchajúcej pasci v zakázanom pásme polovodiča.

Za predpokladu, že $e_n >> e_p$ a $2e_p << e_n \exp(-e_n t)$ môžeme vzťah 2.51 pre prúdovú odozvu aproximovať do vzťahu:

$$I(t) = \frac{C_i}{C_i + C_s} q_W N_T \frac{e_n}{2} e^{-e_n t}.$$
 (2.54)

Z predchádzajúceho vzťahu 2.54 a zo vzťahu 2.50 môžeme pre časový vývoj akumulovaného napätia Q(t) písať:

$$Q(t) = \frac{C_i}{C_i + C_s} \frac{q w N_T}{2} \left[1 - e^{-e_n t} \right].$$
(2.55)

Využitím vzťahu 2.48 a 2.54 dostaneme pre amplitúdu akustoelektrického signálu vzťah:

$$U_{ac}(t) = \frac{qwN_T}{2C_s} \frac{p_0}{K_i} \left[1 - e^{-e_n t} \right].$$
(2.56)

Z emisnej rýchlosti elektrónov e_n (2.58) za použitia vzťahov:

$$\Delta E = E_C - E_T, \quad v_n = \left(\frac{3k_B T}{m_n^*}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad N_C = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_{hn}^* k_B T}{\pi h^2}\right), \quad (2.57)$$

kde m_n^* a m_h^* sú efektívne hmotnosti elektrónov a dier, $m_{nh}^* = (m_n^* m_h^*)^{1/2}$, dostaneme v prípade elektrónov vyjadrenie pre relaxačný čas τ_n :

$$\tau_n^{-1} = e_n = \gamma_n \sigma_n T^2 e^{-\Delta E / k_B T}, \qquad (2.58)$$

pričom

$$\gamma_n = \frac{2^{\frac{5}{2}} 3^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{3}{2}} k_B^2 m_{hn}^{*\frac{3}{2}}}{h^3 m_n^{*\frac{1}{2}}} .$$
(2.59)

Časový vývoj kapacity, náboja alebo prúdu na polovodičových štruktúrach vyznačujúcich sa nábojovou dvojvrstvou na priechode odráža po naložení napäťového skoku relaxačné procesy súvisiace s rozložením priestorového náboja tak v samotnom polovodiči ako aj vo vrstve rozhrania (obr. 2.4). Pri skúmaní relaxačných časov akustickými metódami je však potrebné, aby perióda ultrazvukovej vlny bola kratšia ako

samotné relaxačné časy. Pri splnení podmienky $\tau_0 << \tau$ (*časová konštanta* $\tau_0 = R_0 C_i$), môžeme v časovom intervale $t > \tau_0$ sledovať procesy záchytu a emisie (obr. 2.5).

Príznačným pre procesy zapínania a vypínania napätia je rýchla odozva akustoelektrického signálu. Možno predpokladať, že bariérová vrstva p-n prechodu reaguje takmer okamžite a akustoelektrický signál stúpa (klesá v závislosti od orientácie externého poľa a procesu záchytu, resp. emisie) na hodnotu danú rozdielom potenciálov vznikajúcich na dielektrickej vrstve a v ochudobnenej oblasti polovodiča v blízkosti styku.

Vyšetrovanie relaxačných procesov v štruktúrach ukazuje, že ich analýzou možno študovať významné procesy nielen pre akustoelektrické aplikácie, ale možno získavať informácie o transporte v silných poliach, o iónovej polarizácii, dynamike vývoja povrchového náboja na rozhraní i objemového náboja v polovodiči. Dynamika vývoja akustoelektrického signálu bude takmer úplne daná vlastnosťami samotnej štruktúry.



Obr. 2.4 Časový vývoj v obvode po skokovej zmene hnacieho napätia U_{ext} o hodnotu ΔU (a) charakterizuje odozva kapacity (b), prúdu (c) a náboja (d)

b) $U_{ext} + U_c$ je opačne orientované ako ΔU a je väčšie ako $U_{ext} + U_c$ v čase t = 0,

skoku ΔU ,

c) ΔU a je súhlasne orientované ako U_{ext} + U_c v čase t = 0 [24]

3. ŠTÚDIUM ŠTRUKTÚRNYCH A TRANSPORTNÝCH VLASTNOSTÍ SKIEL S RÝCHLYM PRENOSOM IÓNOV

Už niekoľko desaťročí vedci a technológovia venujú pozornosť tuhým látkam vyznačujúcim sa vysokými hodnotami iónovej vodivosti označovanými ako materiály s rýchlym prenosom iónov, tuhé elektrolyty, či superiónové vodiče. Tuhé elektrolyty sú tuhé látky, ktoré majú iónovú vodivosť porovnateľnú s vodivosťou roztokov elektrolytov alebo roztavenej soli. Ich najvýznamnejšími vlastnosťami sú schopnosť elektrochemického prenosu hmoty (Faradayov zákon) a možnosť elektrochemického monitorovania aktivít (Nernstov zákon). Môžu byť teda využité pri sledovaní základných kinetických a termodynamických vlastností materiálov [25].

Prudký rozvoj nových iónových vodičov nastal v 70-tych rokoch v súvislosti s energetickou krízou a tiež aj so zvyšujúcim sa záujmom o využitie netradičných zdrojov energie v batériách a palivových článkoch. Spočiatku sa výskum zameral len na kryštalické materiály, pretože sa uvažovalo o nutnosti prítomnosti vysoko usporiadanej nepohyblivej mriežky v materiáloch vykazujúcich iónovú vodivosť. Neskôr sa zistilo. že vysokousporiadaná štruktúra nie je nevyhnutnou podmienkou pre rýchly prenos iónov v tuhých látkach, a preto sa pozornosť vedcov upriamila na sklené materiály, patriace medzi amorfné látky, pretože majú isté výhody oproti kryštalickým tuhým elektrolytom: iónová vodivosť skiel je izotropná, vylučujú sa problémy s hranicami zŕn v kryštalickej keramike, je tu možnosť kontinuálnej zmeny zloženia, možnosť zmeny štruktúry skla zmenou jeho tepelnej histórie závislej na rýchlosti chladenia skloviny, ľahšia a lacnejšia výroba, jednoduchosť tvarovania, možnosť spájania sa s inými materiálmi, možnosť prípravy tenkostenných štruktúr (filmov, kapilár), dobrá mechanická pevnosť, vysoká chemická odolnosť a schopnosť rýchleho prenosu iónov už pri izbových teplotách, atď.

V súčasnosti sa pozornosť venuje hlavne rýchlosti chladenia, chemickému zloženiu, transformačnej teplote, mikroštruktúre a ich vplyvu na vodivosť iónovo vodivých skiel, ako i samotným mechanizmom transportu náboja, pričom výskum sa upriamuje hlavne na sklá vykazujúce rýchly prenos iónov.

Iónovo vodivé sklá majú spoločnú štrukturálnu charakteristiku, ktorá zahŕňa vysoko usporiadaný nepohyblivý rámec doplnený vysoko neusporiadanou intersticiálnou podmriežkou, v ktorej nosiče sú náhodne rozložené a v ktorej počet ekvivalentných miest je väčší ako počet využiteľných iónov, ktoré by ich zaplnili. Tieto miesta nízkeho potenciálu,

ktoré predstavujú podmriežku nosičov, musia poskytnúť spojité dráhy transportu nevyhnutné pre optimálny pohyb iónov. Doposiaľ sa najväčšia pozornosť venovala skleným elektrolytom s Li⁺ a Ag⁺ iónovou vodivosťou. V poslednom čase sa intenzívnejšie skúmajú sklené elektrolyty s Cu⁺ iónovou vodivosťou, najmä ako náhrada za elektrolyty obsahujúce deficitný kov – striebro. Cu⁺ vodivé elektrolyty sa javia ako veľmi perspektívne materiály hlavne pri vyšších teplotách, kde prevyšujú i systémy s Ag⁺ iónovou vodivosťou. Z teoretického hľadiska tu existuje dobrá príležitosť dosiahnuť vodivosť pri izbových teplotách porovnateľnú s najlepšími Ag⁺ sklami.

Tieto sklá majú perspektívu hlavne v elektrochemických zariadeniach. Systémy, ktoré poskytujú iba iónovú vodivosť majú významné technologické použitie ako tuhé elektrolyty v batériách, galvanických článkoch, v potenciometrických senzoroch, v optických vlnovodoch. Systémy so zmiešanou iónovou a elektrónovou vodivosťou nachádzajú svoje uplatnenie ako elektródové materiály pre displeje v elektrochemických zariadeniach a sekundárne články, ktoré slúžia ako energetické zdroje elektromobilov, na ukladanie prebytočnej energie a následné vyrovnávanie odberových špičiek v rozvodných sieťach [25]. Displeje, ktoré využívajú schopnosti sklených elektrolytov prenášať ióny z jednej roviny do druhej, menia svoj kontrast alebo farbu [26]. Iónovo vodivé materiály sa tiež využívajú pri konštrukcii palivových článkov, čidiel a sond využívaných pri sledovaní koncentrácií látok v plynnom prostredí, v taveninách, pri výrobe iónovo selektívnych elektród. Sklené elektrolyty sú súčasťou kondenzátorov, coulometrov, časových spínačov, senzorov, využívajú sa ako elektrochemické pumpy alebo titrátory [25]. V súčasnosti sa bežne vyrábajú primárne články so sklenými elektrolytmi obsahujúcimi Li⁺ vodivé ióny napríklad pre kardiostimulátory.

Súčasná energetická situácia si vyžaduje vývoj nových netradičných zdrojov energia. Jedným z možných prístupov je elektrochemický spôsob skladovania energie. Výhodou týchto zariadení je okrem vysokej účinnosti aj čistota a nehlučnosť ich prevádzky. Dôležitou otázkou pre vedcov ostáva stabilita elektrolytov a ich schopnosť odolávať korozívnemu vplyvu reaktantov. Ďalším obmedzením je iba istá teplotná oblasť použitia a samovybíjanie. Články s tuhým elektrolytom tieto obmedzenia nemajú.

Akustické metódy sa osvedčili ako efektívny nástroj štúdia základných štrukturálnych a mechanických vlastností iónových materiálov a môžu byť dôležitým príspevkom k nájdeniu základných experimentálnych znalostí o mechanických vlastnostiach nových druhov iónovo vodivých skiel a určeniu vzájomného vzťahu s elektrickými vlastnosťami.

3.1 Interakcia akustických vĺn s amorfnými látkami (sklami)

Už dlhšiu dobu je v pozornosti súvis dynamiky mechanických a elektrických vlastností polymérnych materiálov. Predpokladá sa, že tento súvis vyplýva z tesného spojenia elektrického dipólového momentu s amorfnou sieťou a zo súvisu pohybu dipólového momentu s viskóznymi vlastnosťami materiálu. Tento súvis overili na anorganických polyméroch Einsenberg a Topolsky [27], neskôr tento súvis študoval v seléne Fiedler [28]. Popísať elektrické a mechanické vlastnosti mnohých amorfných materiálov na tom istom fyzikálnom základe sa pokúsil Anderson v práci [29] o bipolarónových centrách. Elektrické procesy v amorfných materiáloch boli vysvetľované prostredníctvom hrany pohyblivosti, preskokových mechanizmov a podobných transportných javov. Len niektorí autori [30] predpovedali alebo priamo pozorovali efekty, ktoré môžu viesť k dipólovému momentu vytvoreného centrami spojenými so sieťou [31].

S prechodom podchladenej kvapaliny do tuhého amorfného stavu súvisí transformačný proces, ktorý je zapríčinený tým, že energia častíc už nepostačuje na



Obr. 3.1 Bariérový model amorfnej látky [32]

prekonanie energetických bariér spojených s prechodom do iného rovnovážneho stavu. Toto "zmrazenie" pohybu v oblasti T_g sa v prvom rade týka väčších útvarov, pričom je možný pohyb kratších segmentov, preskok atómov do nižších polôh a pod. Tieto viskózne mechanizmy sa zvyknú popisovať prekonávaním určitej

energetickej bariéry výšky W, čo povedie k absorpcii ultrazvukovej vlny. Rýchlosť vzniku nového rovnovážneho stavu je ovplyvnená potenciálovou bariérou. V dôsledku vonkajšieho vplyvu dôjde k zmene dna potenciálových jám (obr. 3.1). Toto nerovnovážne rozdelenie bude relaxovať do rovnovážneho rozdelenia tak, že z daného súboru prejde istý počet objektov cez bariéru. Relaxačná doba τ odpovedajúca danému mechanizmu bude nepriamoúmerná počtu prechodov za jednotku času. Môžeme teda pre závislosť relaxačného času od teploty T a výšky energetickej bariéry W písať vzťah:

$$\tau = \tau_0 e^{W/k_B T}, \qquad (3.1)$$

ktorý vyjadruje tzv. Arrheniov zákon.

K skúmaniu relaxačných procesov u týchto materiálov je možné využiť sledovanie teplotných závislosti útlmu akustickej vlny šíriacej sa týmto materiálom. Fenomenologická

teória absorpcie akustickej vlny dáva pre útlm priečnej ultrazvukovej vlny známy vzťah [32]:

$$\alpha_t = \frac{\omega^2}{2\rho v_t^3} \left(\eta_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right), \tag{3.2}$$

kde v_t je rýchlosť šírenia sa priečnej ultrazvukovej vlny, ρ je hustota prostredia, η_i sú fenomenologické viskozity korešpondujúce jednotlivým dissiparatívnym mechanizmom a η_{∞} je nerelaxačná zložka viskozity. Príspevok viskóznych členov umožňuje stanoviť modelová teória viskozity [2], kde

$$\eta_i \approx T e^{W_i / k_B T} \,. \tag{3.3}$$

Vo všeobecnosti možno predpokladať, že hodnoty energetických bariér nie sú rovnaké a v prípade spojitého rozloženia bude výsledná absorpcia daná integrálom z uvedenej funkcie cez celý interval distribúcie.

1



Obr. 3.2 Štruktúrny model Andersona, Halperina a Varmu [33]

Pri nižších teplotách (T < 100K) mechanizmus tepelne aktivovaných preskokov ponad bariéru stráca rozhodujúci vplyv a začína sa uplatňovať kvantovo-mechanický prechod cez bariéru za pomoci tepelných fotónov. V takomto modeli je amorfná látka zobrazená časticami, z ktorých každá má k dispozícii alternatívne energeticky dve blízke hladiny. Takýto dvojhladinový systém je reprezentovaný dvoma potenciálovými

jamami oddelenými potenciálovou bariérou výšky W (obr. 3.2), kde Δ je rozdiel medzi minimami energií potenciálových jám E_1 a E_2 , r je vzdialenosť miním potenciálových jám, ktorá nemusí byť pre všetky dvojhladinové systémy rovnaká. Tento model bol Andersonom, Halperinom a Varmom [33] použitý na vysvetlenie anomálií v nízkoteplotnom chovaní sa tepelných kapacít a absorpcie ultrazvukových vĺn.

Pre útlm ultrazvukových vĺn boli odvodené dva typy závislosti:

a) pri najnižších teplotách (T < 1K), kedy sa uplatňuje rezonančná absorpcia, pre koeficient útlmu α platí:

$$\alpha_t \approx \frac{\omega^2}{T},\tag{3.4}$$

b) pri nízkych teplotách (T < 100K), kde sa uplatňujú relaxačné javy, pre koeficient útlmu α odvodil Jäckle vzťah [34]:

$$\alpha = \frac{B^2}{2\rho v^3 k_B T} \iint P(\varepsilon, \lambda) \operatorname{sech}\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \frac{\varepsilon^2}{E^2} \frac{\omega^2 \tau_t}{1 + \omega^2 \tau_t^2} \,\mathrm{d}\varepsilon \,\mathrm{d}\lambda \,, \tag{3.5}$$

kde *B* je deformačný potenciál, $P(\varepsilon,\lambda)$ je distribučná funkcia, $\varepsilon = E_1 + \hbar\omega_1 - E_2 - \hbar\omega_2$, $\lambda = \frac{1}{2} (2mW / \hbar^2)^{1/2} r$, $\Delta = \hbar\omega_0 e^{-\lambda}$, $E = (\varepsilon^2 + \Delta^2)$, ω_1 a ω_2 sú nulové vibračné frekvencie približne rovné $\omega_0 \approx 10^{13} s^{-1}$. Ak veličiny dvojhladinového modelu *W* a λ nie sú rovnaké pre všetky systémy v látke, existuje distribúcia hodnôt τ_t tunelovacieho času, ktorý je daný vzťahom:

$$\tau_t^{-1} = \left(\frac{B_L^2}{v_L^5} + \frac{2B_t^2}{v_t^5} \frac{\Delta^2 E}{2\pi\rho\hbar^4}\right) \operatorname{cotgh}\left(\frac{E}{2k_B T}\right),\tag{3.6}$$

kde B_L a B_t sú deformačné potenciály pre pozdĺžne a priečne fonóny. Ak pre všetky τ_t platí, že $\omega \tau_t \ll 1$, bude útlm úmerný frekvencii ω a teplotne nezávislý. V opačnom prípade $\omega \tau_t \gg 1$ bude útlm frekvenčne nezávislý a úmerný tretej mocnine teploty.

Bolo zistené, že stabilita skla nezávisí len od podmienok pri príprave vrstvy, ale taktiež od ďalšieho tepelného spracovania. Rovnovážna koncentrácia jednotlivých základných štruktúrnych jednotiek je teplotne závislá a konverzia medzi oboma typmi jednotiek sa urýchľuje nad T_g ako dôsledok pretrhávania väzieb. Možno teda očakávať, že zmeny v počte štruktúrnych jednotiek ovplyvnia distribúciu relaxačných časov, čo sa prejaví na tvare teplotných závislostí útlmu akustickej vlny.

