

6. *Pilipenko A.T., Falendysh N.A., Parhomenko E.P.* Chemistry and technology of water, 1982. N 2. P. 136 – 141.
7. *Romanov A.M., Drondina R.V., Matveevic V.A., Sirbu V.K.* Purification of underground waters of toxic impurities by electrochemical methods. Kishinev, 1988.
8. *Kulskii A.A.* Theoretical bases and technology of water conditioning. Naukova Dumka, Kiev, 1980.
9. *Nazarian M.M., Fedorova N.P., Orlova P.I.* Proceedings of III All-Republic Scientific and Engineering Conference, Kishinev, 92, 1990.

Received 23.09.03

### Summary

The process of waste waters purification of emulsified oils by means of electrogenerated hydroxide of aluminum, received in the electrocoagulator at anode current density of  $0,6 - 0,7 \text{ A/dm}^2$ , after a stand in the chamber of flocs formation at slow hashing, was investigated. It is possible to achieve the purification up to 98 – 99% by using the electrochemical method, combining electroprocessing with the soluble aluminum anodes, and subsequent electrochemical processing with insoluble electrodes.

---

М.К. Бахадирханов, К.С. Аюпов, Н.Ф. Зикриллаев, Ф.А. Кадырова

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ И ВОСПРОИЗВОДИМЫХ АВТОКОЛЕБАНИЙ С ЗАДАННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ В КОМПЕНСИРОВАННОМ КРЕМНИИ

*Государственный технический университет им. Абу Райхана Беруни,  
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Узбекистан*

### Введение

Автоколебательные процессы исследовались в различных полупроводниковых материалах [1 – 12]. Авторами [1, 2] обнаружены автоколебания тока в образцах Si, легированного Au и Cu с удельным сопротивлением  $\rho \sim 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  при достаточно высоких электрических полях  $E > 2 \cdot 10^3 \text{ В/см}$  и  $T = 300 \text{ К}$ , в то время как в [3] показано, что в кремнии, легированном Zn, с  $\rho \sim 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  наблюдаются колебания тока при  $T = 240 - 300 \text{ К}$ . В работах [4, 5] такое явление подробно изучалось в Ge, легированном Ni, Au и Mn. Результаты этих исследований показали, что для возбуждения автоколебаний образцы должны иметь удельное сопротивление  $\rho > 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , при этом они наблюдаются в интервале температур  $T = 250 - 300 \text{ К}$ . Авторами [7 – 10] исследовались автоколебания тока в различных полупроводниковых соединениях. Установлено, что это интересное физическое явление наблюдается при  $E > 10^3 \text{ В/см}$  в интервале температур  $T = 77 - 200 \text{ К}$  при освещении монохроматическим светом  $\lambda = 0,5 - 2,5 \text{ мкм}$ , когда образцы имеют достаточно высокое удельное сопротивление, а также при наличии внешних воздействий (магнитного поля, интегрального освещения и т.д.).

### Теоретический анализ

Анализ результатов указанных работ позволяет сделать следующие выводы:

1. Наблюдаемые автоколебания нестабильны по параметрам, трудно воспроизводимы, не установлены термодинамические условия возбуждения и закономерности изменения параметров автоколебаний в зависимости от физических параметров материала.
2. Колебания тока в исследуемых материалах наблюдаются при достаточно высоких электрических полях, в узком интервале температур и при освещении светом с определенной длиной волны.

3. Амплитуда колебаний тока  $I$  и коэффициент глубины модуляции  $K$  достаточно низки ( $I \sim 10^{-7} - 10^{-2}$  А,  $K = (1 - 30)\%$ ).

Отсутствие термодинамических и технологических условий возбуждения колебаний тока не только не позволяет получить воспроизводимые, стабильные и регулярные колебания тока с заданными параметрами, но и использовать функциональные возможности этого уникального явления в разработках и создании принципиально новых классов микроэлектронных приборов. В связи с этим задачей данной работы являлось установление термодинамических и технологических условий возбуждения автоколебаний в компенсированном кремнии, легированном примесями с глубокими уровнями.

