ISSN 2304-7453

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASININ

XƏBƏRLƏRİ

FİZİKA VƏ ASTRONOMİYA

TRANSACTIONS

OF
AZERBAIJAN NATIONAL ACADEMY
OF SCIENCES

PHYSICS AND ASTRONOMY

CİLD
XXXIX
VOLUME

№ 5

<<ELM>> NƏŞRİYYATI
<<ELM>>PUBLISHERS

BAKI – 2019 – BAKU

ISSN 2304-7453

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASININ

XƏBƏRLƏRİ

FİZİKA VƏ ASTRONOMİYA

TRANSACTIONS

OF
AZERBAIJAN NATIONAL ACADEMY
OF SCIENCES

PHYSICS AND ASTRONOMY

FİZİKA- TEXNİKA VƏ RİYAZİYYAT ELMLƏRİ SERİYASI
SERIES OF PHYSICAL-TECHNICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES

CİLD
XXXIX
VOLUME

№ 5

<<ELM>> NƏŞRİYYATI
<<ELM>>PUBLISHERS

BAKI – 2019 – BAKU

1934-cü İLDƏN
NƏŞR OLUNUR

REDAKSİYA HEYƏTİ

N.T.Məmmədov - baş redaktor, C.Ş.Abdinov - baş redaktorun müavini, R.M.Əliquliyev - baş redaktorun müavini, Ə.M.Abbasov, T.C.Cəfərov, F.Ə.Əliyev, T.A.Əliyev, A.H.Haciyev, F.M.Həşimzadə, A.M.Həşimov, Ç.O.Qaçar, M.F.Mehdiyev, Y.Ə.Məmmədov, Ə.P.Nəhmədov, A.M.Paşayev, E.Y.Salayev, B.H.Tağıev, F.M.İmranov-məsul katib.

BURAXILIŞIN REDAKSİYA HEYƏTİ

N.T.Məmmədov - baş redaktor, C.Ş.Abdinov - baş redaktorun müavini, N.S.Cəlilov - baş redaktorun müavini, T.C.Cəfərov, R.R.Hüseynov, S.İ.Mehdiyeva, O.K.Qasımov, O.Ə.Səmədov, H.X.Əjdərov, T.R.Mehdiyev, Ş.M.Nağıyev, H.R.Nuriyev, A.H.Bayramov, A.Ə.Xəlilova- məsul katib, İ.Ə.Məmmədyarova - texniki redaktor.

MÜƏLLİFLƏRİN NƏZƏRİNƏ

Jurnal fizika və astronomiyanın müxtəlif sahələrinə həsr olunmuş orijinal və qısa məlumatları qəbul edir. Məqalələr bütün dünya tədqiqatçılarından qəbul olunur.

Əlyazmalar azərbaycan, rus və ingilis dillərində təqdim oluna bilər. Hər bir məqalənin əvvəlində məqalə yazılan dildə qısa xülasə çap edilir. Xülasənin həcmi 70 sözdən artıq olmamalıdır. Nəşr olunmaq üçün göndərilən məqalə Microsoft Word™ (şrift – Times New Roman) formatında yazılaraq 210x297mm ölçülü ağ kağızın bir üzündə, 1 intervalla, lazımi sahə saxlanmaqla (yuxarından – 30mm, soldan –22,5mm, aşağıdan – 30mm, sağdan – 22,5mm), məqalənin adı qalın -12, müəlliflər – qalın -12, müəssisə, poçt ünvanları, telefon, e-mail, faks – normal 12, iki interval buraxmaqla mətn - normal, düzünə 12, çap edilir. Məqalələr 2 nüsxədə və CD kompakt diskdə işin yerinə yetirildiyi təşkilatın məktubu ilə redaksiyaya təqdim olunur. Çapa qəbul olunmayan məqalələr geri qaytarılmır.

1. TİTUL VƏRƏQİ

Məqalənin titul vərəqində UOT göstərilməli, 1 sətir buraxmaqla: məqalənin adı (böyük hərflərlə); müəlliflərin adı, atasının adı, soyadı, (böyük hərflərlə); tədqiqatçıların iş yeri, müəssisənin poçt indeksi, ünvanı və e-mail; məqalə yazılan dildə xülasə; açar sözlər çap edilir.