Takto napríklad relaxácia v amorfnom seléne je ovplyvnená zmenami v pomere reťazcov a krúžkov [35], [36] a ich vzájomný pomer sa pravdepodobne mení počas izotermickej temperácie nad T_g v dôsledku pretrhávania selénových krúžkov a ich následnej polymerizácie [37].

Všeobecne, amorfné polovodiče majú polymérovú štruktúru a z hľadiska stability sú v metastabilnom stave. Pri každej teplote sa vytvára štruktúrna rovnováha a obzvlášť intenzívne tento proces prebieha nad T_g [35], [36]. Ak netemperovaná vzorka udržiavaná pri teplote T_1 bude podrobená teplotnému skoku z teploty T_1 na T_2 (nad T_g), bude relaxovať do nového rovnovážneho stavu, pričom hlavnú úlohu v tomto procese zohrá interkonverzia medzi reťazcami a krúžkami. Táto konverzia je charakterizovaná aktivačnou energiou ε . Nech $n(\varepsilon)$ d ε je počet takých krúžkov, ktorých energia konverzie leží v intervale (ε , ε + d ε). Celkový počet relaxujúcich štruktúrnych jednotiek vo vzorke je rovný súčtu počtu krúžkov R a počtu reťazcov C. Počet krúžkov môžeme vyjadriť ako [38]:
$$R(t) = \int_{0}^{\infty} n(\varepsilon) d\varepsilon = R_2 + \int_{\varepsilon_0}^{\infty} (n_1(\varepsilon) - n_2(\varepsilon)) d\varepsilon , \qquad (3.7)$$

kde R_2 predstavuje celkový počet krúžkov pre čas $t = \infty$, $n_1(\varepsilon)$ a $n_2(\varepsilon)$ odpovedajú rovnovážnym stavom pri teplotách T_1 a T_2 . Časovou deriváciou predchádzajúcej rovnice a jej následnou úpravou dostaneme:

$$n_1(\varepsilon_0) - n_2(\varepsilon_0) = -\frac{t}{k_B T} \dot{R}(t), \qquad (3.8)$$

pričom sme využili vzťah [39]:

$$\varepsilon_0 = k_B T \ln A t \,, \tag{3.9}$$

kde *A* je frekvenčný faktor a ε_0 je inflexný bod funkcie $\theta(\varepsilon, t) = \exp[-At \exp(-\varepsilon/k_B T)]$.

Ultrazvukový útlm v oblasti sklenej deformácie je určený viskózne elastickými mechanizmami, ktoré sú dobre popísané barierovým modelom [2]. Ak vyberieme vhodnú frekvenciu ultrazvuku, bude akustická vlna interagovať dominantne s krátkymi reťazcami. Množstvo akustickej energie rozptýlenej v jednotke objemu za jednotku času bude úmerné počtu reťazcov. Pre časovú deriváciu koeficientu útlmu ultrazvukovej vlny dostávame [38]:

$$n_1(\varepsilon_0) - n_2(\varepsilon_0) = \frac{t}{k_B T} \dot{\alpha}(t).$$
(3.10)

Aj napriek jednoduchosti predkladaného modelu štrukturálnej relaxácie sa dosiahlo súladu s výsledkami získanými inými metódami [38]. Analýzou mechanických strát v zmiešaných katiónových sklách [40] bol nájdený pre tieto materiály tiež Arrheniov typ relaxácie medzi teplotným píkom a použitou frekvenciou v tvare:

$$v = v_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T_{pik}}},$$
(3.11)

kde hodnota predexponenciálneho faktora v_0 mala hodnotu 10^{14} Hz. Pri meraniach akustického útlmu vykonaných pri tej istej frekvencii *v* bola hodnota aktivačnej energie E_A úmerná hodnote teplotného maxima T_{pik} .

Podľa teórie lineárnej odozvy sú mechanické straty zapríčinené transportným iónovým procesom dané vzťahom [40]:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{N_{\nu}\omega}{M'k_{B}T} \sum_{Q} \left| \hat{f}(Q) \right|^{2} S_{k,p}(Q,\omega), \qquad (3.12)$$

kde N_{ν} a M' sú hustota pohyblivých iónov a reálna časť komplexného mechanického modulu, $S_{k,p}$ označuje koherentný dynamický štruktúrny faktor pohyblivých iónov, $\hat{f}(Q)$ sú Fourierove komponenty funkcie f(Q) vyjadrujúcej vzťah medzi mechanickou deformáciou vzorky a potenciálnou energiou pohyblivých iónov. Zmena potenciálnej energie iónu ΔE v závislosti od polohy *r* spôsobenej vonkajším mechanickým napätím *u* je daná vzťahom:

$$\Delta E_p(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})u. \qquad (3.13)$$

Zanedbaním slabej frekvenčnej závislosti M' a integrovaním rovnice 3.12 s ohľadom na ω dostaneme:

$$\int_{0}^{\infty} \tan \delta(\omega) \mathrm{d} \, \ln \omega = \frac{N_{v}}{M k_{B} T} \sum_{Q} \left| \widehat{f}(Q) \right|^{2} S_{k,p}(Q), \qquad (3.14)$$

kde $S_{k,p}(Q)$ je statický koherentný štruktúrny faktor pohyblivých iónov.

V iónovo vodivých sklách vyjadruje nájdený tvar mechanických útlmových píkov v škále ln (ω) veľmi dôležitý prirodzený základný transportný proces [41]. V tomto prípade ľavá strana rovnice 3.14 je úmerná veľkosti tan δ píku:

$$\tan \delta_{max} \propto \frac{N_{\nu}}{M' k_{B} T} \sum_{Q} \left| \widehat{f}(Q) \right|^{2} S_{k,p}(Q), \qquad (3.15)$$

Vyšetrovanie absorpcie ultrazvuku v teplotnej oblasti $T_{kr} < T < T_g$ vzhľadom na použitý frekvenčný rozsah $10^0 - 10^2$ MHz môže byť dôležitým a významným doplnkom nízkofrekvenčných údajov pri získavaní informácii o mikrofyzikálnych vlastnostiach amorfných látok, pretože na základe doterajších skúseností z vyšetrovania javov v amorfných sklách môžeme povedať, že nízkofrekvenčné merania nie sú ovplyvňované štruktúrou skiel.

3.2 Charakteristika skiel s rýchlym prenosom iónov

Jednou zo základných charakteristík skiel s rýchlym prenosom iónov je elektrická vodivosť, ktorá môže byť *iónová (elektrolytická)* alebo *elektrónová*. Iónová vodivosť súvisí s transportom hmoty a uplatňuje sa v elektrolytoch, v taveninách iónových kryštálov a v keramike. Je charakterizovaná migráciou nositeľov iónového náboja sklom, pričom riadiacou jednotkou je elektrické pole [42]. Elektrónová vodivosť je bez transportu hmoty a je charakteristická hlavne pre kovy, no stretneme sa s ňou aj pri špeciálnych sklách a keramike.

Väčšina komerčne vyrábaných skiel sa vyznačuje iónovou vodivosťou, pričom nositeľmi elektrického náboja sú hlavne ióny alkalických kovov. V nealkalických oxidových sklách sú nositeľmi elektrického náboja najčastejšie ióny dvojmocných kovov (napr. Pb²⁺, Ba²⁺) [43].

Boritokremičité sklá mávajú nižšiu vodivosť než kremičité sklá. Oxidy CaO, MgO, BaO, PbO znižujú vodivosť, pretože väčšie katióny a katióny s väčším nábojom sú menej pohyblivé ako ióny alkalických kovov [44].

Avšak vo všetkých typoch chalkogénnych skiel a oxidových skiel s vysokou koncentráciou prechodných prvkov (napr. Fe, V, Mn, Co, Cr, Ni, Mo, Ti, W a ich kombinácie) prevláda elektrónová vodivosť, ktorá je podmienená preskokmi elektrónov medzi iónmi prvkov s neúplne obsadenými elektrónovými hladinami, ktoré existujú súčasne v dvoch oxidových stavoch. Elektrónová vodivosť môže nastať aj preskokom elektrónu z iónu v nižšom oxidačnom stave na ión vo vyššom oxidačnom stave [45, 46].

Rýchly prenos iónov môže byť teda sprevádzaný niekedy žiadúcou, inokedy nežiadúcou elektrónovou vodivosťou. Vo všeobecnosti je príspevok elektrónovej vodivosti u skiel nižší, ako u kryštalických materiálov. Spôsobujú to hlavne neperiodické zmeny potenciálu v neusporiadanej štruktúre skla, čo je výhodnou vlastnosťou najmä pri aplikáciách elektrolytov v batériových článkoch.

U bežných skiel má elektrická vodivosť v celom rozmedzí teplôt elektrolytický charakter a riadi sa, podobne ako u roztokov, Faradayovými zákonmi.

Požiadavkou na elektrické vlastnosti oxidových skiel s rýchlym prenosom iónov je hlavne dosahovanie vysokých hodnôt iónových vodivostí už pri izbovej alebo mierne zvýšenej teplote (zvyčajne však maximálne do 100 °C). Z hľadiska požiadaviek na ich praktické využitie by mala iónová vodivosť skiel pri laboratórnej teplote dosahovať hodnoty 10^{-1} až $10^{1} \Omega^{-1}$.

3.2.1 Štruktúra skiel

Pohyb iónov je úzko spojený so štruktúrou skla. Sklo je amorfná, pevná látka, ktorá zvyčajne vzniká zatuhnutím taveniny bez kryštalizácie. Na rozdiel od kryštálov sklo nemá pravidelné usporiadanie (translačnú súmernosť) na dlhšiu vzdialenosť, ktorá zodpovedá niekoľkonásobku rozmerov elementárnych stavebných buniek.

Najbežnejším typom používaných skiel sú oxidové sklá a z nich podľa prevažujúcej zložky sklá kremičité a boritokremičité. Na špeciálne účely sa v malom množstve vyrábajú fluoridové, fosforečné a chalkogenidové sklá.

Jednu z prvých predstáv o štruktúre oxidových skiel vytvoril Zachariasen. Jeho model bol založený na prítomnosti neusporiadanej štruktúry v celom objeme skla. Nepravidelnosť usporiadania vysvetľoval tým, že pri ochladzovaní taveniny prítomné anióny vytvárajú polymerizáciou trojrozmernú sieť. Táto sieť nemá pravidelné usporiadanie, pretože aniónové skupiny sú na seba viazané len spoločnými rohmi a nie hranami či plochami, pričom uhol väzby v štruktúrnej jednotke má premenlivú veľkosť. Prítomnosť katiónov vnesených do skla modifikátormi spôsobí zvýšenie nepravidelnosti siete. Modifikátory taktiež spôsobia porušenie celistvosti základného skeletu skla (tvorba nemostíkových kyslíkov).

Neskoršie vytvorené technológie už pripúšťajú existenciu usporiadaných oblastí rôznej veľkosti a v rôznom množstve v štruktúre skla v závislosti od jeho zloženia a jeho tepelnej histórie.

Výslednú štruktúru katiónovo vodivých skiel zložených v najjednoduchšom prípade len z dvoch základných zložiek možno popisovať ako spojenie dvoch štruktúrnych podmriežok a to zvyčajne makromolekulovej aniónovej podmriežky a podmriežky tvorenej všetkými katiónmi kovu. Značná časť katiónov kovu v uvedenom dvojzložkovom systéme je v silnej interakcii s aniónovým skeletom, a teda nie je schopná prenosu náboja. Ak k dvom základným zložkám – sklotvornej látke a jej modifikátoru pridáme ďalšiu, najčastejšie halogenid alebo sulfid daného kovu, ktorý už často samotný ako kryštalická látka dosahuje vysoké hodnoty iónovej vodivosti, dôjde ku kvalitatívne odlišnej situácii v štruktúre a vlastnostiach iónovo vodivých skiel. Takto možno nenáročným spôsobom pripraviť sklený materiál rôzneho tvaru a veľkosti, ktorý dosahuje vysoké hodnoty iónovej vodivosti.

Všetky materiály s rýchlym prenosom iónov, či už sklené alebo kryštalické tuhé elektrolyty, majú štruktúru tvorenú vysoko usporiadanou nepohyblivou podmriežkou doplnenou vysoko neusporiadanou doplnkovou podmriežkou, v ktorej počet ekvivalentných polôh je väčší ako počet iónov, ktoré ich môžu obsadzovať. Nepohyblivá mriežka sa môže nachádzať vo forme rôznych tunelov, vrstiev, či iných trojrozmerných zoskupení. Preto je v sklách vysoká koncentrácia nositeľov náboja.

Elektrické vlastnosti skiel (hodnoty iónovej a elektrónovej vodivosti) sú predovšetkým určované vlastnosťami vodivých iónov, zložením skiel a ich vnútornou štruktúrou [25]. Pri nízkych teplotách sa na vedení prúdu podieľajú len ióny alkalických kovov, čo naznačuje podstatný vplyv chemického zloženia na elektrické vlastnosti [44]. Ďalším z kritérií vysokej iónovej vodivosti tuhých elektrolytov je malý iónový polomer pohyblivých iónov [47]. Vodivosť skla do značnej miery ovplyvňuje elektrónová konfigurácia vodivého iónu.

Prevažnú väčšinu iónovo vodivých skiel tvoria systémy, v ktorých prenos náboja spôsobujú katióny kovov. Najčastejšie študované systémy obsahovali Li⁺ alebo Ag⁺ vodivé

katióny. V poslednom období sa výskum zameral na sklá obsahujúce Cu^+ katióny, pretože ich vodivosti sú najlepšie porovnateľné s vodivými sklami obsahujúcimi katióny Ag^+ [25].

Typické chemické zloženie skiel s rýchlym prenosom iónov možno vyjadriť systémom [25]:

$$MeX - Me_2O - M_mO_n$$
,

kde Me = Li, Na, Cu, Ag,

X = Br, I, Cl,

M = Cr, Mo, Si, B, P atd'.

Všetky východiskové zložky ovplyvňujúce vlastnosti a štruktúru výsledného skla možno zaradiť do troch kategórii: • sklotvorné látky,

- modifikátory,
- dopujúce látky.

Sklotvorné látky tvoria kovalentné zlúčeniny, najčastejšie binárne oxidy alebo sulfidy nekovov, prípadne polokovov (P_2O_5 , B_2O_3 , SiO_2 , GeS_2 , B_2S_3 atď.) [25]. Tieto zlúčeniny sú schopné samotné tvoriť sklá už po ochladení taveniny. V iónovo vodivých sklách si zachovávajú pôvodné priestorové usporiadanie atómov kyslíka alebo síry okolo stredových atómov (tetraedrické, trojuholníkové alebo oktaedrické), no ich vzájomné prepojenie do trojrozmernej siete sa postupným pridávaním modifikátorov čiastočne alebo až úplne odstraňuje [25]. Použitím dvoch aniónových skupín (jav zmiešaných aniónov) a / alebo dvoch sklotvorných zložiek možno získať sklené elektrolyty s vysokou vodivosťou.

Modifikátory sú oxidy kovov s výrazne iónovejším charakterom a ich štruktúra v sklách je výrazne odlišná od ich štruktúry v čistom kryštalickom stave [47]. Tieto zlúčeniny priamo interagujú so sklotvornými látkami a vytvárajú makroanióny, pričom kovové katióny modifikátora sú pevne pútané iónovou alebo čiastočne aj kovalentnou väzbou s uvedenými aniónmi [25]. Pri superiónovo vodivých oxidových sklách sú to takmer len oxidy Ag₂O, LiO₂ a Cu₂O.

Doplňujúce látky sú takmer výlučne halogenidy – jodidy, chloridy a bromidy kovov, napr. AgI, CuI, LiI, CuBr, CuCl a iné, ktoré už buď ako samostatné alebo ich modifikácie v kryštalickom stave dosahujú vysoké hodnoty vodivosti. Tieto zlúčeniny majú značne iónový charakter a ich halogenidové anióny nie sú včlenené do makromolekulových reťazcov skiel a ani iným spôsobom neovplyvňujú lokálnu štruktúru základného skeletu skiel vytvoreného pôsobením modifikátora na sklotvornú látku. Môžu však významne ovplyvňovať štruktúru skiel na stredné a dlhé vzdialenosti [48]. Hodnotu vodivosti ovplyvňuje aj štrukturálny typ základného skeletu skla, ktorý závisí od mólového pomeru modifikátora ku sklotvornému oxidu.

3.2.2 Mechanizmus transportu iónov a relaxačné modely

Všeobecne akceptovateľná teória mechanizmu transportu iónov, ktorá by poskytovala komplexné informácie o interakciách ión – ión a ión – sklená sieť zatiaľ neexistuje. Štúdium v tejto oblasti sa zameriava hlavne na tri otázky: kde sa nachádzajú ióny, ako sa tam dostali a ako sa v týchto polohách správajú. Prenos iónov v sklách sa často prirovnáva k transportu iónov v kvapalinách [25]. Jednou z vytvorených teórii mechanizmu transportu iónov je teória *slabého elektrolytu* [49]. Minami predpokladá, že pri danej teplote sú ióny rozdelené na pohyblivé a nepohyblivé. Neasociované ióny sa nachádzajú v intersticiálnych polohách, zatiaľ čo asociované ióny sú viazané na nemostíkové kyslíky. K vodivosti prispieva len určitá časť z celkového počtu iónov nezávisí od zloženia skla. Zmenou zloženia dochádza k zmene vodivosti, ktorá závisí od koncentrácie nosičov náboja [26]. Súčet disociačnej a migračnej energie určuje hodnotu aktivačnej energie pohybu iónov. Vysoká iónová vodivosť je spájaná s nízkou aktivačnou energiou. Disociačná a migračná energia korešponduje s elektrostatickou väzbovou energiou a energiou spojenou s otvorením štruktúry a vytvorením dráh, cez ktoré môžu prechádzať ióny [50].