В исследованиях в качестве примесей с глубокими уровнями были использованы Mn, S, Zn. Выбор этих примесей диктовался тем, что, с одной стороны, они имеют не только различный характер энергетических уровней, но и находятся в различных состояниях в кристаллической решетке кремния. С другой стороны, технология получения компенсированного кремния, легированного этими примесными атомами с воспроизводимыми свойствами, хорошо разработана [11–14], что и дает возможность получить достоверные и воспроизводимые результаты.

### Методика эксперимента

Компенсированный кремний, легированный Mn, S и Zn, получен с помощью высокотемпературной диффузии. Температура и время диффузии, а также давление паров в ампулах выбирались с таким расчетом, чтобы получить равномерное легирование образца с необходимой концентрацией примесных атомов. В качестве исходного материала для легирования Mn и S был использован кремний  $p$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho = 1, 4,5, 10, 100$  Ом·см, а для Zn – кремний  $n$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho = 1, 10, 45, 200$  Ом·см с кристаллографическим направлением [111] и содержанием кислорода  $N_0 = (3-7) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. После диффузии были получены как компенсированные, так и перекомпенсированные образцы с удельным сопротивлением  $\rho = 10 - 10^5$  Ом·см при  $T = 300$  К.

Автоколебания тока исследовались на установке, со специальным криостатом, позволяющим комплексное исследование условий возбуждения и параметров автоколебаний в широком интервале температур, интенсивности освещения как монохроматическим, так и интегральным светом. Автоколебания регистрировались осциллографом С1-48П и анализатором спектра СКИ-56. Форма колебаний записывалась самописцем Н-306, что дало возможность точно определить амплитуду, частоту и форму колебаний.

### Результаты

Результаты исследований показали, что в компенсированных образцах кремния Si (B, Mn), Si (P, Zn) и Si (B, S) при определенных условиях возбуждаются автоколебания различной формы (рис. 1). Для получения регулярных, стабильных и воспроизводимых автоколебаний с заданными параметрами и формой необходимо установить термодинамические условия их возбуждения для данного образца с определенным удельным сопротивлением, типом проводимости и примеси.

На рис. 2 приведена область существования автоколебаний в зависимости от электрического поля и удельного сопротивления компенсированного кремния  $p$ -типа Si (B, Mn), Si (B, S) и  $n$ -типа Si (P, Zn). При этом  $E_{\min}$  – минимальное значение электрического поля, необходимого для возбуждения автоколебаний, то есть пороговое электрическое поле. Если  $E < E_{\min}$ , то независимо от интенсивности света и температуры колебания не возбуждаются.  $E_{\max}$  – максимальное значение электрического поля, при котором еще возможно наблюдение регулярных, стабильных колебаний, а при  $E > E_{\max}$  наблюдается переход регулярных колебаний к стохастическим или шумового характера. Как видно из рис. 2, для компенсированных образцов  $n$ -Si (P, Zn) автоколебания наблюдаются в широком интервале удельного сопротивления  $\rho = 40-6 \cdot 10^4$  Ом·см при достаточно низких значениях электрического поля. При этом с ростом  $\rho$  образцов  $n$ -Si (P, Zn) значения как  $E_{\min}$ , так и  $E_{\max}$  монотонно увеличиваются, но наблюдается небольшое сужение полевой области существования колебаний, то есть уменьшение значения  $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$  (рис.1). Для компенсированных материалов  $p$ -Si (B, Mn) колебания наблюдаются в образцах с удельным сопротивлением  $\rho = 3 \cdot 10^4 - 10^5$  Ом·см. Видно, что как  $E_{\min}$ , так и  $E_{\max}$  в этих образцах имеют достаточно низкие значения по сравнению с образцами  $n$ -Si (P, Zn). Автоколебания в компенсированном материале  $p$ -Si (B, S) наблюдаются в образцах с  $\rho = 10^3 - 10^5$  Ом·см, но пороговое значение электрического поля при этом имеет относительно более высокие значения по сравнению с Si (B, Mn) и Si (P, Zn). Следует отметить, что в этом случае полевая область существования колебаний существенно сужается, то есть уменьшается значение  $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ .

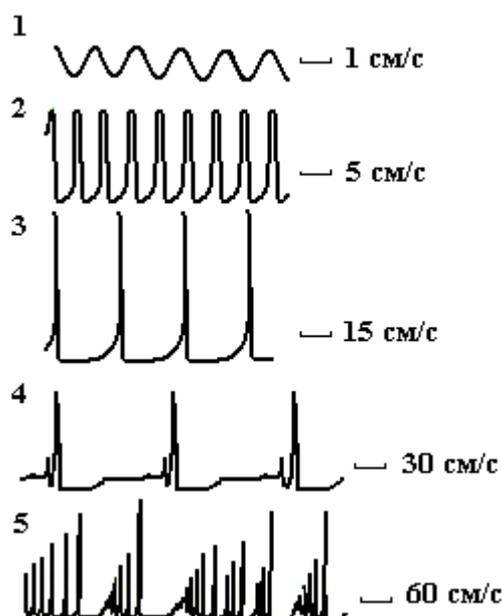


Рис. 1. Различные формы автоколебаний

- 1 –  $I_{\min} = 3,2 \cdot 10^{-2}$  А;  $I_{\max} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  А;  
 2 –  $I_{\min} = 6,4 \cdot 10^{-2}$  А;  $I_{\max} = 5,4 \cdot 10^{-4}$  А;  
 3 –  $I_{\min} = 1,7 \cdot 10^{-1}$  А;  $I_{\max} = 7,2 \cdot 10^{-6}$  А;  
 4 –  $I_{\min} = 2,1 \cdot 10^{-1}$  А;  $I_{\max} = 3,4 \cdot 10^{-6}$  А;  
 5 –  $I_{\min} = 2,4 \cdot 10^{-1}$  А;  $I_{\max} = 6,3 \cdot 10^{-1}$  А;

Как показали результаты исследований, одним из основных условий возбуждения колебаний является наличие фонового интегрального освещения. Установлено, что для каждого образца с определенным удельным сопротивлением существует область интенсивностей освещения светом ( $J_{\max}$  и  $J_{\min}$ ), в которой возбуждаются регулярные, стабильные колебания тока. Когда интенсивность света имеет значение  $J_{\max} < J < J_{\min}$ , независимо от напряженности электрического поля и температуры, вместо регулярных колебаний наблюдаются колебания шумового и стохастического характера. На рис.3 представлены экспериментальные данные  $J_{\max}$  и  $J_{\min}$  (то есть область интенсивности освещения, при которой наблюдаются колебания) в зависимости от удельного сопротивления образцов Si (B, Mn), Si (P, Zn) и Si (B, S). Как видно из рисунка, зависимость значений  $J_{\max}$  и  $J_{\min}$  от удельного сопротивления образцов имеет разный характер: если для образцов Si (B, Mn) они с ростом  $\rho$  заметно увеличиваются, то для Si (P, Zn) и Si (B, S) эта тенденция существенно ослабевает. Максимальная область интенсивности освещения для наблюдения колебаний наблюдались для  $n$ -Si (P, Zn), а минимальное для  $p$ -Si (B, S). Следует отметить, что автоколебания наблюдаются в  $p$ -Si (B, Mn) при более низких интенсивностях освещения, чем в Si (P, Zn) и Si (B, S).

Результаты исследований показали, что, управляя интенсивностью освещения, можно не только варьировать амплитудой и частотой автоколебаний, но и их формой. Установлено, что для компенсированных образцов Si (B, Mn) независимо от их удельного сопротивления, в интервале интенсивностей  $J = 1 - 2,5$  Лк всегда возбуждаются регулярные и стабильные квазигармонические колебания тока. При дальнейшем уменьшении интенсивности света ( $J < 1$  Лк) появляется дополнительная гармоника, амплитуда которой уменьшается с понижением интенсивности и при определенном ее значении исчезает, соответственно уменьшается частота колебаний. Все это происходит в интервале  $J = 1 - 0,1$  Лк. В области освещения с интенсивностью  $J = 0,1 - 10^{-2}$  Лк наблюдаются автоколебания пикового характера. Для компенсированных образцов Si (P, Zn) можно наблюдать квазигармонические колебания в области  $J > 0,5$  Лк, а в области  $5 > J > 0,5$  Лк наблюдаются дополнительные гармоники. При  $0,5 < J < 10^{-2}$  Лк имеют место токовые колебания пикового характера. В компенсированных образцах Si (B, S) этим колебаниям соответствуют:  $J_1 > 3$  Лк,  $3 < J_2 < 0,5$  Лк,  $0,5 < J_2 < 7 \cdot 10^{-2}$  Лк.