2. ƏDƏBİYYAT

Ədəbiyyat siyahısı məqalədə qeyd olunan ardıcıllıqla və aşağıdakı qaydada yazılır:

– jurnal məqaləsi üçün: müəlliflərin adı, atasının adı və soyadı (nümunə: Ə.Ə.Əliyev), məqalənin adı, jurnalın adı, cild (seriya), nömrə, nəşr ili, səhifə (başlanğıc və son);

– kitab və tezislər üçün: müəlliflərin adi, atasının adı və soyadı, kitabın, tezisin və konfransın tam adı, nəşr olunan yer və il, səhifələr.

3. XÜLASƏ

Xülasə ayrı vərəqdə digər 2 dildə çap edilir.

4. ŞƏKİLLƏR

Şəkillər (60x80mm-dən böyük və ya 125x160mm-dən kiçik formatda) ağ kağızda və CD kompakt diskdə JPG formatında verilməli, şəkilaltı yazılar ayrı vərəqdə çap olunmalıdır. Şəkillərdə aydınlaşdırıcı mətn və şəkilaltı ifadələr olmamalıdır. Qrafiklərin koordinat oxlarında kifayət qədər az sayda rəqəm olmalı, oxların adı iri və aydın ingilis dilində göstərilməlidir. Qrafikdə bir neçə əyri verildikdə onları nömrələməli və nömrələrin izahı şəkilaltı yazılarda verilməlidir. Şəkillərin sayı 5-dən çox olmamalıdır.

5. CƏDVƏLLƏR

Cədvəllər nömrələnib, adlandırılıb ayrıca vərəqdə təqdim olunur. Cədvəllərin ölçüləri 125x160mm və sayı 5-dən artıq olmamalıdır.

6. ÜNVAN

Azərbaycan, AZ 1143, Bakı, Hüseyn Cavid prospekti, 131, AMEA Fizika İnstitutu.
Tel: (99412) 539-33-15, E-mail: jtransactions@physics.science.az; www.physics.gov.az

TƏSİSÇİ
Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası

УДК 537.222.22; 543.51; 54-183.544.723

ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ГАЗА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ

Р.А.АЛИЗАДЕ[*], В.С.ТАГИЕВ[*], Н.Б.МУСТАФАЕВ[*], Г.М.АСКЕРОВ[*], В.Ф.ГРОМОВ[,***], Л.И.ТРАХТЕНБЕРГ[**,***]**

Институт физики НАН Азербайджана[*]
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 131
ИХФ РАН[**]
119991, Москва, ул., Косыгина, 4
НИФХИ им. Л.Я. Карпова[***]
105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6
alizade_r2@mail.ru

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.2019

Ключевые слова: адсорбционный слой газа, толщина адсорбционного слоя, накопление массы газа, наночастица.

РЕФЕРАТ

Получено аналитическое выражение для определения количества молекул газа, адсорбирующихся на поверхности наночастицы, в зависимости от ее размера. Определены коэффициент заполнения и плотность первого адсорбционного слоя. Предложена модель упаковки молекул газа на поверхности наночастицы. Определены этапы образования адсорбционных слоев на поверхности наночастицы. По значению толщины адсорбированного слоя и величине накопленной массы газа определены количество и структура слоев.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеется много работ, посвященных исследованию механизма и термодинамики образования однослойной, многослойной адсорбции газов, определению количества адсорбированной массы из окружающей среды на поверхность массивного твердого тела. Существуют теории Генри, Лэнгмюра, Брунауера, Эмметта и Теллера, описывающие процессы адсорбции газов и жидкостей на поверхность твердого тела [1-5].