Podľa "klasickej" teórie Andersona a Stuarta ióny preskakujú zo svojich energetických jám do najbližších voľných polôh v štruktúre skla. Obrázok 3.3 ukazuje jednoduchú vizualizáciu modelu preskoku iónov z jednej strany na druhú. V tomto jednoduchom modeli podľa Martina a Angella [51] umiestnenie katiónov požaduje iba



Obr. 3.3 Preskok iónov v kremičitom skle podľa Andersonovho-Stuartovho modelu [51]. (NAO – nemostíkové atómy kyslíka)

výskyt nemostíkových atómov kyslíka. Táto teória už bola reinterpretovaná a rozšírená mnohými autormi.

Nový pohľad na mechanizmus transportu iónov priniesol *model náhodných polôh*. Podľa autorov ióny s rozličnou voľnou energiou sú rozdelené kontinuálne, teda prítomné ióny nie sú presne rozdelené na pohyblivé a nepohyblivé. Zmena závislosti vodivosti od zloženia je kontrolovaná predovšetkým zmenou pohyblivosti iónov [26].



Obr. 3.4 Zhlukovo - tkanivový (cluster – tissue) model znázorňujúci klastre a spojitú fázu s vodivostnými dráhami priaznivými pre pohyb iónov [53] Pomocou *modelu difúznych dráh* sa Minami pokúsil objasniť mechanizmus vodivosti skiel obsahujúcich dva rôzne anióny [52] (systémy obsahujúce dopujúce látky ako napr. AgI). Táto teória bola následne rozpracovaná ďalšími autormi.

V posledných rokoch sa vodivosť sklených elektrolytov obsahujúcich Ag⁺ soli a niektoré ďalšie katióny kovov najčastejšie vysvetľuje pomocou tzv. *zhlukovo-tkanivovej (cluster-tissue) štruktúry*. Podľa tejto teórie sa v skle nachádzajú relatívne uzatvorené oblasti – zhluky (klastre) s vyššou usporiadanosťou (obr. 3.4) [53], ktoré sú obklopené spojitou fázou štruktúrne neusporiadanejšou a otvorenejšou

s vytvorenými dráhami vhodnými pre migráciu iónov [51].

S rozvojom nových techník merania elektrických vlastností kryštálov, skiel



Obr. 3.5 Typické jednotlivé časticové potenciály stretávajúce sa s preskokom iónov (v čase t = 0 s) na a) Ā do Ā a b) Ā do \overline{C} skoky. Každý z efektívnych potenciálov konštruovaný na a) a b) pozostáva z dvoch podmienok: miesta citlivého potenciálu na vrchole a klietkového ("cage") výsledného potenciálu [56]. a tavenín v širokom rozsahu frekvencií a získaním nových výsledkov sa v literatúre objavili nové teórie objasňujúce pohyb iónov. Z nich možno spomenúť model dynamickej štruktúry (DSM) a preskokový relaxačný model ("jump relaxation models" (JRM)) [51, 54, 55].

Jednou zo základných ideí dynamického štruktúrovaného modelu je, že pohyblivé A^+ ióny vytvárajú optimálne prispôsobenie Ā miest pre seba, keď je sklo utvárané tavením, pokiaľ tiež existujú menej priaznivé \overline{C} miesta. Na obrázku 3.5 môžeme vidieť konštrukciu efektívnych potenciálov predpokladaných iónovým preskokom (hopping) z \overline{A} do \overline{A} a z \overline{A} do \overline{C} miest.

Táto konštrukcia je vytvorená superpozíciou výsledného potenciálu citlivého na polohy a klietkového ("cage") potenciálu. Aj keď sa môžeme domnievať, že výška bariéry z \overline{A} do \overline{C} je podobná ako z \overline{A} do \overline{A} , preskoky z \overline{A} do \overline{C} sú prakticky vždy neúspešné pre lepší návrat z \overline{C} do \overline{A} , ktorý je následkom pomerne malého vrcholu bariéry z \overline{C} do \overline{A} .

Ak sú dva druhy miest, \overline{A} a \overline{C} , pôvodný preskokový relaxačný model vysvetlí iba preskok cez \overline{A} miesta. Ten druhý hrá úlohu "odrazových stupňov" pre translačnú difúziu. Na druhej strane však neúspešné preskokové série z \overline{A} do \overline{C} a do \overline{A} vyžadujú zvláštnu pozornosť.

Dodatočnú informáciu získame, keď uvažujeme zmenu spektrálneho tvaru vyskytujúceho sa na tavenine. Tieto príslušné zmeny boli pozorované na rôznych skloformujúcich systémoch [57]. Miesta \overline{A} a \overline{C} totiž v taveninách ešte neexistujú. Vytvárajú sa pri chladení, keď sa sklo formuje.

Základná idea preskokového relaxačného modelu je znázornená na obrázku 3.6,



Obr. 3.6 Preskokový relaxačný mechanizmus. a) Ióny (o) v podmriežke. b) Účinný jednoduchý časticový potenciál. c) Vývoj potenciálu po preskoku. [58]

pričom sú dané štyri predpoklady [58] :

- Preskok iónov je rovnaký.
- Existuje viac polôh na obsadenie, ako je samotných iónov.
- Dostupné polohy sú rovnaké.
- Existujú odpudivé interakcie medzi pohyblivými iónmi.

 $\delta(0)$ predstavuje počiatočnú hodnotu potenciálovej bariéry pre spiatočný preskok. Pretože existuje "cage" efekt, ióny majú tendenciu zostať v určitej vzdialenosti od seba. Ak ión skočí k susednému miestu (v čase t = 0 s), spôsobí to nezhodu, ktorá je popísaná klietkovým efektom potenciálu (prerušovaná čiara na obrázku 3.6 c). Po preskoku sú

možné dve protichodné cesty relaxácie. Ión môže skočiť späť na svoje pôvodné miesto alebo susedné pohyblivé ióny sa znovu usporiadajú v dôsledku ich vlastného hoppingového pohybu. Druhý postup vplýva na pohyblivosť klietkového efektu, čiže na vznik nového absolútneho potenciálového minima pre centrálny ión na novom mieste. To je však iba v tom prípade, že počiatočný preskok sa ukáže užitočný a prispeje k jednosmernej vodivosti. V pôvodnej verzii preskokového relaxačného modelu sa vyskytol problém prezentácie riešenia so stupňom stotožnenia.

Rozšírením preskokového relaxačného modelu zahrňujúceho model dynamickej štruktúry [59] vznikol všeobecnejší *zjednotený model polohovej relaxácie ("unified site relaxation" (USRM))* [60]. Pomocou týchto modelov sa podarilo komplexnejšie objasniť transport iónov v sklených elektrolytoch a to aj v systémoch, ktoré pomocou starších teórii boli ťažšie vysvetliteľné [61].

Pohyb iónov v tuhých elektrolytoch sa často popisuje modelom tzv. *kooperatívneho pohybu*, kedy si dva ióny, ktoré sú vo fáze, udržujú konštantnú medziiónovú vzdialenosť. Ak jeden z iónov nachádzajúci sa na dne potenciálovej jamy začne stúpať, druhý ión, ktorý bol na vrchole bariéry, začne padať do potenciálovej jamy. Inou formou kooperatívneho pohybu je ich *intersticiálny pohyb*. Dva ióny vyskytujúce sa v regulárnej a intersticiálnej polohe kooperujú tak, že intersticiálny ión zamieňa ión v regulárnej pozícii, čím ho vytesňuje do ďalšej susednej intersticiálnej polohy [25].

Difúzia iónov v bežných látkach prebieha formou preskokov. Transportné vlastnosti superiónových vodičov môžeme popísať pomocou *Nerstonovej-Einsteinovej rovnice*, ktorá vyjadruje vzťah medzi mernou iónovou vodivosťou $\sigma(T)$ a difúznym koeficientom D(T):

$$\sigma(T) = \frac{n(Ze)^2 D}{k_B T},$$
(3.16)

kde *n* vyjadruje počet iónových nosičov náboja pri danej teplote *T*, *(Ze)* je ich náboj a *D* je difúzny koeficient závislý od teploty. Preň platí [43]:

$$D = \frac{kT\mu}{e},\tag{3.17}$$

kde k je Boltzmanova konštanta, T je termodynamická teplota a μ predstavuje pohyblivosť danej vodivostnej zložky.

Ióny v látkach strávia väčšinu času v potenciálovej jame. V porovnaní s dobou preskoku do susednej polohy je doba pobytu v potenciálovej jame značne dlhá. Ióny sú rozmiestnené vo svojich špecifických miestach, pričom frekvencia ich pohybu ku krajom potenciálovej jamy (pokusu o preskok) je pomerne nízka.

V superiónových vodičoch sú ióny rozmiestnené na veľkom počte miest (prítomnosť neusporiadanej mriežky). Kmitajú vo svojich potenciálových jamách a difundujú cez potenciálové bariéry pri každej teplote, pretože ich aktivačná energia je malá [25]. Zvýšením ich teploty vzrastie ich kinetická energia, rozkmity iónov sú väčšie a preskoky sa stávajú častejšími. Na základe tejto teórie iónovej vodivosti kryštálov bola podľa Frenkela a ďalších autorov odvodená pre mernú iónovú vodivosť σ oxidových skiel rovnica [42]:

$$\sigma = \frac{z^2 d^2 n v}{\gamma k_B T} e^{\frac{-Q}{k_B T}},$$
(3.18)

kde *z* predstavuje elementárny náboj, *d* je dĺžka preskoku, *n* je počet nositeľov prúdu v 1 cm³ skla, *v* je frekvencia kmitania iónov, γ je konštanta súvisiaca s počtom priľahlých potenciálových jám, *Q* je exponenciálny faktor vyjadrujúci aktivačnú energiu, *k*_B je Boltzmanova konštanta a *T* je termodynamická teplota. Faktor *Q* je daný súčtom energie potrebnej na uvoľnenie iónov z potenciálovej jamy a energie potrebnej k transportu iónov sklom. Po zlogaritmovaní predchádzajúcej rovnice (3.18) a nahradení konštantami získame vzťah známy ako lineárny *Raschov-Hinrichsenov vzťah*:

 $A = \log \frac{z^2 d^2 nv}{\gamma k_B T}$

$$\log \sigma = A - \frac{B}{T},\tag{3.19}$$

а

$$B = \frac{Q \log e}{k_{\scriptscriptstyle B}},\tag{3.21}$$

ktorý, ako sa neskôr ukázalo, neplatí len pre iónové kryštály a sklá, ale aj pre materiály so zmiešanou vodivosťou (iónová a elektrónová) a taktiež aj pre čisto elektrónovú vodivosť skiel [43]. Hodnotu konštanty A, ktorá je funkciou termodynamickej teploty, zmena teploty v nižšom teplotnom intervale ovplyvňuje len nepatrne [42]. Avšak závislosť exponenciálneho člena od teploty je veľmi výrazná. Hodnota konštanty B súvisiacej s aktivačnou energiou vodivostného procesu býva pri vyšších teplotách zreteľne nižšia, čo súvisí s uľahčením preskokov vodivých iónov pri uvoľnenej štruktúre skloviny. V oblasti transformácie a mäknutia skla v dôsledku štrukturálnych zmien dochádza k odklonu od lineárneho priebehu. Hodnoty konštánt sa pre obidve oblasti zreteľne líšia [43]. V nižších teplotných intervaloch (pod T_g) má priebeh logaritmu vodivosti v závislosti na teplote spravidla lineárny charakter.

(3.20)

4. EXPERIMENTÁLNE TECHNIKY ŠTÚDIA RELAXAČNÝCH PROCESOV AKUSTICKÝMI METÓDAMI

Hlboké centrá v polovodičoch a na rozhraniach polovodičových štruktúr výrazne ovplyvňujú vlastnosti súčiastok a zariadení, ktoré sú z nich pripravené. Preto je nevyhnutné poznať fyzikálne parametre týchto hlbokých centier, medzi ktoré patria energetická poloha pascí E_T , záchytný prierez σ a hustota pascí N_t . K určeniu hlbokých prímesových hladín môžeme využiť niekoľko techník, z ktorých ako najdôležitejšie sa javia tranzientná spektroskopia hlbokých centier (DLTS – Deep Level Transient Spectroscopy) [62] s jej početnými modifikáciami, metóda termostimulovaných prúdov (TSC) [63] a elektrónová paramagnetická rezonancia [3].

4.1 Akustická tranzientná spektroskopia hlbokých centier – A-DLTS

Technika sledovania akustických tranzientných javov vychádza z registrácie časovej závislosti signálov, ktoré vznikajú pri akustoelektrickej premene. Principiálne môžeme využiť generáciu akustickej vlny po naložení striedavého poľa (elektroakustický signál) alebo vznik elektrického signálu pri naložení akustickej vlny na štruktúru (akustoelektrický signál). Podľa typu polovodiča, druhu excitácie, či už napäťovým alebo svetelným impulzom a využitím objemových resp. povrchových vĺn vznikol celý rad modifikácií akustickej tranzientnej spektroskopie hlbokých hladín A-DLTS. Metódy, ktoré sa používajú pri analýze signálu akustoelektrickej odozvy sú zväčša určitou modifikáciou metód rozpracovaných už pri "klasických" metódach DLTS.

Akustická tranzientná spektroskopia A-DLTS má dve modifikácie, prvá akustoelektrická verzia využíva buď jednosmernú [64] alebo striedavú [65] zložku priečneho akustoelektrického napätia (PAN), ktoré vzniká priečne na smer šírenia povrchovej akustickej vlny šíriacej sa pozdĺž polovodičovej štruktúry ako dôsledok interakcie elektrického poľa povrchovej akustickej vlny s voľnými nosičmi v polovodiči. Pri štúdiu hlbokých centier sa potom využíva monitorovanie časovej konštanty priebehu rastu alebo poklesu jednosmernej zložky priečneho akustoelektrického napätia, resp. sa sleduje priebeh vysokofrekvenčnej zložky PAN po naložení injekčného impulzu.

Druhá akustická modifikácia tranzientnej spektroskopie súvisí s využitím akustoelektrického signálu, ktorý vzniká na rozhraní polovodičových štruktúr pri prechode vysokofrekvenčnej pozdĺžnej ultrazvukovej vlny naprieč štruktúrou [66,67]. Ten, reprezentovaný buď priečnym akustoelektrickým napätím alebo akustoelektrickou odozvou objemových vĺn je veľmi citlivý na zmeny v rozložení priestorového náboja v oblasti rozhrania, ku ktorým dochádza zmenou externých podmienok ako napr. osvetlenia, napätia, teploty a pod..

V porovnaní s inými DLTS technikami má akustická technika isté výhody. Interakciou akustickej vlny s priestorovým nábojom vznikajúcim na rozhraniach polovodičových štruktúr alebo v mieste defektov vzniká vnútorné elektrické pole tej istej frekvencie, ktoré veľmi citlivo reaguje na zmenou podmienok spôsobených vonkajšou stimuláciou, napr. vonkajším napätím aplikovaným na štruktúru alebo optickým impulzom smerovaným do ochudobnenej oblasti štruktúry, zmenou teploty alebo ožiarením, a tak odráža zmeny v rozložení priestorového náboja, ktoré sú ihneď zaznamenávané v rámci akustoelektrickej odozvy. Toto vysokofrekvenčné pole nám môže poskytnúť cenné informácie o procesoch prebiehajúcich v mieste rozhrania, teda spojených tiež s hlbokými centrami. Registráciou zmien akustického signálu, rýchlej odozvy na zmeny odohrávajúce sa v sústave, môžeme študovať i relatívne rýchle relaxačné mechanizmy.

Základom experimentálnych techník akustickej tranzientnej spektroskopie A-DLTS je vyšetrovanie časového vývoja akustoelektrickej odozvy zmeny v rozložení priestorového náboja po naložení injekčného, či už napäťového alebo svetelného impulzu spôsobenej tepelnou rekombináciou excitovaných alebo zachytených nosičov náboja hlbokými centrami smerom k rovnovážnemu stavu. Ak sa napríklad v polovodiči na rozhraní nachádzajú hlboké prímesové hladiny, potom po náhlej skokovej zmene napätia dochádza k relaxácii priloženého napätia, ktoré je vyvolané uvoľňovaním nosičov náboja v spomínanej oblasti, čo spôsobí tranzientny akustoelektrický signál. V prípade hlbokých centier (pascí) v oblasti rozhrania môžu byť nosičmi náboja elektróny, ktorých emisia (záchyt) spôsobia vzrast (pokles) akustoelektrického signálu. V prípade dier je situácia opačná, vzrast akustoelektrického signálu znamená záchyt dier, pokles predstavuje emisiu. Po ukončení impulzu pasce emitujú alebo zachytávajú náboje tak, aby opäť došlo k návratu do stavu termodynamickej rovnováhy, ktorý je charakterizovaný časovým priebehom reprezentujúcim akustoelektrické tranzienty.

Veľmi dôležitým aspektom pri využívaní objemových a povrchových akustických vĺn ku štúdiu hlbokých centier je nedeštruktívna povaha týchto meraní, ktoré v podstate

nevyžadujú žiaden technologický proces, teda vzorka je chránená pred poškodením počas celého merania. Taktiež úloha akustických kontaktov nie je až taká dôležitá ako v prípade elektrických meraní. Istou nevýhodou však môže byť nutnosť rovinného usporiadania a veľkosť skúmaných vzoriek.

Analýzou akustoelektrického tranzientného signálu a sledovaním tepelnej závislosti akustoelektrických tranzient môžeme určovať parametre hlbokých centier. Z experimentálnych výsledkov A-DLTS spektier možno skonštruovať Arrheniovu závislosť, vypočítať aktivačné energie a zodpovedajúce účinné prierezy.