Регулярные и стабильные колебания тока в исследуемых компенсированных материалах в вышеуказанном интервале электрического поля и интенсивности освещения можно наблюдать в широком интервале температур. Как показали экспериментальные результаты, в компенсированных Si (B, Mn) образцах температурная область существования автоколебаний составляет  $T = 77 - 200$  К.

Из анализа результатов следует, что при более низких температурах ( $T < 77$  К) автоколебания все еще существуют, однако из-за отсутствия возможности получения этих температур мы ограничились температурой жидкого азота. Более строгий подход позволяет утверждать, что при низких температурах ( $T < 77$  К) существенно увеличивается амплитуда автоколебаний, но регулярные и стабильные автоколебания наблюдаются при этом при более низких интенсивностях освещения. Поэтому можно считать, что нижняя граница температурной ( $T < 77$  К) области существования колебаний является символической. При  $T > 200$  К автоколебания имеют стохастический или шумовой характер. Установлено, что в случае компенсированных образцов Si (P, Zn) и Si (B, S) верхняя граница температуры составляет  $T = 180$  и  $170$  К соответственно.

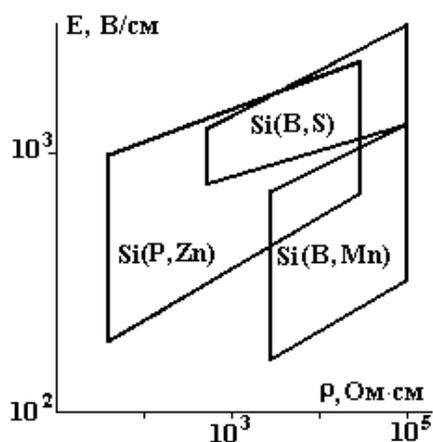


Рис. 2. Полевая область существования автоколебаний в зависимости от удельного сопротивления образцов

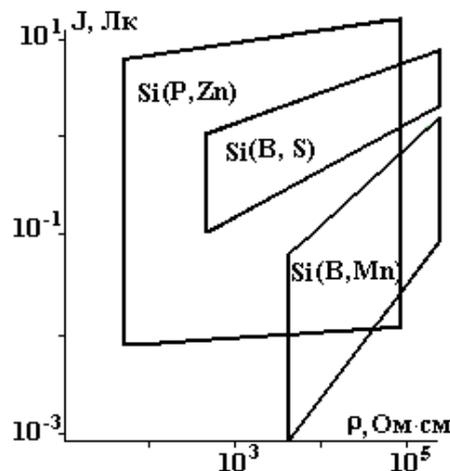


Рис. 3. Область интенсивности интегрального освещения, где наблюдаются автоколебания, для образцов с различными удельными сопротивлениями

### Обсуждение

Нами определены основные термодинамические условия возбуждения автоколебаний для этих материалов, позволяющие получить воспроизводимые результаты. При выполнении вышеуказанных термодинамических условий для компенсированных образцов независимо от их геометрических размеров (самые малые размеры  $1 \times 1 \times 0,6$  мм<sup>3</sup>), обработки поверхности и типа контакта, а также характера примесных атомов, можно получить автоколебания с необходимыми параметрами.