В настоящее время системы, состоящие из полупроводниковых наночастиц, декорированных малыми кластерами оксидов металлов, широко используются для создания детекторов газов окружающей среды [6-10]. Способ детектирования этими системами газов окружающих сред основан на специфическом изменении электропроводимости этих систем при адсорбции газов, которая зависит от количества адсорбирующих молекул газа, размеров полупроводниковых наночастиц, их концентрации и типа полупроводникового материала. Необходимо также отметить, что с уменьшением размера адсорбента происходит усложнение физических процессов и начинают проявляться наноэффекты.

В экспериментальных и теоретических исследованиях, касающихся изучения механизма адсорбции газов, свойств адсорбционного слоя (толщины, условий образования, вида упаковки и т.д.), а также вольт-амперной, сенсорной и других характеристик системы, состоящей из полупроводниковых наночастиц, декорированных малыми кластерами оксидов металлов, имеются различные подходы: термодинамический, статистический, электрофизический и квантово-механический [6,7,10-13].

В настоящей работе получено выражение для определения количества молекул газа, адсорбирующихся на поверхности наночасти-

цы. Определена плотность первого адсорбционного слоя. Предложена модель упаковки молекул газа на поверхности наночастицы. По значению толщины адсорбированного слоя газа и накопленной массы определены количество и структура слоев.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРВОГО АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ ГАЗА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ

Образование первого слоя газа на поверхности полупроводниковой наночастицы зависит от физических (электрических, магнитных и др.) характеристик наночастицы и газа, силы притяжения молекулы газа к наночастице, размера наночастицы, температуры и парциального давления газа. Образование последующих слоев происходит за счет сил притяжения между газовыми молекулами. Молекулы газа оседают друг на друга или же на пустоты, образованные газовыми молекулами предыдущих слоев.

Определим количество молекул газа с радиусом r в 1-ом адсорбционном слое на поверхности наночастицы с радиусом R_0. Представим, что молекулы газа полностью заполнили поверхность наночастицы (коэффициент заполнения $\theta = 1$) и на поверхности наночастицы молекулы газа располагаются так, как это изображено на Рис. 1.

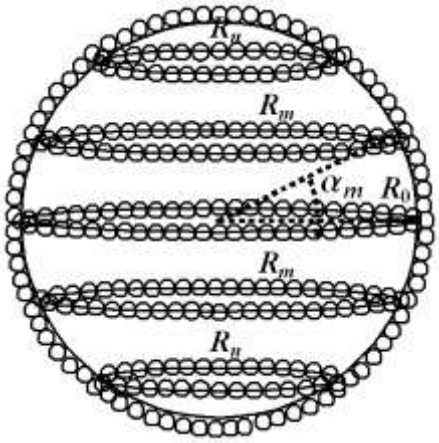


Рис.1
Расположение молекул газа на поверхности сферической наночастицы.

Количество молекул газа, расположенных по окружности радиуса $R_0 + r$, определяется отношением длины этой окружности к диаметру молекулы газа, т.е. $N_0 = \pi(R_0 + r)/r$. Если применить эту формулу к другим окружностям на сфере, например окружности радиуса $R_m = R_0 \cos(\alpha_m)$, где $\alpha_m = m\alpha$ (угол α – это угол правильного многоугольника, вписанного в окружность радиуса $R_0 + r$), то получим $N_m = \pi(R_m + r)/r$. Угол α определяется отношением $\alpha = 2\pi/N_0$, т.е. $\alpha = 2r/(R_0 + r)$.

Общее количество молекул газа, расположенных на поверхности сферы, будет равно

$$N = N_0 + 2\sum_{j=1}^{j_{\max}} N_j$$

Значение $j_{\max}$ определяется из условия $\alpha_{j_{\max}} = j_{\max}\alpha = \pi/2$, из которого следует, что $j_{\max} = \frac{1}{4}N_0$. Для определения количества молекул на поверхности наночастицы значение, полученное для полусферы, умножено на 2. Таким образом, получаем

$$N = \pi\left\{1 + \frac{R_0}{r} + 2\left[1 + \sum_{j=1}^{j_{\max}} \frac{R_0}{r}\cos\left(\frac{2jr}{R_0 + r}\right)\right]\right\} \quad (1)$$