4.1.1 Kapacitná tranzientná spektroskpia

Obr. 4.1 Pásmové diagramy počas DLTS [56]. W_0-W_2 sú oblasti priestorového náboja počas excitačného impulzu U_1 , λ je tzv. okrajová oblasť, v ktorej hladiny hlbokých centier sú pod Fermiho hladinou

Kapacitná tranzientná spektroskopia hlbokých hladín – DLTS, ktorej princíp publikoval v roku 1974 D. V. Lang [62], predstavuje súbor metód využiteľných pri polovodičoch a polovodičových štruktúrach, ktoré vychádzajú z analýzy kapacity oblasti polovodiča vyprázdnenej od voľných nosičov náboja. Týmito metódami môžeme zisťovať koncentrácie, typ aktivačnej energie, záchytného prierezu a emisnú rýchlosť hlbokých centier. Lang pritom využil kapacitu bariéry (p+npriechodu, Schotthyho bariéry), ktorá je vo všeobecnosti určená celkovým nábojom vo vyprázdnenej oblasti a teplotnú závislosť emisnej rýchlosti hlbokých záchytných centier obr. 4.1.

Návrat do rovnovážneho stavu je určovaný časovou konštantou $\tau = \frac{1}{e}$, kde *e*

predstavuje emisnú rýchlosť, ktorá je exponenciálnou funkciou teploty.

Ak napätie U_l dosiahne počas excitačného impulzu kladné hodnoty ($U_l>0$), dosiahneme zaplnenie hlbokých záchytných centier v oblasti bariéry minoritnými nosičmi (dierami). Po skončení excitačného impulzu sa náboj zachytených dier pripočíta k náboju



Obr. 4.2 Bloková schéma zariadenia pre DLTS metódu [56]

plytkých ionizovaných donorov. Preto v čase $t = t_1$ je kapacita prechodu vyššia ako v stave termodynamickej rovnováhy.

Ak *U*<0, bude aj celkový náboj určujúci kapacitu prechodu nižší ako v stave termodynamickej rovnováhy, pretože časť elektrónov zachytených na hlbokých záchytných centrách bude kompenzovať náboj plytkých ionizovaných donorov.

Merací systém DLTS pozostáva z citlivého rýchleho mosta s vysokou

hodnotou frekvencie meracieho signálu (~ 1 MHz), jedného alebo dvoch impulzných zdrojov, dvojhradlového indikátora (boxcar), zapisovača a kryostatu s meniteľnou teplotou (obr. 4.2).



Obr. 4.3 Základný princíp metódy DLTS [56]

Tranzientná spektroskopia hlbokých metódu hladín používa zobrazovania relaxačných konštánt exponenciálnych signálov pomocou tzv. "rýchlostného okienka". Ak bude meracie zariadenie selektívne reagovať len na signál vopred zvolenej emisnej rýchlosti e (tzv. "rýchlostné okienko") dostaneme odozvu vo forme píkov (obr. 4.3) pri rôznych teplotách. Lang použil na spracovanie odozvy kapacity v závislosti od času dvojhradlový indikátor - boxcar.

Na kapacitnej odozve sa snímajú dve hodnoty kapacity v časoch t_1 a t_2 . Pre normovaný kapacitný signál platí vzťah:

$$S(T) = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{C(0)} = e^{\frac{-t_1}{\tau}} - e^{\frac{-t_2}{\tau}},$$
(4.1)

kde C(0) je kapacita nameraná v čase t = 0s a τ je časová konštanta kapacitnej odozvy. Extrém maxima S(T) zodpovedá hodnote časovej konštanty:

$$\tau_{\max} = \frac{1}{e_{\max}} = \frac{t_2 - t_1}{\ln \frac{t_2}{t_1}}.$$
(4.2)

Voľbou časov t_1 a t_2 jednoznačne vopred určujeme hodnotu časovej konštanty τ_{max} zodpovedajúcu relaxačnému procesu. Rozdiel $\Delta C = C(t_1) - C(t_2)$ sa zobrazí ako funkcia



Obr. 4.4 Kapacitné odozvy pri rôznych teplotách a princíp činnosti výberu signálu pomocou dvojhradlového integrátora -[56]

teploty. Meraním S(T) v širokom teplotnom intervale sa objaví pík, ktorý má maximum pri teplote, pri ktorej hodnota relaxačnej konštanty je taká istá ako nastavené okienko - časová konštanta emisného procesu $\tau_e = \tau_{max}$ (obr. 4.4).

Využitím sady meraní s rôznymi rýchlostnými okienkami a konštrukciou Arrheniovho grafu – lineárnej závislosti τ_{max} od $I/T_{max} [f(1/T_{max}) = ln(T_{max}^2 \tau_{max})]$, dokážeme určiť polohy hladiny ΔE hlbokého záchytného centra v zakázanom pásme ako aj záchytný prierez. Ak účinný prierez a predexponenciálny faktor nezávisí od teploty, Arrheniov graf je priamka so smernicou úmernou ΔE .

Z polarity píku dokážeme určiť typ centra. Kladné píky zodpovedajú "minoritným" centrám, záporné "majoritným". Koncentráciu hlbokých záchytných centier určíme z amplitúdy ΔC zodpovedajúceho emisného píku.

Metóda DLTS je málo citlivá na šum a povrchové prúdy. Umožňuje tiež dosiahnuť vysokú citlivosť detekovania a schopnosť rýchlo získať informácie o parametroch hlbokých záchytných centier v pn-prechodoch.

4.1.2 Ďalšie modifikácie tranzientnej spektroskopie - DLTS

Tranzientná spektroskopia hlbokých centier, známa ako DLTS, patrí medzi najčastejšie používané metódy k určovaniu fyzikálnych vlastností hlbokých centier. Využíva vlastnosti priechodov typu pn, kov-polovodič alebo polovodič-izolant, resp. rozhraní v rámci heteroštruktúr.

Pôvodná DLTS metóda [62] využívala skutočnosť, že časový vývoj kapacitných vlastností polovodičovej štruktúry vyznačujúcej sa nábojovou dvojvrstvou na priechode odráža po naložení napäťového skoku relaxačné procesy súvisiace s rozložením priestorového náboja tak vo vrstve rozhrania ako i v samotnom polovodiči. Technika merania bola založená na zisťovaní relaxačných konštánt exponenciálnych priebehov kapacitných tranzient pomocou tzv. rýchlostných okienok pri dvoch rôznych časoch t_1 a t_2 .

Ďalšími modifikáciami DLTS metódy sú nábojová verzia Q-DLTS [38], ktorá sníma prechodový náboj a prúdová DLTS [68], ktorá spočíva v meraní prúdovej odozvy. Vo vysokoodporových materiáloch sa s využitím optickej excitácie používajú optické varianty DLTS [69]. Sú známe aj metódy, pri ktorých sa zaznamenajú celé tranienty, tzv. izotermické metódy I-DLTS [70].

4.1.3 Základný princíp techník akustickej spektroskopie

Akustická tranzientna spektroskopia – A-DLTS je založená na skutočnosti, že nameraný akustoelektrický signál $U_{ac}(t)$, či už v podobe akustoelektrickej odozvy,



Obr. 4.5 Bloková schéma zariadenia pre A-DLTS [3]

priečneho akustoelektrického napätia alebo akustickej vlny generovanej nehomogenitou, je úmerný kapacite štruktúry, akumulovanému náboju alebo nerovnovážnej koncentrácii nosičov.

Preto je aj časová konštanta charakterizujúca zanikanie signálu po použití excitačného impulzu priamo spojená s relaxačnými procesmi prebiehajúcimi pri návrate skúmaného systému do stavu termodynamickej rovnováhy, čo doprevádza zapĺňanie a vyprázdňovanie pascí tvorených hlbokými centrami.

Základná zostava zariadenia na meranie rýchlych zmien odozvy akustoelektrického signálu pomocou

osobného počítača je znázornená vo forme blokovej schémy na obr. 4.5. Ultrazvukový komparátor firmy MATEC obsahujúci impulzný generátor, vf generátor a prijímač môže

byť použitý aj ako generátor, ale aj ako prijímač ultrazvukových vĺn. Na generáciu pozdĺžnych ultrazvukových vĺn (najčastejšie základnej frekvencie 4,6 MHz a šírke impulzu 1-5 μs) slúži piezoelektrický ultrazvukový menič (zvyčajne z LiNbO₃), ktorý je akusticky naviazaný pomocou vhodnej väzby na bufer z taveného kremeňa. Ako prijímací menič slúži samotná vyšetrovaná polovodičová štruktúra. Akustoelektrický signál na vyšetrovanej štruktúre je časovo oneskorený o dobu prechodu ultrazvukovej vlny cez bufer vzhľadom na budiaci signál generátora. Zdrojom opakovacej frekvencie je syntetizér. Počet meraní za jednotku času určuje prevrátená hodnota opakovacej frekvencie. Boxcar indikátor slúži ako vzorkovací obvod vybraného ultrazvukového echa v režime minimálnej časovej integračnej konštanty. Prevodník (ADC) slúži na prevod analógového výstupného signálu z boxcaru na digitálny. Digitalizovaný signál je ďalej spracovávaný pomocou osobného počítača a namerané údaje sú ukladané vo forme dátového súboru do jeho pamäte. Teplotu vzorky kontroluje termočlánok, pričom napätie na termočlánku merané číslicovým voltmetrom je privádzané na počítač ako údaj potrebný k začatiu jednotlivých meraní priebehu akustoelektrického signálu. Externé skokové napätie je privádzané cez odpor R_b , kondenzátor C_{ν} bráni prístupu jednosmerného napätia na vstup prijímača. Držiak s vyšetrovanou polovodičovou vzorkou spolu s buferom a meničom je umiestnený v dusíkovom kryostate.

Ak namiesto jednoduchého impulzného generátora použijeme dvojitý impulzný generátor schopný generovať dva impulzy s presne nastaviteľným časovým odstupom za excitačným impulzom privedeným na vyšetrovanú polovodičovú štruktúru, môžeme skvalitniť a urýchliť meranie a vyhodnocovanie A-DLTS spektier. Tento postup je veľmi podobný "klasickej" *Langovej DLTS metóde* [62]. Obvykle sa používa nastavenie $t_2 = 10t_1$, pričom t_2 je z intervalu (0,2-5) ms. Oneskorenie t^* výstupného akustoelektrického signálu U_{ac} generovaného ultrazvukovou vlnou na polovodičovej štruktúre vzhľadom k budiacemu signálu generátora je dané dobou prechodu vlny cez bufer a jeho zmena v danom teplotnom intervale je vzhľadom na časy t_1 a t_2 zanedbateľná. Výber akustoelektrického signálu v časoch t_1 a t_2 zaisťuje boxcar, ktorý pracuje ako vzorkovací obvod. Výstup z boxcaru je spracovaný analógovo-číslicovým prevodníkom zabudovaným priamo v počítači na digitálny signál. Tepelná rozťažnosť kremenného bufera a tiež aj tepelná závislosť rýchlosti ultrazvuku neovplyvňujú meranie t^* v danom teplotnom intervale.

Akustoelektrické tranzienty sa v tomto prípade vyhodnocujú pomocou sady tzv. rýchlostných okienok. Pomocou vybraných rýchlostných okienok sú zobrazované relaxačné

časy exponenciálnych priebehov akustoelektrickej odozvy. Meraný signál akustoelektrickej odozvy dosahuje maximum pri teplote, keď emisná rýchlosť zodpovedá zvolenému emisnému okienku. Po precíznom nastavení hodnôt časov t_1 a t_2 , určujúcich emisné okienko, sa zaznamenáva signál rozdielu akustoelektrickej odozvy ako funkcia teploty:

$$\Delta U_{ac} = U_{ac}(t_1) - U_{ac}(t_2). \tag{4.3}$$



Obr. 4.6 Časová závislosť experimentálnych parametrov: t_0 je doba excitačného impulzu, Δt je rozdiel medzi budiacimi vf impulzmi a t^* je doba prechodu ultrazvukovej vlny cez bufer [3]

Výsledkom meraní sú píky (obr. 4.6) s maximami pri teplotách, pre ktorá emisné rýchlosti sú rovnaké ako nastavené okná a sú dané vzťahom 4.2.

Hodnoty akustoelektrického signálu sú zapisované do počítača, pri danej teplote sú spriemerňované a uložené do vonkajšieho dátového súboru. Do tohto súboru je uložená aj hodnota teploty snímaná pomocou termočlánku a meraná číslicovým voltmetrom pripojeným k počítaču. Napätie na termočlánku je prepočítané na teplotu pomocou Newtonovho interpolačného polynómu. Z nameraných hodnôt môžeme skonštruovať Arrheniov graf, pomocou lineárnej regresie preložiť priamku cez namerané hodnoty a takto vypočítať hodnoty aktivačnej energie záchytný prierez príslušnej hlbokej hladiny.

Ak sa však nebude jednať o exponenciálne prechodové javy, ak napr. k výslednému prechodovému javy prispieva viac ako jedno centrum, treba použiť nový spôsob zberu dát údajov. a nový spôsob analýzy nameraných Počítačom riadená akustická multiexponenciálna DLTS na rozdiel od klasickej Langovej metódy, pri ktorej sa zbierajú namerané hodnoty len v dvoch časových intervaloch, zachytí celý prechodový jav pri stálej teplote, čím sa získajú izotermické akustoelektrické tranzienty (obr. 4.7). Pri danej teplote, po vybudení vzorky excitačným impulzom sa sníma v pravidelných intervaloch (0,25 ms vzorkovacia frekvencia 4 kHz) akustoelektrická odozva vzorky na budiaci signál vf generátora. Pomocou ADC prevodníka (analog-digital convertor) sú namerané hodnoty



Obr. 4.7 Časová závislosť experimentálnych parametrov: t_0 je doba excitačného impulzu, $f_{\sigma}=1/T_{\omega}$ je opakovacia frekvencia vf impulzu a t^* je doba prechodu ultrazvukovej vlny cez bufer [1]

digitalizované a digitálne vzorky akustoelektrického napätia uložené do pamäte počítača. Tento proces sa opakuje 9-16 krát pri každej teplote merania a digitálne vzorky sú spriemerňované. Keďže jedno ucelené meranie pri danej teplote obsadí značné množstvo pamäte (32767 údajov bodov merania zaberie 64 KB), bola vyvinutá metóda, ktorá umožňuje bez straty informácií komprimovať údaje v pamäti. Prvých 256 bodov merania je zobratých v nezmenenej podobe, ďalších 256 bodov je spriemerňovaných vždy 2 susedné a uložené ako 128 údajov do pamäte počítača. U ďalších 512 bodov merania sú spriemerňované 4 body atď. Takýmto spôsobom môžeme pozorovať vždy 256 hodnôt na vzorkovacích frekvenciách 4

kHz, 2kHz, 1kHz až 31,25 Hz. Celkove máme k dispozícii 8 okienok so vzorkovacími frekvenciami 4kHz – 31,25 Hz po 256 hodnôt meraní [3]. To nám do značnej miery ušetrí miesto v pamäti počítača (2,3 KB namiesto 64 KB pri danej teplote) a urýchli meranie (miesto 8 meraní s rôznymi vzorkovacími frekvenciami je iba jedno), pričom nedochádza k odstráneniu niektorých hladín pri opakovaných teplotných meraniach v širokom teplotnom rozsahu. Pri vyhodnocovaní merania je možné použiť súčasne s Langovou alebo korelačnou metódou aj digitálnu filtračnú metódu založenú na konvolúcii postupnosti vzoriek akustoelektrických tranzient [71].

4.1.3.1 Fotoindukovaná A-DLTS metóda

Aby sme odstránili vplyv rozhraní pri určovaní hlbokých centier v GaAs, bola vyvinutá metóda, ktorá je použiteľná aj pre iné vysokoodporové a pritom fotocitlivé polovodiče. Využíva sa v nej rozhranie vytvorené priamo v GaAs nerovnomerným osvetlením (obr. 4.8). V závislosti od tvaru rozhrania ako aj orientácii naloženého vf elektrického poľa, môže byť generovaná pozdĺžna, priečna alebo povrchová akustická vlna. Ak by bola vzorka vysokoodporového GaAs orientovaná v smere [110] a svetlom



Obr. 4.8 Bloková schéma zariadenia pre fotoindukovanú A-DLTS metódu [1]

vytvorené rovinné rozhranie by bolo na tento smer kolmé, potom by vf poľom mohli byť generované dva priečne módy, tzv. pomalý a rýchly mód. Svetlo však ovplyvňuje len jeden z nich, a to rýchly mód priečnej akustickej vlny.

Ak vo vzorke existuje nehomogenita intenzity elektrického poľa alebo tenzora piezoelektrických konštánt a ak v mieste nehomogenity pôsobí časovo premenné elektrické pole, v piezoelektrických látkach môže dôjsť ku generácii ultrazvukovej vlny.

Keďže sa na povrchu vzorky piezoelektrické konštanty menia skokom, možno ho považovať za výdatný zdroj ultrazvukových vĺn. Ak je piezoelektrické prostredie súčasne aj fotovodivé, možno nehomogenity schopné generácie akustickej vlny vytvárať aj nehomogénnym osvetlením vzorky polovodiča svetlom vhodnej vlnovej dĺžky [72]. V osvetlenej časti polovodiča môžu uvoľnené nosiče meniť obsadenie záchytných centier buď ich zaplnením alebo vyprázdnením. Nerovnovážne nosiče môžu migrovať z osvetlenej časti polovodiča do tmavej, čo spôsobí zmenu elektrickej neutrality v polovodiči a vedie k vytvoreniu oblasti nehomogénneho priestorového náboja vytvárajúcej elektrické pole. Pomocou vhodne zvoleného experimentu možno získavať informácie o vzorke.