Как показали результаты исследований, автоколебания тока в компенсированном кремнии возбуждаются не только при освещении интегральным, но и монохроматическим светом. На рис. 4 представлена спектральная область возбуждения автоколебаний и изменения при этом значений амплитуды ( $I_{\max}$  и  $I_{\min}$ ). Условия эксперимента: температура, электрическое поле, мощность излучения, а также удельное сопротивление образцов Si (B, Mn), Si (B, S) и Si (P, Zn) выбирались одинаковыми. Как видно из рис. 4, в компенсированных образцах кремния, легированного марганцем, автоколебания возбуждаются при освещении  $h\nu \geq 0,62$  эВ, и с ростом энергии падающих квантов значение амплитуды тока  $\Delta I = I_{\max} - I_{\min}$  существенно увеличивается, что позволяет получить колебания с коэффициентом модуляции  $K = 100\%$  во всем интервале  $h\nu$ . В компенсированных материалах Si (P, Zn) и Si (B, S) автоколебания наблюдаются при  $h\nu \geq 0,73$  и  $\geq 1$  эВ соответственно. Следует отметить, что в образцах Si (B, S) независимо от интегрального и монохроматического освещения, амплитуда колебаний существенно больше, чем в образцах Si (B, Mn) и Si (P, Zn). Максимальное значение амплитуды в образцах Si (B, Mn), Si (B, S) и Si (P, Zn) соответственно  $I_1 = 0,6$  А,  $I_2 = 1,5$  А,  $I_3 = 0,45$  А. Аналогичная закономерность имеется и для образцов с другими значениями удельного сопротивления.

Установлена четкая закономерность изменений параметров автоколебаний тока в компенсированных материалах в зависимости от мощности монохроматического излучения. На рис.5 приведены типичные зависимости для одного из образцов Si (B, Mn) с удельным сопротивлением  $\rho = 6 \cdot 10^4$  Ом·см при освещении  $h\nu = 0,92$  эВ. Как следует из рис. 5, с ростом мощности излучения монотонно понижаются  $I_{\max}$  и  $I_{\min}$ , то есть амплитуда колебаний уменьшается, а частота колебаний линейно увеличивается.

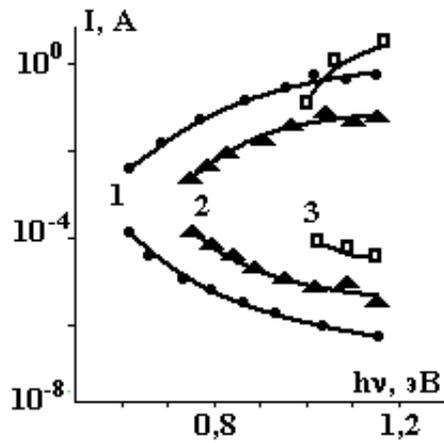


Рис. 4. Зависимость амплитуды колебаний тока от энергии кванта.  
 1 – Si (B, Mn), 2 – Si (P, Zn), 3 – Si (B, S).  
 Образцы имели  $\rho = 6 \cdot 10^4 \text{ Ом см}$

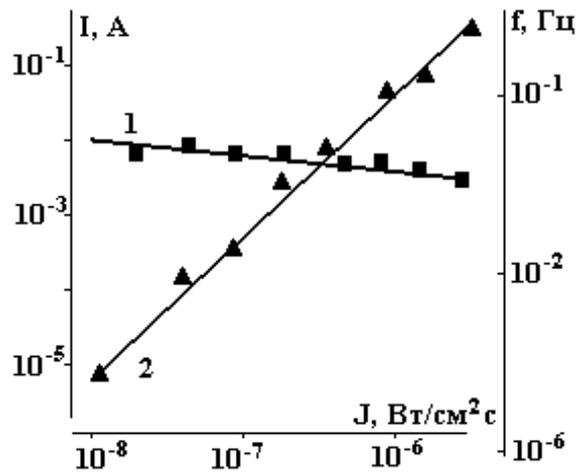


Рис. 5. Зависимость амплитуды (1) и частоты (2) автоколебаний от мощности монохроматического излучения ( $h\nu = 0,9 \text{ эВ}$ ) в образцах Si (B, Mn) с  $\rho = 6 \cdot 10^4 \text{ Ом см}$

В таблице приведены основные параметры автоколебаний и некоторые граничные условия их существования.