Уравнение (1) было использовано для проведения оценок в случае наночастиц радиусом 10÷60нм и молекул газа радиусом 0.1÷0.3нм. Газокинетические диаметры молекул газов брались из [1,13]. На Рис. 2 показаны зависимости числа молекул газа на поверхности наночастицы радиусом 40нм (кривая 1), 50нм (кривая 2) и 60нм (кривая 3) от радиуса молекулы газа. Из полученных кривых с помощью программы “Origin-8” получено следующее выражение

$$N(R_0, r) = A(R_0) + B(R_0)\exp(-r/C), \quad (2)$$

здесь $A(R_0) = A_0 + A_1R_0 + A_2R_0^2$ и
$B(R_0) = B_0 + B_1R_0 + B_2R_0^2$, где $A_0 = 23.014$,
$A_1 = 22.89$ нм$^{-1}$, $A_2 = 32.863$ нм$^{-2}$,

$B_0 = 913.227$, $B_1 = 18.09\ \text{нм}^{-1}$ и

$B_2 = 1783.224\ \text{нм}^{-2}$.

Значение C можно принимать постоянным и равным 0.0537нм.

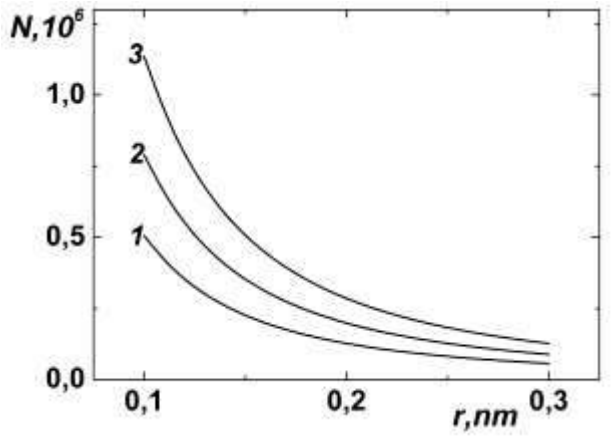


Рис.2

Зависимости числа N молекул газа на поверхности наночастицы радиусом 40нм (кривая 1), 50 нм (кривая 2) и 60нм (кривая 3) от радиуса r молекулы газа.

Численный анализ показал, что погрешность вычислений, проведенных с помощью формул (1) и (2), составляет 1-4%. Полученную формулу удобно применять для вычисления значения коэффициента заполнения, расстояния между адсорбированными молекулами газа, плотности адсорбционного слоя и т.д.

Мы рассмотрели выше пример, когда вся поверхность сферы заполнена молекулами газа. Однако в реальности имеет место частичное заполнение сферы. Коэффициент заполнения поверхности наночастицы газовыми молекулами зависит от энергии взаимодействия между молекулами газа, молекулой газа и наночастицей. Энергия взаимодействия между молекулами газа зависит от температуры и давления среды, от свойств молекул газа (полярность, молекулярная масса и т.д.). Энергии взаимодействия между молекулами газа и наночастицей зависит от размера, электрического дипольного момента наночастицы, типа потенциала взаимодействия между молекулой газа и наночастицы и т.д. Имеется зависимость коэффициента заполнения от константы равновесия (K) и парциального давления газа (p):

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$$

При условии $Kp << 1$ получается $\theta = Kp$ [1, 2]. Значения константы равновесия для различных газов приведены в [1]. Использовав значения константы равновесия при комнатной температуре для H_2, CO, CH_4, CO_2, NO и H_2S, мы вычислили коэффициент заполнения θ для этих газов и получили значения 0.00684, 0.0053, 0.00375, 0.00014, 0.00264 и 0.00163, соответственно.