Ak budeme uvažovať n-typ polovodiča a "majoritné" hlboké pasce, bude koncentrácia elektrónov vo vodivostnom pásme určená koncentráciou rovnovážnych n_o a nerovnovážnych elektrónov Δn . Nerovnovážne elektróny budú z osvetlenej časti vzorky difundovať do neosvetlenej časti, následkom čoho sa naruší elektrická neutralita v polovodiči, vznikne priestorový náboj, a teda aj elektrické pole, pre ktorého intenzitu platí vzťah [73]:

$$E_{st} = \frac{k_B T}{q n_0} \frac{\mathrm{d}\Delta n}{\mathrm{d}x} \,. \tag{4.4}$$

Po vypnutí osvetlenia prejde systém z nerovnovážneho do rovnovážneho termodynamického stavu, pričom pre časovú zmenu nerovnovážnych nosičov náboja platí [3]:

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) e^{\frac{-t}{\tau_n}},\tag{4.5}$$

kde $\Delta n(0)$ predstavuje zmenu obsadenia hlbokých centier v dôsledku akustoelektrického poľa a $\tau_n = 1/e$ je relaxačný čas určený reciprokou hodnotou emisnej rýchlosti *e*.

Generované ultrazvukové vlny sú úmerné gradientu intenzity elektrického poľa a teda aj koncentrácii nerovnovážnych nosičov náboja $\Delta n(x)$ generovaných osvetlením. Po vypnutí osvetlenia bude amplitúda detekovanej ultrazvukovej vlny sledovať časovú zmenu koncentrácie nerovnovážnych nosičov náboja pri prechode z nerovnovážneho stavu do stavu termodynamickej rovnováhy.

4.1.4 Experimentálne výsledky získané technikami A-DLTS

Techniky A-DLTS, princíp ktorých je popísaný v predchádzajúcej časti, boli aplikované na vysokoodporovom GaAs:Cr a GaAs/AlGaAs hereroštruktúrach. Pri štúdiu hlbokých centier vo vysokoodporovom GaAs boli využité rôzne akustické vlny s rôznymi polarizáciami a smerom šírenia, pričom získané A-DLTS spektrá boli vzájomne porovnávané. Pri štúdiu hlbokých centier vyšetrovaných heteroštruktúr sa použila generovaná pozdĺžna akustická vlna a technika optickej excitácie (OE A-DLTS) svetelnými impulzmi generovanými pomocou IR-LED.

Je známe [74], že v GaAs je pomerne silná piezoelektrická väzba medzi akustickou vlnou a vodivostnými elektrónmi. V dôsledku tejto väzby akustická vlna vytvára periodické zhustenie nosičov elektrického náboja, čím vzniká dodatočné pole, ktoré spätne prostredníctvom piezoelektrických vlastností ovplyvňuje šírenie sa akustickej vlny. Preto parametre šírenia sa akustickej vlny budú ovplyvňované elektrickými vlastnosťami materiálu.

4.1.4.1 Štúdium hlbokých centier vo vysokoodporovom GaAs:Cr

Analýzou amplitúdy detekovaného akustoelektrického signálu generovaného rozhraním nehomogenity pri naložení vysokofrekvenčného poľa po vypnutí osvetlenia sa sledovala časová zmena koncentrácie nerovnovážnych nosičov náboja pri prechode z nerovnovážneho stavu do stavu termodynamickej rovnováhy. Relaxačné procesy prebiehajúce pri návrate skúmaného systému do stavu termodynamickej rovnováhy boli pritom doprevádzané zaplňovaním alebo vyprázdňovaním pascí tvorených hlbokými centrami.



Obr. 4.9 Vyšetrovanie vysokoodporového Crdopovaného GaAs priečnymi (T_{1,2}), pozdĺžnymi (L) [a] a povrchovými akustickými vlnami (SAW) [b] [105]

Na vyšetrovanie vysokoodporovej Cr dopovanej GaAs vzorky pripravenej Czochralského LEC metódou o rozmeroch 18x12,5x55 mm³ bol použitý svetelný excitačný impulz šírky 200 ms, ktorý bol generovaný pomocou infračervenej LED diódy s maximom pri vlnovej dĺžke 900 nm (obr. 4.9).

Rýchle a pomalé priečne akustické vlny (T₁ a T₂) ako i pozdĺžne akustické vlny (L) frekvencie 13 MHz boli generované využitím akustoelektrického efektu na svetlom vytvorenej priestorovej nehomogenite náboja pomocou dvoch

elektród napájaných vf generátorom vytvárajúcim elektrické pole v smere <110>. Na detekciu akustoelektrického signálu (AES) sa používal priečny, resp. pozdĺžny kremenný menič. Povrchové akustické vlny (SAW) frekvencie 5 MHz boli generované v smere <001> a detekované pomocou interdigitálneho meniča (IDM).



Obr. 4.10 A-DLTS spektrum Cr-dopovaného GaAs pre priečne (T₁, T₂), pozdĺžne (L) a povrchové akustické vlny (SAW) [103,105]

Využitím metódy počítačového vyhodnotenia izotermických akustoelektrických tranzient a pomocou algoritmu kompresie údajov [2] boli určené A-DLTS spektrá (obr. 4.10) a z Arrheniových grafov týchto spektier boli určované aktivačné energie a záchytné prierezy hlbokých centier.

Aktivačné energie a zodpovedajúce účinné prierezy určené z Arrheniových grafov sú zhrnuté v tabuľke 4.1.

Viacero získaných energetických hladín hlbokých centier, ako už

bolo diskutované skôr [75], je v zhode s hodnotami získanými inými technikami [76-78].

Porovnávanie výsledkov získaných pre rôzne akustické vlny (T_1 , T_2 , L, SAW) generované na tej istej vzorke a väčšinou tým istým rozhraním (T_1 , T_2 , L) však naznačuje, že interakcia akustických vĺn a hlbokých centier závisí do značnej miery od smeru šírenia

a polarizácie generovaných akustických vĺn. Súčasne generácia niektorých akustoelektrických signálov (L, SAW) pre nepiezoelektrické smery poukazuje, že táto metóda je vhodná aj pre iné vysokoodporové polovodiče.

Prehl'a	d parametrov	hlbokých	centier	detekovaných	V0	vysokoodporovom	GaAs pr	e rôzne	akustické
vlny	TAB. 4.1								

Smer šírenia	Polarizácia	HI	boké centrá
		E [eV]	σ [cm²]
[110]	[001] (T ₁)	1.28	3.1x10 ⁻⁴
		0.72	2.4×10^{-13}
		0.47	3.0x10 ⁻¹⁵
		0.31	4.8x10 ⁻¹⁸
		0.27	2.1x10 ⁻¹⁸
		0.35	1.7x10 ⁻¹⁶
	_	0.22	4.1x10 ⁻¹⁸
[110]	[110] (T ₂)	1.10	1.6x10 ⁻⁶
		0.79	1.1x10 ⁻¹¹
[110]	[110] (L)	0.77	1.7x10 ⁻¹¹
		0.32	2.5x10 ⁻¹⁷
[001]	(SAW)	0.71	1.6x10 ⁻⁹
		0.36	1.9x10 ⁻¹⁶

Ako ukazujú získané výsledky, prakticky len centrá s energiami 0,31-0,36 eV, ktoré sú typické pre GaAs dopované Cr [76,78], je možné pozorovať pri troch typoch akustoelektrického signálu (T₁, L, SAW). Centrá s energiami vyššími ako 0,72 eV boli pozorované pri iných troch typoch akustoelektrického signálu (T₁, T₂ a L). Centrum s energiou 0,71 eV bolo pozorované len využitím povrchových vĺn (SAW). Toto centrum bolo zistené už skôr inou SAW technikou a je tiež pripisované prítomnosti Cr [79]. Je zrejmé, že v dôsledku piezoelektrických vlastností vlastnosti GaAs je na prítomnosť hlbokých centier najcitlivejším akustoelektrickým signálom T₁, ktorý pomohol identifikovať sedem rôznych hlbokých centier.

Ďalšie komplexnejšie štúdium týchto efektov v spojení s inými technikami môže dať viacero ďalších informácií o hlbokých centrách.

Akustoelektrický jav pozorovaný na svetlom generovanom rozhraní môže byť využívaný v akustickej tranzientnej spektroskopii k štúdiu hlbokých centier vo

vysokoodporových polovodičoch a môže dať v spojení s inými technikami dodatočné informácie týkajúce sa charakteru hlbokých centier.

4.1.4.2 Využitie akustických vĺn pri štúdiu hlbokých centier v heteroštruktúrach



Obr. 4.11 A-DLTS spektrá vyšetrovaných GaAs/AlGaAs heteroštruktúr získaných pre relaxačný čas τ = 0,0368 s [110]

Záchytný prierez σ_n a aktivačnú energiu ΔE môžeme určiť z logaritmickej závislosti τT^2 od 1/T za predpokladu, že závislosť σ_n , γ_n a ΔE od teploty T je zanedbateľná. Hustotu pascí môžeme určiť analýzou časovej závislosti akustoelektrického signálu [80].

Na obr. 4.11 sú zaznamenané opticky indukované A-DLTS spektrá GaAs/AlGaAs heteroštruktúr s dvojdimenzionálnym elektrónovým systémom (2 DES [NU 169 a NU 1787]) a dvojdimenzionálnym otvoreným

systémom (2 DHS [NU 1323]) pripravené MBE technikou na semiizolačnom (SI) GaAs substráte veľkosti ~10x10 mm² v rovinnom usporiadaní s jednotlivými vrstvami, ako je to



znázornené na obr. 4.12 použitím generovanej pozdĺžnej akustickej vlny frekvencie 13,2 MHz meničom LiNbO₃ a optickej excitácie (OE A-DLTS) so svetelnými impulzmi šírky 200 ms generovanými pomocou IR-LED, ktorej spektrálna charakteristika mala maximum pri 900 nm.

Obr. 4.12 Usporiadanie heteroštruktúry GaAs/AlGaAs [110]



Obr. 4.13 Arrheniove závislosti získané z A-DLTS spektier NU – 169 [81]

A-DLTS spektrum NU – 169 obsahuje tri evidentné píky zodpovedajúce trom detekovaným hlbokým centrám, z prvé ktorých dva sú donorového charakteru a tretie vykazuje akceptorový Aktivačné charakter. energie а zodpovedajúce účinné prierezy, určené z Arrheniových grafov (obr. 4.13) majú hodnoty 0,29 eV (1), 0,26 eV (2) a 0.21

eV (3), resp. 2,9.10⁻¹⁶ cm² (1), 5,2.10⁻¹⁶ cm² (2) a 1,8.10⁻¹⁵ cm² (3). Všetky tri nájdené hlboké centrá sú už známe z iných meraní, nie však v tejto konfigurácií. Hlboké centrum s energiou 0,29 eV bolo detekované v GaAs/AlGaAs heteroštruktúrach [82], ale i GaAs vrstvách pripravených MBE technikou [76], nie však v objemových vzorkách. Hlboké centrum s energiou 0,26 eV je tiež známe ako DX centrum [83], aj keď niekedy s hodnotami energie v intervale 0,25-0,28 eV. Hlboké centrum akceptorového typu s energiou 0,21 eV bolo pozorované tak v GaAs/AlGaAs štruktúrach [82] ako i AlGaAs a GaAs vrstvách pripravených MBE technikou [84,85]. Dokonca pri niektorých meraniach [84] sa pozoroval náznak vnútornej štruktúry podobnej superpozícii dvoch píkov, tak ako je to vidieť aj na našich A-DLTS spektrách. Usporiadanie experimentu jasne potvrdzuje, že všetky hlboké centrá sa nachádzajú v blízkosti tzv. kvantovej jamy, ktorá je na rozhraní medzi vrstvou SI GaAs a nedopovanou AlGaAs vrstvou.

Vzhľad dvoch širších píkov zodpovedajúcich hlbokým centrám rozdielneho typu so štruktúrou menších píkov je charakteristickou črtou A-DLTS spektra získaného na vzorke NU 1787 obsahujúcej tiež 2 DES. Aktivačné energie a zodpovedajúce účinné prierezy majú hodnoty 0,29 eV (a) a 0,10 eV (b), resp. 2,2.10⁻¹⁸ cm² (a) a 5,5.10⁻²¹ cm² (b). A-DLTS signál v tomto prípade bol omnoho menší v porovnaní s predchádzajúcim spektrom (~ 2x menší) a menšie píky nemohli byť použité ku charakteristike hlbokých centier. Hlboké centrá akceptorového typu charakterizované aktivačnou energiou blízkou hodnote 0,1 eV neboli detekované v predchádzajúcej vzorke. Boli však získané v GaAs/AlGaAs heteroštruktúrach použitím povrchových vĺn technikou využívajúcou jednosmernú zložku priečneho akustoelektrického signálu [64] a tiež bežnými DLTS meraniami [82].

A-DLTS spektrum vzorky NU-1323 s 2 DHS zaznamenané využitím optickej excitácie obsahuje jeden dominantný pík (A) a tri slabšie píky (B, C, D). Využitím Arrheniových grafov boli určené aktivačné energie a zodpovedajúce účinné prierezy: 1,29

eV (A); 0,33 eV (B); 0,73 eV (C); 0,61 eV (D); resp. $1,8x10^{-19}$ cm² (B); 9,2x10⁻¹² cm² (C); 1,5x10⁻¹² cm² (D). Napriek tomu, že niektoré zo získaných hlbokých centier (B - D) boli registrované tiež inými tranzientnými technikami s využitím elektrických a optických excitačných pulzov [82,85,76], sú typické pre akustické tranzientné merania [64,65,82] a hlboké centrum (A) charakterizované relatívne vysokou aktivačnou energiou, 1,29 eV a veľkým účinným prierezom ~ 10⁻⁴ – 10⁻⁶ cm² je známe okrem akustických tranzientných meraní [65,75] iba z meraní s využitím priečneho akustoelekrického signálu [86].

Výsledky získané opticky indukovanou A-DLTS doplňujú už skôr získané výsledky na rovnakých GaAs/AlGaAs heteroštruktúrach využitím iných tranzientných spektroskopiských techník. Rozdiel v experimentálnom usporiadaní ukazuje, že detekované hlboké centrá môžu byť umiestnené blízko 2 DES alebo 2 DHS.

Využitím akustickej tranzientnej spektroskopie bolo nájdených niekoľko hlbokých centier a ich parametrov v GaAs/AlGaAs heteroštruktúrach s 2 DES a 2 DHS. Získané A-DLTS píky indikujú tiež nízke koncentrácie hlbokých centier v heteroštruktúrach NU-1787 a NU-1323 v porovnaní s heteroštruktúrou NU-169.

4.2 Štúdium relaxačných procesov v sklených elektrolytoch

Pri interpretácii iónových relaxačných mechanizmov v sklách sa využívajú rôzne modely. Elektrónová migrácia sa môže uskutočňovať preskokmi cez bariéru. Na druhej strane atómy a ióny môžu "preskakovať" kvantovomechanickým tunelovaním za pomoci tepelných fonónov. Elektrické a iónové efekty majú veľmi často podobné príspevky k dielektrickým polarizačným javom, ich spoločným faktorom je preskokový mechanizmus a základnou otázkou ostáva distribúcia relaxačných časov [87].

4.2.1 Akustické vlastnosti skiel

Pri štúdiu vlastností amorfných polovodičov sa ukázalo, že typ štruktúrneho usporiadania podmieneného chemickým zložením podstatne vplýva na akustické vlastnosti látok; rovnako dôležitý vplyv môžu mať aj modifikácie toho istého štrukturálneho typu dosiahnuté rôznou prípravou, napr. tepelným spracovaním. Pre komplexné posúdenie možnosti prípravy a využitia amorfných polovodičov je nutné vyšetrovanie v oblasti tepelného transportu a s ním súvisiacich akustických, resp. mechanických parametrov na základe štúdia absorpcie ultrazvuku v závislosti od teploty a frekvencie, ktorým môžeme objasniť transportné javy.

V teórii sa usilovalo o nájdenie súvislosti transportných vlastností s konkrétnym typom štrukturálneho usporiadania, o výklad procesov spojených s mikroskopickým pohybom v sieti a o určenie vplyvu štruktúry a charakteru medziatómových síl na frekvenčnú závislosť rýchlosti a modelové predstavy molekulárnej akustiky, pričom sa ukázalo, že použitím barierového modelu [32] možno interpretovať teplotnú závislosť absorpcie v širokom intervale teplôt pod T_g .

Pre kinetiku monomolekulárnych procesov v polykryštalických látkach bola zavedená Dushmanova poloempirická formula [88]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\varepsilon}{h} e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}},\tag{4.6}$$

kde τ je relaxačný čas procesu, ε je voľná aktivačná energia, k_B a h sú Botlzmannova a Planckova konštanta a T je termodynamická teplota.