Таблица

Материал	Удельное сопротивление, Ом см	Амплитуда колебаний, А	Частота, Гц
Si (B, Mn)	$3 \cdot 10^4 - 10^5$	$10^{-4} - 0,6$	$10^{-3} - 8$
Si (B, S)	$3 \cdot 10^3 - 10^5$	$10^{-4} - 1,5$	$10^{-3} - 10$
Si (P, Zn)	$40 - 6 \cdot 10^4$	$10^{-4} - 0,45$	$6 \cdot 10^{-2} - 10$

### Заклучение

Результаты исследований показали, что компенсированный кремний, легированный марганцем, серой и цинком, является хорошим объектом не только для исследования автоколебаний тока, но и для разработки и создания твердотельных генераторов инфранизких частот с заданными и управляемыми параметрами, а также целого класса новых приборов: датчиков физических величин, запоминающих устройств и др.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Люзь Л.Л., Шушкевич Б.Л. Новый вид нестабильности инжектированной плазмы в германии // ФТТ. 1966. № 8. С. 1639 – 1640.
2. Пожела Ю.К. Плазма и токовые неустойчивости в полупроводниках. М., 1977.

3. *Завадский Ю.И., Корнилов Б.В.* Воздействие света на автоколебания тока в кремнии, легированном цинком // ФТП. 1970. № 11. С. 2115 – 2121.
4. *Жданова Н.Г.* Кинетика электронных процессов в компенсированных полупроводниках с отталкивающими ловушками. Автореф. дис. М., 1981.
5. *Жданова Н.Г., Каган М.С., Калашиников С.Г.* Неустойчивости тока и электрические домены в компенсированном германии // ФТТ. 1966. № 3. С. 788 – 791.
6. *Карпова И.В., Калашиников С.Г.* Колебания тока в *n*-Ge с примесью марганца // Там же. 1968. № 5. С. 954 – 956.
7. *Vinetski V.J., Shakhovtsova S.S., Konozenko J.D.* On the nature of self-sustained current oscillations in CdS, CdSe crystals // Phys. Stat. Solid. 1970. № 1. P. 95 – 103.
8. *Голик Л.Л., Паксеев В.Е., Балкарей Ю.И., Елинсон М.И., Ржанов Ю.А., Якушин В.К.* Автоколебательные режимы в кристаллах сульфида кадмия при наличии температурно-электрической неустойчивости. ФТП. 1984. Т. 18. В.3. С. 502–507.
9. *Паксеев В.Е., Голик Л.Л., Елинсон М.И., Якушин В.К.* Гистерезис автоколебаний и переключение между неустойчивыми состояниями в сульфиде кадмия с температурно-электрической неустойчивостью // Там же. 1986. № 5. С. 853 – 858.
10. *Абдинов А.Ш., Кезым-заде, Ахмедов А.А.* Осцилляции тока, индуцированные примесным ИК светом в монокристаллах селенида индия // ФТП. 1977. № 11. С. 899.
11. *Зикриллаев Н.Ф.* Низкочастотные автоколебания тока в кремнии, легированном марганцем. Автореферат диссертации. М., 1989.
12. *Бахадирханов М.К., Аскарлов Ш., Шарипов Б.* Автоколебания тока в кремнии, легированном серой // ФТП. 1987. № 7. С. 1315 – 1317.
13. *Бахадирханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Арзикулов Э.У.* Влияние упругости паров диффузанта на концентрацию электрически активных атомов цинка в кремнии // Письма в ЖТФ. 1991. № 12. С. 1 – 4.
14. *Бахадирханов М.К., Болтакс Б.И., Куликов Г.С.* Диффузия, электроперенос и растворимость примеси марганца в кремнии // ФТТ. 1972. № 6. С. 1671 – 1676.

*Поступила 08.08.03*

### Summary

Results of investigation of the self-sustained current oscillations in compensated Silicon, doped with Mn, S and Zn are reported. Electric field region of self-induced oscillations existence depending on specific resistance of samples is determined. Thermodynamic conditions for excitation of self-sustained current oscillations in compensated Silicon, changing of parameters of the minimum value of electric field, amplitude and frequency are established.

---