Z teórie relaxácie vplýva jej súvis s viskozitou. Ako je známe, predstava o prechode atómov cez potenciálové bariéry vychádza zo základov modelovej teórie viskozity, pričom v oblasti teplôt medzi kritickou teplotou T_k a transformačnou teplotou T_g hrá viskoelastický mechanizmus podstatnú úlohu. Pre kvantitatívny výpočet dynamickej viskozity η je potrebné poznať rýchlosť v a absorpciu α pozdĺžnych ultrazvukových vĺn o známych frekvenciách *f* v prostredí s hustotou ρ , resp. ich tepelné závislosti [88]:

$$\eta(\omega) = \frac{2\rho v^3}{\omega^2} \alpha \,. \tag{4.7}$$

Ζ analýzy výsledkov štúdia dynamickej viskozity taveniny selénu dopovaného germániom (obr. 4.14) vyplýva, že k maximálnej absorpcii dochádza pri splnení podmienky $\omega \tau = l$, kedy aj dynamická viskozita dosahuje svoje maximum. Na základe predchádzajúceho vzťahu boli z ďalších meraní pri rôznych frekvenciách určené relaxačné časy τ a bola vynesená závislosť ln τ od 1/T (obr. 4.15), ktorá je približne lineárna a potvrdzuje platný Arrheniov zákon:







Obr. 4.15 Teplotná závislosť dôb relaxačných mechanizmov v Se dopovanom 5, 10 a 15% Ge [88]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_A}{k_B T}}, \qquad (4.8)$$

kde E_A je aktivačná energia predpokladaného relaxačného procesu. Dynamická viskozita vo vyšetrovanej oblasti teplôt bola daná súčtom dvoch príspevkov [88]:

$$\eta(\omega) = \eta_s + \frac{E_r \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \qquad (4.9)$$

kde η_s je všeobecne súčet viskozít všetkých relaxačných procesov, ktorých

relaxačné doby τ_i sú oveľa menšie ako perióda zvukovej vlny, t.j. $\omega \tau_i \ll 1$. V tomto prípade sa η_s považuje za posuvnú viskozitu, ktorá pri uvažovaných teplotách exponenciálne klesá:

$$\eta_s = \eta_0 e^{\frac{Q}{k_B T}}, \qquad (4.10)$$

kde Q je aktivačná energia samodifúzneho pohybu molekúl, ktorá rastie s obsahom germánia. Člen $\frac{E_r \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$ vo vzťahu 4.9 je príspevok štrukturálnej relaxácie. E_r vyjadruje dynamický modul charakterizujúci kovalentné väzby vo vnútri reťazcov. Podľa priebehu na obr. 4.14 je dynamická viskozita nad bodom topenia (asi 260 °C) frekvenčne nezávislá, z čoho podľa vzťahu 4.9 vyplýva, že hlavným viskóznym mechanizmom je viskozita posuvná. K štruktúrnej relaxácii zatiaľ nedochádza, pretože relaxačné doby pri týchto teplotách sú príliš veľké na to, aby zvukové vlny použitých frekvencií mohli vyvolať nejaké štruktúrne zmeny. Zvyšovaním teploty začínajú dynamické viskozity rásť závisle na frekvencii, z čoho vyplýva, že sa začína uplatňovať aj druhý člen vzťahu 4.9. Relaxačná doba poklesla natoľko, že zvuková vlna môže spôsobovať rozrušovanie reťazcov, ktoré je najintenzívnejšie v oblastiach relaxačných maxím. Pri teplotách za relaxačnými maximami sú relaxačné doby už také malé, že štruktúrne zmeny stačia takmer okamžite sledovať stavové zmeny vo vlne, relaxačný člen rýchlo klesá, a tým klesá aj dynamická viskozita.

Priebeh teplotných závislostí ukazuje dve maximá svedčiace o prítomnosti dvoch relaxačných mechanizmov. Keďže poloha prvého je taká istá ako v čistom seléne [88], môžeme povedať, že sa jedná o porušovanie väzieb Se – Se. Druhé maximum rastie

s obsahom germánia, takže súvisí s relaxačným procesom, ktorého sa zúčastňujú tieto atómy.

Z nameraných závislostí je potom možné určovať relaxačné doby, aktivačné energie a relaxačné moduly mechanizmov.

4.2.2 Metódy merania elektrickej vodivosti skiel

Metódy merania elektrickej vodivosti môžeme rozdeliť podľa:

٠	použitého elektrického prúdu na:	jednosmerné
		striedavé
٠	počtu a usporiadania elektród:	dvojbodové
		trojbodové
		štvorbodové
		viacbodové
٠	spôsobu merania elektrickej vodivosti:	voltampérové
		mostíkové

V súčasnosti sa využívajú prevážne metódy pracujúce so striedavým prúdom, pretože pri použití jednosmerného prúdu dochádza v sklených elektrolytoch k transportu hmoty, čo môže spôsobiť polarizáciu elektród a tým aj vznik predpätia. Pri meraní elektrickej vodivosti v rozsahu 10 Hz až 10^6 Hz sa najčastejšie používajú mostíkové metódy.

Značný problém predstavuje výber a príprava vhodných elektród. Použitím trojbodovej metódy sa eliminuje vplyv povrchovej vodivosti. Povrchová vodivosť skiel závisí aj od vytvorenia veľmi tenkej vrstvy vodnej pary na povrchu skla pri teplotách do 100 °C [42]. Pri meraní elektrickej vodivosti sa môže prejaviť aj vplyv odporov kontaktov, tento problém však trojbodová metóda nerieši. Plochy elektród by mali byť presne definované, dôležitý je aj kontakt s elektrolytom, časová stálosť a stálosť v celom intervale meraných teplôt. V trojbodovom usporiadaní patrí medzi najčastejšie techniky vytvárania kontaktov naprašovanie vzorky kovmi.

Ako najvhodnejšia metóda na meranie elektrickej vodivosti iónovo vodivých skiel sa javí metóda *frekvenčnej analýzy* (nazývaná aj *impedančná spekrtoskopia*), ktorá vychádza z predstavy, že meraný systém je reprezentovaný obvodom zloženým z odporov a kapacít – tzv. ekvivalentným obvodom (obr. 4.16). Pre analýzu jednotlivých prvkov obvodu je vhodné získané hodnoty impedancií zakresliť do komplexnej roviny, pričom imaginárnu zložku predstavuje kapacitná zložka impedancie a reálnu predstavuje odporová





zložka impedancie. Ideálny odpor R má frekvenčne nezávislú impedanciu Z = R (obr. 4.16a). V komplexnej rovine je tento odpor reprezentovaný bodom na reálnej osi. Impedancia pre kapacitu je frekvenčne ideálnu závislá: $Z = 1 / i\omega C$ (obr. 4.16b), každej frekvencii môžeme v komplexnej rovine priradiť bod na imaginárnej osi. Ak budú odpor R a kapacita zapojené Cv sérii, impedanciu

$$Z = R - \frac{J}{\omega C},\tag{4.11}$$

bude reprezentovať čiara paralelná s imaginárnou osou a pretínajúca reálnu os v hodnote R. Frekvenčne bude závislá nielen impedancia ale aj fázový uhol (obr. 4.16c). Ak budú odpor R a kapacita C zapojené paralelne, impedančná závislosť bude mať tvar polkružnice, ktorej nízkofrekvenčná časť bude pretínať reálnu os v mieste R (obr. 4.16d). Impedancia obvodu bude daná vzťahom:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C$$
, (4.12)

Pri tvorbe článku je dôležitým faktorom výber vhodnej elektródy. Cez neblokujúce elektródy môžu pretekať pohyblivé ióny. Blokujúce elektródy sú pre ióny elektrolytu nepriechodné. Článok, ktorý by pozostával z elektrolytu s jedným druhom vodivého iónu a dvoch neblokujúcich elektród z rovnakého materiálu ako vodivé ióny zodpovedal by ekvivalentnému obvodu zostavenému z paralelne zapojenej kapacity C a odporu R.



Obr. 4.17 Impedančné spektrum vytvorené použitím neblokujúcich elektród

Použitie blokujúcich elektród pri meraní jednosmerným prúdom by umožnilo určiť príspevok elektrónovej vodivosti k celkovej elektrickej vodivosti. Ekvivalentný odpor pre elementárny článok s blokujúcimi elektródami je na obr. 4.17, kde kapacita C a odpor R sú doplnené kapacitou C_{dl} predstavujúcu kapacitu dvojvrstvy na



Obr. 4.18 Impedančné spektrum vzorky vytvorené použitím grafitových blokujúcich elektród pri nedokonalom kontakte

rozhraní elektróda – elektrolyt. Hodnota odporu R sa získa ako priesečník polkružnice s reálnou osou. Tieto ideálne modely sú v zhode s experimentálnymi údajmi pre monokryštály, napr. AgCl a polykryštalické látky. Na obr. 4.18 je znázornený impedančný diagram vzorky za použitia blokujúcich grafitových elektród. Priamka, ktorá charakterizuje kapacitu dvojvrstvy zviera s reálnou osou uhol menší ako 90° v dôsledku nerovného rozhrania

medzi elektródou a elektrolytom. S rastom nerovností rozhrania sa bude uhol zmenšovať, v prípade ideálneho kontaktu elektróda – elektrolyt by sme získali uhol 90°.

Prvé merania elektrickej vodivosti metódou frekvenčnej analýzy s trojbodovým



Obr. 4.19 Usporiadanie elektród na vzorke skla pri meraní trojbodovou metódou, E₀ je ochranná, E₁ napäťová, E₂ meracia elektróda

elektród zapojením na nami vyšetrovaných vzorkách uskutočnili kolegovia z Katedry keramiky, skla a cementu FCHPT STU v Bratislave. Katódovým naprašovaním boli na skúmaných vzorkách vytvorené elektródy nanesením zmesi Au a Pt. Naprašovanie prebiehalo 120 sekúnd pri napätí 550 V a prúde 45 mA použitím zariadenia

BALZERS – SCD 050. Aby vytvorené elektródy mali presne definovaný tvar, pri naprašovaní sa ako maska použili kovové krúžky. Usporiadanie elektród je na obr. 4.19.

Namerané hodnoty impedancií Z boli prepočítané na hodnoty impedancií príslušných vzoriek s jednotkovým objemom $|Z^{x}|$ podľa vzťahu:

$$|Z^{x}| = \pi \frac{(d+g)^{2}}{4h} |Z|,$$
 (4.13)

kde *d* je priemer elektródy, *g* je šírka medzikružia a *h* je hrúbka vzorky, *Z* je impedancia meraná medzi meracou a napäťovou elektródou. Hodnoty merných impedancií $|Z^x|$ a uhlov φ v polárnych súradniciach boli prepočítané do pravouhlých súradníc, prepočtom sa získali hodnoty reálnej a imaginárnej zložky impedancie, ktoré boli vynesené do komplexnej roviny. Prepojením bodov vzniklo impedančné spektrum charakteristické pre dané materiály. Hodnoty odporov sa určili ako priesečníky impedančných kriviek prislúchajúcich daným teplotám s reálnou osou. Prevrátené hodnoty týchto údajov predstavovali hodnoty merných elektrických vodivostí pri danej teplote. Z nameraných údajov boli pre každú vzorku vypočítané hodnoty mernej elektrickej vodivosti pri teplote 25 °C (σ_{298K}), hodnoty aktivačnej energie E_A a predexponenciálneho faktora σ_0 . Hodnoty merných elektrických vodivostí boli vynesené do semilogaritmickej závislosti ako funkcia 1 / T a vyhodnotené metódou najmenších štvorcov. Tieto teplotné závislosti vykazovali lineárny priebeh, pričom hodnoty elektrickej vodivosti σ :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-E_A/k_BT\right) , \qquad (4.14)$$

spĺňali Arrheniovu závislosť.

4.2.3 Súvis akustických a elektrických vlastností skiel

Súvis akustických a elektrických vlastností skiel je známy už dlhšiu dobu. Je založený na ovplyvňovaní pohybu elektrických nábojových centier resp. elektrických dipólov mechanickými vlastnosťami amorfnej siete. Keďže sa vlastnosti tejto siete v širokej oblasti teplôt značne menia, možno očakávať i odlišné efekty vzájomného súvisu elektrických a akustických vlastností, a teda budú sa vyžadovať i odlišné teoretické prístupy k ich výkladu. Systematicky bol tento súvis študovaný u organických polymérov, elektrolytických roztokov a silne polárnych látok [90].

V pevných látkach následkom interakcie dipólu so susednými atómmi, môže mať dipól niekoľko rovnovážnych stavov, ktoré sú oddelené potenciálovými bariérami. V kvapalinách je vzájomná interakcia podobná ako v pevných látkach. Ak sa jedna z molekúl pootočí z jedného rovnovážneho stavu do druhého, susedné molekuly sa snažia zaujať také polohy, aby nový smer molekuly bol rovnovážny. Dipól v kvapalinách môže meniť svoj smer podobne ako v pevných látkach – preskokom alebo môže meniť smer v spojení s prerozdeľovaním stavov susedných molekúl. Pri preskokoch dipólov ponad bariéry môžeme predpokladať, že výšky potenciálových bariér sa budú navzájom líšiť, čo vedie k distribúcii relaxačných časov.

Na vysvetľovanie mechanických a elektrických relaxácií pod kritickou teplotou T_g sa používajú bariérové modely. Pri teplotách $T < T_g$ sa pri interpretácii akustických a dielektrických strát v amorfných látkach používajú modely predpokladajúce tepelne aktivované preskoky atómov, iónov, elektrónov, dipólov a ich skupín ponad bariéru.

Súvislosť medzi teplotnou závislosťou striedavej vodivosti a útlmom priečnych ultrazvukových vĺn v čistom a striebrom dopovanom As_2S_3 pozorovali Kaga, Kashida a Umehawa [91], pričom predpokladali, že mechanické a dielektrické relaxácie sú toho istého pôvodu, následkom preskokového pohybu S iónov. Pri vysvetľovaní akustických a dielektrických strát pri nízkych teplotách (T < 100K) sa používal model Andersona [33].

Aj keď možno vplyv prímesi v akustickom prípade zanedbať, dielektrické vlastnosti silne závisia od prítomnosti iónov alebo polárnych zložiek prímesi.

Súvislosť medzi teplotnou závislosťou striedavej vodivosti a útlmom ultrazvukových vĺn nám môže pomôcť pri objasňovaní mechanizmu dielektrických a akustických strát v sklách.

4.2.3.1 Akustické a elektrické straty v sklách

Vzťah medzi dynamickými a elektrickými vlastnosťami skiel je popísaný vo viacerých prácach. Bury P., Jamnický I. a Ďurček J. po experimentálnom štúdiu elektrických a akustických strát v amorfnom seléne prezentujú výsledky teplotných meraní, z ktorých vyplýva, že ten istý preskokový mechanizmus atómov, resp. iónov je zodpovedný za obe druhy strát [92]. Spojenie elektrických a mechanických vlastností bolo prisudzované pevnej väzbe elektrónového dipólového momentu s amorfnou sieťou.

Možnosť prisúdiť spoločné elektrické a akustické vlastnosti viacerým amorfným materiálom tej istej fyzikálnej podstaty bolo navrhované v priekopníckej práci Andersona [29] o bipolarónových defektných stavoch. V posledných 30. rokoch elektrické procesy v amorfných materiáloch boli vysvetľované prostredníctvom termínov hrany pohyblivosti, preskokovým mechanizmom a podobnými transportnými javmi. Iba niektorí autori predpokladali alebo priamo pozorovali pohyb polarónových defektov s pohybom atómov, ktoré môžu prispievať k dipólovému momentu vytvoreného bipolarónovými centrami spojenými so sieťou [31].

Z teplotnej závislosti útlmu a striedavej vodivosti v práci I. Jamnického [32] vyplýva, že rast útlmu a striedavej vodivosti začína približne pri tej istej teplote. Autor predpokladá, že od tejto teploty sa začínajú uplatňovať spoločné relaxačné mechanizmy, ktoré spôsobujú rast tak striedavej vodivosti ako aj útlmu ultrazvukových vĺn.

Frekvenčnú závislosť striedavej vodivosti a útlmu ultrazvukových vĺn môžeme aproximovať vzťahmi:

$$\sigma = A\omega^n, \tag{4.15}$$

$$\alpha = A' \omega^{n'}, \tag{4.16}$$

kde n \doteq n' \doteq 0,8 pri izbových teplotách [32].

Frekvenčná závislosť $\sigma \sim \omega^{0,8}$ bola pozorovaná viacerými autormi. Mott a Davis [93] využívajúc metódu Pollaka a Geballa [92] interpretujú mocninový zákon pomocou preskokov elektrónov medzi pármi lokalizovaných stavov tesne pri Fermiho hladine. Zdá sa však málo pravdepodobné, že by preskoky elektrónov medzi pármi lokalizovaných stavov výrazne ovplyvňovali absorpciu ultrazvukových vĺn. V oblasti teplôt $T \leq T_g$ sa totiž začínajú výrazne prejavovať viskoelastické vlastnosti skiel [32].

V zmysle pozorovaní Panwara a spol. [30] a Abkowitza a spol. [31,95] v blízkosti T_g bodu sa prejavuje vplyv pohybu dipólov spojených s nábojovými centrami na zmenu kapacity, resp. dielektrickej konštanty. Možno teda očakávať, že v tejto oblasti teplôt sa uvoľňovanie pohybov amorfnej siete bude prejavovať na akustickom útlme (cez viskoelastické straty) a na elektrickej vodivosti, cez dielektrické straty podmienené vplyvom dipólov vo viskóznom prostredí [96], čo sa meraniami aj potvrdilo.

Pozorovanie prírastku akustických a elektrických strát môže byť interpretované použitím distribučnej funkcie relaxačných časov. Pre mechanický prípad bola zavedená distribučná funkcia [92]:

$$H(\tau) = \frac{\mathrm{d}(E_s - E_{\infty})}{\mathrm{d}\,\tau},\tag{4.17}$$

kde E_S a E_{∞} sú statický modul a modul pri veľmi vysokých frekvenciách. Pre elektrický prípad platí:

$$Y(\tau) = \frac{d(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{d\tau}, \qquad (4.18)$$

kde ε_s a ε_{∞} predstavujú statickú resp. vysokofrekvenčnú dielektrickú permitivitu a τ je relaxačná konštanta. Mechanické a elektrické straty môžeme popísať vzťahmi [90]:

$$\alpha = \frac{\omega}{2\rho v^2} \int_0^\infty \frac{H(\tau)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} d\tau, \qquad (4.19)$$

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \int_0^\infty \frac{Y(\tau)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \mathrm{d}\tau, \qquad (4.20)$$

pričom teplotná závislosť môže byť vyjadrená len funkciou pod integrálom. Z podobnosti teplotných závislosti môžeme usudzovať, že ten istý mechanizmus je zodpovedný za oba relaxačné procesy. Pri odhade distribučnej funkcie v prvom priblížení je $H(\tau)$ a $Y(\tau)$ rovné 0

pre $\omega \tau \neq l$. Ďalej predpokladáme, že $H(\tau)$ a $Y(\tau)$ sú konštanty pre $T < T_g$ a funkcie teploty pre $T > T_g$, kde T_g predstavuje kritickú teplotu.

Otázkou však ostáva, ktorý druh mikroskopických mechanizmov je zodpovedný za takéto správanie sa látky. Predpokladá sa, že striedavú vodivosť môžeme interpretovať ako tzv. hoppingový proces a najčastejšie elektrónov medzi dvoma lokalizovanými stavmi. V prípade akustických strát sa preskokový (hopping) proces jasne spája s preskokom atómov alebo ich skupín do nového kvázi rovnovážneho stavu.

Podobnosť distribučných funkcií v oboch prípadoch môže byť dôkazom toho, že mechanizmus elektrických strát v danom teplotnom rozsahu môže byť spájaný s presunom amorfnej siete. Jedná sa o posuv polarónových centier, ktorý môže byť chápaný ako "preskoky" polarónových centier tesne spojených s amorfnou sieťou spolu s preskokmi atómov, resp. iónov. Takéto preskoky, spojené s pohybom siete, môžu byť v elektrickom prípade vyvolané interakciou efektívneho elektrického dipólu s elektrickým poľom a v akustickom prípade deformačným potenciálom vytvoreným akustickou vlnou. Z tohto dôvodu môžeme použiť teórie, v ktorých počítanie so stratami v oboch prípadoch sa zakladá na preskokoch atómov alebo iónov cez potenciálovú bariéru v širšom distribučnom rozsahu. Výpočty založené na tomto princípe v prípade existencie malej diferencie energie medzi minimami potenciálových jám boli urobené v prípade akustických strát Braciníkom [97], v prípade elektrickej vodivosti Pollakom a Pikeom [98]

Na základe štruktúrneho dvojhladinového modelu Andersona, Halperina a Varmu [33] Pollak a Pike [96] predpokladali tepelne aktivovaný preskok atómov, ktoré sú aspoň čiastočne ionizované, ponad bariéru a odvodili vzťah pre striedavú vodivosť. Za predpokladu distribúcie energetických diferencií miním a výšky bariér *W*, rovnakého mechanizmu dielektrických, resp. mechanických strát a podobnej distribučnej funkcie ako v prípade striedavej vodivosti boli odvodené vzťahy [32,92]:

$$\sigma(\omega,T) = \frac{1}{6}\pi\omega e^2 r_0^2 N_e k_B T \left(\overline{\Delta} \,\overline{W}\right)^{-1} \operatorname{tgh}\left(\frac{\overline{\Delta}}{2k_B T}\right), \qquad (4.21)$$

$$\alpha(\omega,T) = \frac{1}{8}\pi\omega N_a B^2 k_B T \left(\rho v^3 \overline{\Delta} \overline{W}\right)^{-1} \operatorname{tgh}\left(\frac{\overline{\Delta}}{2k_B T}\right), \qquad (4.22)$$

kde N_e a N_a sú čísla excitovaných preskokových iónov, resp. atómov, Δ predstavuje rozdiel energií medzi minimami potenciálových jám, r_0 šírku bariéry, W je výška potenciálovej bariéry ($W_0 < W < W_0 + \overline{W}$). V prvom prípade sú excitácie spojené s elektrickými dipólovými momentmi (er_0), v druhom prípade s deformačným potenciálom B. Tento mechanizmus však môže pracovať iba vtedy, keď teplota dosiahne hodnotu potrebnú na preskok cez najmenšiu bariéru W_0 . Pre relatívne malé teplotné intervaly bude zmena hyperbolického tangensu malá a zmeny α a σ budú lineárnymi funkciami teploty v danom intervale.

Ak predpokladáme, že uvoľňovanie amorfnej siete začína v miestach prírodných defektov, počet preskakujúcich atómov môže byť priamo spojený s počtom nábojových centier a uvoľňovanie pohybu týchto centier môže začínať v tom istom teplotnom rozsahu. Preskoky nábojových centier budú produkovať dipólový moment a ten bude analogickým spôsobom spojený s mechanickými vlastnosťami ako preorientácia tvrdých dipólov spojených so sieťou [92].

Vzťahy boli odvodené za zjednodušených podmienok, pričom výsledky popisujú len kvalitatívne. Isté korelácie medzi W a r, resp. Δ môžu viesť k zníženiu exponenta mocninovej frekvenčnej závislosti. Pri teplotách blízkych T_g môžeme očakávať preskoky na dlhšie vzdialenosti, pričom pravdepodobnosť viacnásobného hoppingu nemožno zanedbať. To môže ovplyvniť aj teplotnú závislosť útlmu ultrazvukových vĺn, resp. striedavej vodivosti.

Z kvantitatívnych pozorovaní vyplynulo, že počet preskakujúcich atómov a počet dipólov sa príliš neodlišuje. Kým počet atómov predstavuje asi 0,5 % z celkového počtu atómov, počet dipólových momentov, ktoré podliehajú zmenám, môže byť o niečo menší [32].

Možno predpokladať, že dominantným mechanizmom nárastu dielektrických strát a tým aj striedavej vodivosti sú pohyby dipólových momentov viazaných na nábojové centrá spojené s prirodzenými poruchami amorfnej siete. Tieto pohyby sa súčasne podieľajú aj na raste viskoelastických strát a tým je daná pozorovaná korelácia medzi teplotným a frekvenčným priebehom dielektrických a akustických strát [32].

Z pozorovaní možno usúdiť závery, že spoločné vlastnosti elektrických a akustických strát vo viskoelastickom teplotnom intervale sú zapríčinené tým istým atómovým preskokovým mechanizmom vyvolaným vonkajšími silami. Tieto preskokové procesy sa prednostne vyskytujú na prirodzených poruchách spojených s bipolarónovými centrami. Posuv polarónových centier spôsobený atómovými preskokmi je ekvivalentný polarizácii dipólových momentov utváraných bipolaronovými defektnými centrami. Bolo zistené, že procesy hoppingu elektrónov zodpovedajúce vysokofrekvenčnej striedavej vodivosti nie sú ovplyvňované tlakom, ale hoppingový proces atómov pri nízkej frekvencii
môže byť veľmi silno ovplyvňovaný. Vplyv tlaku na striedavú vodivosť môžeme interpretovať ako zmenu výšky bariér pri atómových preskokoch.

4.2.4 Experimentálne výsledky štúdia relaxačných mechanizmov meraním akustického útlmu a elektrickej vodivosti v iónovo vodivých sklách

Rozhodujúcou zložkou vodivosti pri sklených elektrolytoch je iónová vodivosť. Meranie jednosmerným prúdom spôsobuje v sklených elektrolytoch transport hmoty, ktorý môže spôsobiť polarizáciu elektród, a tým aj vznik predpätia. Problémom pri meraní je aj výber a príprava vhodných elektród.

Pri nami používanej dvojbodovej meracej technike obsahujú namerané hodnoty elektrickej vodivosti aj zložku povrchovej vodivosti a prejavuje sa tu aj vplyv odporov kontaktov. Preto je potrebný dokonalý kontakt elektródy so vzorkou, jej časová stálosť a stálosť v premeriavanom teplotnom intervale. Taktiež sa kladú vysoké požiadavky na presne definované rozmery elektród. Najlepšie týmto požiadavkám vyhovujú kontakty pripravené vákuovým naparovaním alebo katódovým naprašovaním vhodných kovov (Au, Pt, Rh, Cu) na vzorku pomocou masky.

Frekvenčné a teplotné závislosti elektrickej vodivosti boli namerané vo frekvenčnom rozsahu od 50 Hz do 1 MHz použitím FLUKE PM 6306 RLC mostíka od 110 °C do teploty kvapalného dusíka. Meraná komplexná impedancia nám dovolila získať objemovú jednosmernú a striedavú vodivosť sklených vzoriek pomocou zvyčajnej impedančnej analýzy.

Z nameraných údajov boli vypočítané hodnoty mernej elektrickej vodivosti σ , aktivačnej energie E_A a predexponenciálneho faktora σ_0 . Hodnoty merných elektrických vodivostí boli vynesené v semilogaritmickej závislosti ako funkcia 1/T.

Prvé experimentálne vyšetrovanie sa zameralo na výskum vybraného iónovo vodivého skla systému 0,3CuI – 0,4375Cu₂O – 0,0875P₂O₅ – 0,1750MoO₃ ako i vzťahy medzi elektrickou vodivosťou a akustickým útlmom. Súvislosť medzi teplotnou závislosťou striedavej vodivosti a útlmom pozdĺžnych ultrazvukových vĺn totiž bola známa z predchádzajúcich meraní na chalkogénnych sklách [91].

Striedavá vodivosť bola meraná v širokom frekvenčnom a teplotnom rozsahu, pričom pozornosť sa venovala interpretácii závislosti striedavej vodivosti od frekvencie a

od teploty. Akustické vyšetrovanie sa robilo vo frekvenčnom rozsahu od desiatok Hz až po MHz. Snahou bolo preskúmať útlm ultrazvukových vĺn s teplotou v oblasti teplôt pod T_g .



Obr.4.20ArrheniovgrafjednosmernejObr.4.21Teplotnázávislosťstriedavejelektrónovej vodivosti[104,106]elektrickej vodivosti[107]

Teplotná závislosť jednosmernej vodivosti (obr. 4.20) ukazuje na dva možné vodivostné mechanizmy s aktivačnými energiami 0,18 eV a 0,24 eV určenými z Arrheniovho vzťahu. Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti potvrdila predpoklad o vplyve preskokového mechanizmu až do 1 MHz [99]. Obr. 4.21 charakterizuje teplotnú závislosť striedavej vodivosti.

Akustický útlm (obr. 4.22) bol meraný použitím útlmového komparátora MATEC pre pozdĺžnu akustickú vlnu frekvencie 13 MHz generovanej kremenným meničom. Kremenný bufer bol použitý na oddelenie signálu z relatívne krátkej vzorky (obr. 4.23).





Obr. 4.22 Teplotná závislosť zmeny útlmu [107]

Obr. 4.23 Schéma zapojenia [107]

4.2.4.1 Interpretácia predbežných výsledkov a ich porovnanie

Na základe prvých experimentálnych výsledkov elektrických a akustických meraní iónovo vodivých skiel v systéme CuI – Cu₂O – ($P_2O_5 – MoO_3$) ako i ich vzájomného porovnania bolo možné usúdiť, že tu existujú dva rôzne mechanizmy vodivosti a že jeden z nich môže pravdepodobne ovplyvniť aj akustické straty v iónovo vodivých sklách. Relaxačný charakter akustických i elektrických meraní je pravdepodobne spôsobený preskokovým pohybom iónov.

Preto sa neskôr skúmali sklá komplexnejšieho systému, a to $CuI - CuBr - Cu_2O - (P_2O_5 - MoO_3)$, ktorých koncentrácia skloformujúcich oxidov a Cu^+ iónov bola rôzna (tab. 4.2, 4.3):

Vzorka	Zloženie (v mol.%)						
	CuI	CuBr	Cu ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃		
IP	25.000	-	56.250	18.750	-		
IPM	25.000	-	46.875	9.375	18.750		
BPM	-	25.000	46.875	9.375	18.750		
IM	25.000	-	37.500	-	37.500		

Tab. 4.2 Zloženie (v mol.%) pripravených skiel systému I:

Tab. 4.3 Zloženie (v mol.%) pripravených skiel systému II:

Vzorka	Zloženie (v mol.%)						
	CuI	CuBr	Cu ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃		
IBPM 2	21.875	3.125	46.875	9.375	18.750		
IBPM 3	18.750	6.250	46.875	9.375	18.750		
IBPM 5	15.625	9.375	46.875	9.375	18.750		
IBPM 1	12.500	12.500	46.875	9.375	18.750		
IBPM 4	6.250	18.750	46.875	9.375	18.750		

Meranie komplexných impedancií umožnilo získať hodnoty jednosmernej a striedavej vodivosti vzoriek skiel v danom teplotnom rozsahu. Typické výsledky meraní jednosmernej vodivosti ako funkcie teploty sú na obr. 4.24: jednosmernej

vzorky



Arrheniov

elektrónovej

IBPM2 [108]

graf

vodivosti

Obr.

4.24



Z Arrheniových grafov jednosmerných vodivostí boli určené aktivačné energie pre všetky skúmané vzorky skiel (tab. 4.4):

Tab. 4.4 Sumár aktivačných energií počítaných z Arrheniových grafov jednosmerných vodivostí skúmaného systému skiel

Vzorka skla	$E_{A1} (eV)$	$E_{A2} (eV)$	Vzorka skla	$E_{A1} (eV)$	$E_{A2} (eV)$
IP	0.295	0.500	IBPM 2	0.178	0.394
IPM	0.386	0.402	IBPM 3	0.274	0.405
BPM	0.359	0.382	IBPM 5	0.333	0.402
IM	0.240	0.320	IBPM 1	0.341	0.399
			IBPM 4	0.247	0.383

Všetky vzorky pripravených skiel mali vysokú iónovú vodivosť už pri izbovej teplote ($10^{-2} - 10^{-4} \Omega^{-1}$ m⁻¹). U vzoriek systému II, ktoré mali vždy tú istú molárnu hodnotu skloformujúcich oxidov, sa namerali veľmi blízke hodnoty aktivačných energií E_{A2} charakteristické pre transportný mechanizmus pri nižších teplotách. Tie isté hodnoty aktivačných energií E_{A2} majú tiež vzorky IPM a BPM systému I, obsahujúce tie isté koncentrácie Cu₂O-P₂O₅-MoO₃ komponentov. Avšak aktivačné energie E_{A1} charakterizujúce iónový transport pri vyšších teplotách závisia od vzájomného pomeru CuI a CuBr zodpovedného za koncentráciu Cu⁺ iónov.

Súbor frekvenčných závislosti striedavých vodivostí skiel pri rôznych teplotách zastupujú vzorky IPM (systém I) (obr. 4.25) a IBPM3 (systém II) (obr. 4.26):

Získané závislosti striedavých vodivostí korešpondujú s kompletným spektrom vodivosti získaným z ďalších vzoriek skla (obr. 4.21) [56,97], avšak pre limitovaný







Obr. 4.26 Frekvenčná závislosť striedavej vodivosti vzorky IBPM3 [108]

frekvenčný rozsah boli skúmané iba dva režimy (II a III) spôsobené preskokovým procesom, ktoré sú charakterizované odlišným sklonom vo frekvenčnej závislosti a



Obr. 4.27 Typický súbor spektier vodivosti získaný z preskokového relaxačného modelu [40]



Obr. 4.28 Teplotná závislosť akustického útlmu [109]

oddelené zlomom na jednotlivých krivkách, pričom režim II bol pozorovaný iba pri nízkych teplotách.

Kým vzorky skiel systému II (IBPM3) naznačujú jeden prielom, vzorka skla IPM ukazuje evidentne ďalšie skoky na spektrách striedavých vodivostí preukazujúce na ďalší transportný preskokový proces, ktorý môže byť vysvetľovaný nepatrne modifikovaným relaxačným modelom [56].

Merania teplotnej závislosti akustického útlmu indikujú jedno zreteľné maximum útlmu v sledovaných vzorkách IPM, BPM, IBPM5 (obr. 4.28), v ktorom môžeme rozoznať dva oddelené píky s rôznymi pozíciami pri každej vzorke. Okrem zreteľného maxima s dvoma píkmi vo vzorke BPM ukazuje sa tiež rýchly útlmový nárast pri vyššej teplote poukazujúci na ďalšie maximum. Dva píky poukazujú na dva možné mechanizmy transportu s nízkymi aktivačnými energiami určenými pri meraniach jednosmernej elektrickej vodivosti.

Štúdium mechanických strát v miešaných katiónových sklách [40] poukazuje na Arrheniov typ relaxácie medzi teplotným píkom a použitou frekvenciou (vzťah 3.11). Z akustického spektra sme určili píky veľkých mechanických strát s veľmi nízkymi aktivačnými energiami odpovedajúcim aktivačným energiám získaných z meraní striedavej vodivosti ($E_{A1} = 0,35$ eV, $E_{A2} = 0,42$ eV pre vzorku BPM, $E_{A1} = 0,38$ eV, $E_{A2} = 0,43$ eV pre vzorku IPM). Útlmové spektrum môže byť vysvetľované predpokladom, že teplotné píky sú spôsobené difúznymi procesmi rôznych druhov iónov.

Ak porovnáme nami namerané spektrá mechanických strát so spektrami získanými inými technikami, môžeme pozorovať istú súvislosť. Na obrázkoch 4.29 a 4.30 [40] je prezentované porovnanie spektra mechanických strát dvoch zmiešaných alkalických skiel systému Na₂O-2MgO-4SiO₂ (NMS) a Na₂O-2CaO-4SiO₂ (NCS) pri frekvencii 1 Hz. V oboch spektrách sú zreteľné dva píky mechanických strát, jeden nízkoteplotný pík súvisí s rýchlym transportom iónov sodíka a druhý vysokoteplotný pík súvisí s pomalším transportom iónov alkalických zemín. Tieto spektrá sa však odlišujú v dvoch znakoch: pre NMS sklá separácia stratových píkov v teplotnej škále je väčšia ako pre NCS sklá. Ďalej výška nízkoteplotného píku je menšia pre NCS sklá v porovnaní s NMS sklami.

Experimentálny výskum elektrických a akustických vlastností iónovo vodivých







skiel systému CuI – CuBr - Cu₂O – ($P_2O_5 – MoO_3$) poukázal na dôležitý vplyv chemického zloženia na mechanizmus iónového transportu a indikoval viac ako jeden možný mechanizmus vodivosti. Aktivačné energie stanovené z meraní elektrickej vodivosti a akustického útlmu majú veľmi podobné hodnoty, čo dokazuje, že ten istý mechanizmus môže ovplyvňovať elektrické a akustické straty v iónovo vodivých sklách.

ZÁVER

Štúdium šírenia sa vysokofrekvenčných ultrazvukových vĺn v tuhých látkach sa javí ako význačná, do istej miery nedeštruktívna metóda vyšetrovania fundamentálnych fyzikálnych vlastností tuhých látok, mechanizmov trenia, procesov zviazaných s deformáciou, atď. Meranie rýchlosti a útlmu ultrazvukových vĺn predstavuje osobitnú formu spektroskopie odlišnej od elektromagnetickej spektroskopie, v ktorej ako jediný čistý mód sa javí priečna vlna; pružné spektrum však v kvalite čistých módov spája tak priečne ako aj pozdĺžne vlny, nehovoriac o viacerých zložených typoch. Elektrónová štruktúra kovov a zliatin, supravodivosť, charakter fázových prechodov, anharmonizmus medziatómových síl vzájomného pôsobenia, magneto-fonónové, elektro-fonónové a fonónfonónové vzájomné pôsobenia, štruktúra a vlastnosti defektov – to je len krátky výpočet tých oblastí, o ktorých poznatky môžeme získavať využitím súčasných akustických metód.

Akustoelektrický jav na svetlom generovanom rozhraní vo vysokoodporovom GaAs polovodiči je efektívnou metódou pri štúdiu hlbokých centier [75], ktoré hrajú dôležitú úlohu v polovodičoch používaných v optoelektronických súčiastkach. Táto metóda v spojení s technikou akustickej tranzientnej spektroskopie (A-DLTS) [100] môže poskytnúť dodatočnú informáciu o charaktere hlbokých centier vo vysokoodporových polovodičoch študovaných inými technikami [86,100-102].

Technika akustoelektrických tranzient má určité výhody v porovnaní s ostatnými tranzientnými technikami: akustoelektrický signál je produkovaný priamo heteroprechodom obsahujúcim náboj tak, že zmeny v jeho distribúcii sú okamžite odrážané akustoelektrickou odozvou; počet a hrúbka jednotlivých izolujúcich vrstiev v heteroštruktúre nemá vplyv na akustoelektrickú odozvu a kvalita ohmických kontaktov nehrá takú významnú úlohu ako pri elektrických technikách.

V porovnaní s inými DLTS technikami má prezentovaná akustická technika výhodu, že signál akustoelektrickej odozvy vzniká prakticky na rozhraní v mieste priestorového náboja, takže každá zmena v jeho rozložení v dôsledku zmeny vonkajších podmienok je okamžite zaznamenávaná v rámci akusoelektrickej odozvy. Množstvo a veľkosť izolačných vrstiev neovplyvňuje významne sledovaný signál a tiež úloha akustických kontaktov nie je tak dôležitá ako v prípade elektrických meraní. Určitou nevýhodou je nutnosť rovinného usporiadania a veľkosť vyšetrovaných vzoriek, i keď určitá minimalizácia vzoriek je možná.

Až ďalšie štúdium a skúmanie relaxačných mechanizmov v širšom teplotnom a frekvenčnom rozsahu na vzorkách s rozličným zložením a taktiež v kombinácii s niektorými inými meraniami spolu s porovnaním získaných výsledkov nám umožní lepšie pochopiť mechanizmus transportu iónov v iónovo vodivých sklách, určiť mechanizmy zodpovedné za dané správanie materiálov, akým spôsobom by bolo možné istý mechanizmus potlačiť či dať do popredia a tak pomôcť optimalizovať zloženie skúmaných materiálov.

POUŽITÁ LITERATÚRA:

- 1. Gitis, M. B. Čajkovskij, I. A.: Rasprastranenie zvuka v legirovanych poluprovodnikoch. Štinica 1986.
- 2. Michajlov, I. G. Soloviev, V. A. Syrtnikov, J. P.: Osnova molekul'arnoj akustiky. Nauka 1964.
- 3. Bury, P. Jamnický, I.: Akustická spektroskopia hlbokých centier v polovodičoch. Edis Žilina 1999.
- 4. Migliorato, P. Elliot, C. T.: Appl. Phys. 11 (1976), 295.
- 5. Lang, D. V. Grimmeiss, H. G. Meijer, E. Jaros, M.: Phys. Rev. B22 (1980), 3917.
- 6. Frank, H.: Fyzika a technika polovodiču. Praha, SNTL 1990.
- 7. Rees, G. J. Grimmeiss, H. G. Janzén, E. Skartsman, B.: J. Phys. C 13 (1980), 6157.
- 8. Timan, B. L.: Fiz. Tverdovo Tela, 12 (1970), 2353.
- 9. Mason, W. P.: Ed. Physical Acoustic, Vol. IIIB. Academic Press 1965.
- 10. Weinreich, G.: Phys. Rev. 104 (1956), 321.
- 11. Hutson, A. R. White, D. L.: J. Appl. Phys. 33 (1962), 40.
- 12. White, D. L.: J. Appl. Phys. 33 (1962), 2547.
- 13. Anselm, A. I.: Úvod do teórie polovodiču. Academia 1967.
- 14. Gitis, M. B.: Fiz. Tverdovo Tela 17 (1975), 908.
- Trucker, J. W. Rampton, V. W.: Microwave Ultrasonics in Solid State Physics. North-Holland and Publishing Company, 1972.
- 16. Landau, L. D. Lifšic, E. M.: Elektrodinamika spološnych sred. Nauka, 1982.
- 17. Herring, C.: J. Appl. Phys. 31 (1960), 107.
- 18. Daris, E. A. Drews, R. E.: J. Appl. Phys. 38 (1967), 2563.
- Sandomirskij, V. B. Ždan, A. G. Meserer, M. A. Gul'jajev, I. B.: Fiz. Techn. Poluprovodnikov 7 (1973), 1314.
- 20. Ketis, B. P.: Fyz. Tverdovo Tela 21 (1979), 229.
- 21. Gitis, M. B. Čajkovskij, I. A.: Fiz. Tverdovo Tela 21 (1979), 1189.
- 22. Ďurček, J. Bury, P.: Akustické vlastnosti vrstevnatých štruktúr. Prednesené na 7. čs. konferencii o elektronike a vákuovej fyzike, Bratislava 1985.
- 23. Sah, C. T. Fu, M. S.: Phys. Stat. Sol. (a) 11 (1972), 297.
- 24. Ďurček, J. a kol.: Vyšetrovanie rýchlych relaxačných mechanizmov v polovodičoch. VŠDS Žilina, 1989.
- Znášik, P. Jamnický, M.: Zborník z II. seminára Príprava keramických materiálov, Herľany 10.-12. jún 1997, HF TU Košice, 90-99.
- 26. Znášik, P.: Silikáty 33 (1989) 169-192.
- 27. Eisenberg, A. Topolsky, A. V.: J. of Polymer Science 61 (1962), 483.
- 28. Fiedler, H. Kempe, D. Lampenscherf, S.: Wiss. Z. Techn. Hochsch. Magdeburg 24 (1980), 75.
- 29. Anderson, P.W.: Phys. Rev. Lett 34 (1975), 953.
- Panwar, O. S. Kumar, A. Goyal, D. R. Srivastavava, K. K., Laksminavayan, K. N.: J. Non-Cryst. Sol 30 (1978), 37.
- 31. Abkowitz, M. Pochan, D. F. Pochan, J. M.: J. Appl. Phys. 51 (1980), 1359.
- Jamnický, I.: Dynamické vlastnosti amorfnej siete a ich súvis s elektrickými vlastnosťami polovodičových skiel na báze selénu. Kandidátska dizertačná práca, Žilina 1983.

- 33. Anderson, P. W. Halperin, B. I. Varma, C. M.: Phil. Mag. 25 (1971), 1.
- 34. Jäclke, J.: L. Phys. 257 (1972), 212.
- 35. Stephens, R. B.: J. appl. Phys. 49 (1978), 12.
- 36. Stephens, R. B.: J. non-crystall. Solids 20 (1976), 75.
- 37. Koštial, P.: Phys. Stat. Sol. (a) 86 (1984) K7.
- 38. Koštial, P. Slabeycius, J.: Phys. Stat. Sol. (a) 87 (1985) K109.
- 39. Kimmel, R. M.- Uhlmann, D. R.: J. appl. Phys. 41 (1970), 2.
- 40. Roling, J. B. Happe, A. Ingram, M. D. Funke, K. J.: Phys. Chem. B 103 (1999), 4122-4127.
- 41. Roling, J. B. Ingram, M. D.: Solid State Ionics 105 (1998), 47.
- 42. Fanderlik, I.: Vlastnosti skel. Praha, Informatorium 1996, 139-177.
- 43. Voldán, J. Dušánek, V.: Elektrické vlastnosti skel. Praha, SNTL 1983.
- 44. Hlaváč, J.: Základy technologie silikátu. Praha, SNTL 1981.
- 45. Al-Shukri, A. M. Khattak, G. D. Salim, M. A.: J. Mater. Sci. 35 (2000) 123-126.
- El-Desoky, M. M. Hassaan, M. Y. El-Kottamy, M. H.: J. Matter. Sci. Materials in Electronics 9 (1998) 447-451.
- 47. Singh, K.: Indian Journal of Pure & Applied Physics 37 (1999) 266-271.
- Znášik, P. Jamnický, M. Sedláček, J.: Zborník z III. seminára Príprava keramických materiálov, Herľany 9.-11. jún 1999, HF TU Košice, 119-123.
- 49. Minami, T.: J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 273.
- Ingram, M. D.: Materials Science and Technology: A comprehensive treatment 9, ed. Zarzyncki, J., series editors Cahn, R. W. – Haasen, P. – Kramer, E. J.: Weinheim 1991, 719-732.
- 51. Ingram, M. D. Robertson, A. H. J.: Solid State Ionics 94 (1997) 49-54.
- 52. Minami, T.: J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) 273-284.
- 53. Ingram, M. D. Chryssikos, G. D. Kamitos, E. I.: J. Non Cryst. Solids 131 (1991) 1089.
- 54. Bunde, A. Funke, K. Ingram, M. D.: Solid State Ionics 86-88 (1996) 1311-1317.
- 55. Ingram, M. D.: Physica A 266 (1999) 390-399.
- 56. Funke, K.: Solid State Ionics 94 (1997), 27.
- 57. Cramer, C. Funke, K. Buscher, M. Happe, A. Saatkamp, T. Wlmer, D.: Phil. Mag. B 71 (1995), 713.
- 58. Funke, K.: Prog. Solid State Chem. 22 (1993), 111.
- 59. Bunde, A. Ingram, M. D. Maass, P.: J. Non-Cryst. Solids 172-174 (1994), 1222.
- 60. Bunde, A. Funke, K. Ingram, M. D.: Solid State Ionics 86-88 (1996), 1311.
- 61. Davidson, J. E. Ingram, M. D. Bunde, A. Funke, K.: J. Non-Cryst. Solids 203 (1996) 246-251.
- 62. Lang, D. V.: J. Appl. Phys. 45 (1974), 3023.
- 63. Weisberg, L. R. Schade, M.: J. Appl. Physics 39 (1968), 5149.
- 64. Tabib-Azar, M. Hajjar, F.: IEEE Trans. Electron Devices 36 (1989), 1189.
- 65. Bury, P. Jamnický, I.: Proc. 16th Int. Congress on Acoustics, Vol. I, Ed. P. K. Kuhl, L. A. Crum, Seattle (1998), 429.
- 66. Ďurček, J. Bury, P.: Proc. 7th Czech. Conf. Electronic and Vacuum Physics, Bratislava 1985, 602.
- 67. Bury, P. Ďurček, J. Mikuš, O.: Acta Phys. Slov. 37 (1987), 259.

- 68. Thurzo, I. Lalinský, T.: Phys. Stat. Sol. (a) 71 (1982), 83.
- 69. Hurtes, Ch.: App. Phys. Lett. 32 (1978), 821.
- 70. Henry, C. H.: J. Appl. Phys. 57 (1985), 628.
- 71. Bracewell, R. N.: The Hartley Transform. Oxford University Press, New York 1986.
- 72. Braciník, J. Štelina, J.: Phys. Stat. Sol. (a) 95 (1986), K179.
- Bury, P. Jamnický, I. Štelina, J. Braciník, J. Baják, I. Ľ.: Zbor. IV. medzinárodného seminára "Využitie akustických metód pri hodnotení vlastností materiálov", Zuberec, 1988, 29.
- 74. Turek, I. Kovar, J.: Elektrotech. Čas., 27 (1976), 615-620.
- 75. Bury, P.: in Proc. 16th Int. Congress on Acoustics, Seattle, 1998 Volume I, pp. 431-432.
- 76. Martin, G. M. Mitonneau, A. Mircea, A.: Electronics Lett. 13 (1977), 191-192.
- 77. Pantalides, S. T.: Deep Centers in Semiconductors. Gordon and Breach Science Publishers, ch.4 (1992), 379-406.
- 78. Dubecký, F. Šafránková, J. Olejníková, B.: Crystal Properties & Preparation 12 (1987), 147-152.
- 79. Davari, B. Das, P.: J. Appl. Phys. 53 (1982), 3668-3672.
- 80. Bury, P. Jamnický, I. Ďurček, J.: Phys. Stat. Sol. (a) 126 (1991), 151.
- Bury, P. Jamnický, I. Rampton, V. W.: Opticky indukovaná akustická spektroskopia hlbokých centier v GaAs/AlGaAs heteroštruktúrach. Zvolen 1999.
- 82. As, D. J. Epperlein, P. W. Mooney, P.M.: J. Appl. Phys. 64 (1988), 2408.
- 83. Wang, C. W. Wu, C. H.: J. Appl. Phys. 74 (1993), 3921.
- 84. Enriquez, L. Duenas, S. Barbola, J. Izpura, I. Muňoz E.: J. Appl. Phys. 72 (1992), 525.
- 85. Darmo, J. Dubecký, F. Kordoš, P. Forster A. Luth, H.: Mat. Science Eng. B 28 (1994), 393.
- 86. Lin, A. L. Bube, R.M.: J. Appl. Phys. 47 (1976), 1859-1867.
- 87. Qwen, A. E.: v zborníku Glass 1977, Praha 1977, 372.
- Ďurček, J. a kol.: Štúdium amorfných polovodičov ultrazvukovými metódami. Výskumná správa, Žilina 1975.
- 89. Tureková, I.: Czech. J. Phys. B23 (1973), 1137.
- 90. Williams, L. M. Landel, R. F. Ferry, J. D.: J. Ceram. Soc. (1955), 3701.
- 91. Kaga, H. Kashida, S. Umehawa, S.: Amorphous Semiconductors, Edinburgh (1978).
- 92. Jamnický, I. Ďurček, J. Bury, P.: Acta Phys. Slov. 36 (1986), No. 2, 122.
- 93. Mott, N. F. Davis, E. A.: Electronic processes in noncrystaline materials. Oxford University Press, Oxford 1979.
- 94. Pollak, M. Geballe, T. H.: Phys. Rev. 122 (1961), 1742.
- 95. Abkowitz, M. Pochan, D. F. Pochan, J. M.: J. Appl. Phys 53 (1982), 4173.
- 96. Koštiaľ, P.: Kandidátska dizertačná práca, Žilina 1981.
- 97. Braciník, J.: Thesis work, Žilina 1975.
- 98. Pollak, M. Pike, G. E.: Phys. Rev. Let. 28 (1972), 1449.
- 99. Funke, K. Roling, B. Lange, M.: Solid State Ionics 105 (1998), 195.
- 100. Bury, P. Jamnický, I.: Acta Phys. Slovaca 46 (1996), 693-700.
- 101. Mooney, P. M.: J. Appl. Phys. 54 (1983), 208-213.
- 102. Mita, Y. Sugata, S. Tsukada, N.: Appl. Phys. Lett. 43 (1983), 841-843.

PREHĽAD PUBLIKOVANÝCH ČLÁNKOV SÚVISIACICH S

DANOU PROBLEMATIKOU:

- Bury, P. Hockicko, P. Jamnický, I.: Photo-Induced Acoustoelectric Effect in High Resistivity Semiconductors - Methods of Deep Centers Investigation. Proceedings of 17th International Congress on Acoustics, Rome 2001, Vol. I, p. 158.
- Bury, P. Jamnický, I. Jamnický, M. Hockicko, P.: Acoustic Investigation of Ion Conductive Glasses. Proceedings of 17th International Congress on Acoustics Proceedings, Rome 2001, Vol. II, p. 152.
- 105. Hockicko, P. Bury, P.: Využitie akustoelektrického javu na svetlom generovanom rozhraní vo vysokoodporových polovodičoch k štúdiu hlbokých centier. Zborník príspevkov z 12. konferencie slovenských fyzikov, Smolenice 2001, s. 98.
- 106. Jamnický, I. Bury, P. Jamnický, M. Hockicko, P.: Correlation between Electrical and Acoustical Properties of Ion Conductive Glasses. Proceedings of the 7th International Workshop on Applied Physics of Condensed Matter, Liptovský Mikuláš - Demänovská Dolina 2001, p. 89.
- 107. Hockicko, P. Bury, P. Jamnický, I. Jamnický, M.: Akustické vlastnosti iónovo vodivých skiel.
 Zborník príspevkov zo 6. medzinárodného koloquia Acoustics '01, Zvolen-Banská Štiavnica 2001, s.
 17.
- 108. Bury, P. Hockicko, P. Jamnický, M. Jamnický, I.: Study of Mechanisms of Ion Transport in Ion Conducting Glasses. Proceedings of the 8th International Workshop on Applied Physics of Condensed Matter, Liptovský Mikuláš - Demänovská Dolina 2002, p. 145.
- 109. Bury, P. Hockicko, P. Jamnický, M. Jamnický, I.: Acoustic Properties of Ion Conductive Glasses in the System CuI-CuBr-Cu₂O-(P₂O₅+MoO₃). Proceedings of the 32nd International Acoustical Conference - European Acoustics Association (EAA) Symposium "ACOUSTICS BANSKÁ ŠTIAVNICA 2002", p. 67.
- 110. Bury. P. Hockicko, P. Rampton, V. W.: Acoustoelectric Investigation of Optically Induced Deep Centers in GaAs/AlGaAs Heterostructures. Proceedings of the 3RD International Workshop "Solid State Surface and Interfaces (SSSI) III", Smolenice Castle 2002, p. 72, Acta Physica Slovaca 53 (2003) 189.