Определим плотность адсорбционного слоя. Объем первого адсорбционного слоя толщиной d можно определить как:

$$V_{\text{адс}} = \int_{R_0}^{R_0+d} 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi}{3}\left[3R_0 d\left(R_0+d\right)+d^3\right]$$

Учитывая, что $d << R_0$, получаем $V_{\text{адс}} = 4\pi R_0^2 d = 8\pi R_0^2 r$. При известной молекулярной массе m и количестве молекул адсорбированного газа $N(R_0, r)$, используя (2), можно определить плотность газа в первом адсорбционном слое следующим образом

$$\rho = \frac{m\theta N}{V_{\text{адс}}} \approx \frac{m\theta}{8\pi r}\left[A_2 + B_2 \exp\left(-r/C\right)\right]. \quad (3)$$

В выражении (3) опущены слагаемые меньшего порядка малости, которые можно не учитывать при численных расчетах. Как видно из (3) плотность первого адсорбционного газового слоя зависит от молекулярной массы газа, размера молекулы газа, коэффициента заполнения, и практически не зависит от размера наночастицы.

Выражение (3) было использовано для вычисления плотности первого адсорбционного слоя газов на поверхности наночастиц. Для сравнения ниже даны значения плотности некоторых газов в атмосфере $\rho_{\text{атм}}$ и на поверхности наночастицы $\rho_{\text{пов}}$ при известном коэффициенте заполнения

для H_2 $\rho_{атм} = 0.0899$ кг/м^3 и $\rho_{пов} = 1.2$ кг/м^3,
для CH_4 $\rho_{атм} = 0.7168$ кг/м^3 и
$\rho_{пов} = 1.107$ кг/м^3, для CO
$\rho_{атм} = 1.25$ кг/м^3 и $\rho_{пов} = 4.839$ кг/м^3, для H_2S
$\rho_{атм} = 1.5392$ кг/м^3 и $\rho_{пов} = 1.239$ кг/м^3.

МНОГОСЛОЙНАЯ АДСОРБЦИЯ ГАЗА ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНОЧАСТИЦЫ

В зависимости от энергии взаимодействия может реализоваться плотная или менее плотная упаковка в первом адсорбционном слое и различное расположение молекул газа в последующих слоях: молекулы расположены (а) друг над другом (теория БЭТ) [1-4], или же (б) на пустотах, образованных молекулами 1-го слоя.

Рассмотрим случай (а), когда после образования первого слоя, последующие слои образуются за счет оседания молекул газа на поверхность молекул предыдущего слоя. Теория такого образования адсорбционного слоя дана Брунауером, Эмметтом и Теллером (БЭТ). На Рис.3 показано расположение молекул газа на поверхности наночастицы по кругу с радиусом $R_0 + r_j$, где j - номер слоя. Так как молекулы газа данного слоя располагаются над молекулами предыдущего слоя, тогда толщина n адсорбционных слоев будет $d_n = 2rn$.

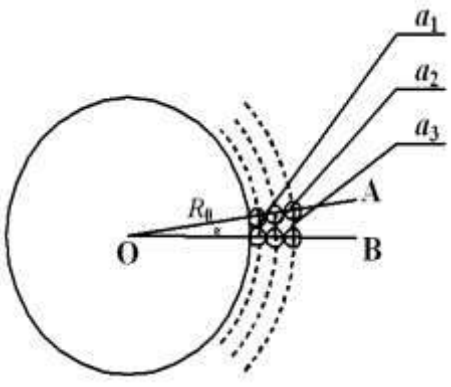


Рис.3
Поперечное сечение сферической наночастицы, на поверхности которой друг над другом в радиальном направлении расположены молекулы газа, образуя многомерный адсорбционный слой.

Расстояние между молекулами газа, расположенными радиально в одном и том же слое, можно определить как разницу между длиной стороны многоугольника, вписанного в окружность радиуса $R_0 + (2j-1)r$, и 2-х кратным значением радиуса молекулы газа, т.е. $a_j = 2[R_0 + (2j-1)r]\sin(\frac{1}{2}\alpha) - 2r$ [14]. При малых значениях угла α можно заменить $\sin(\frac{1}{2}\alpha) \approx \frac{1}{2}\alpha = r/(R_0 + r)$ и получить

$$a_j = \frac{2r\,[R_0 + (2j-1)r]}{R_0 + r} - 2r\,.$$

Для того, чтобы молекулы газа могли попасть между радиально расположенными молекулами газа, должно удовлетворится условие $a_j > 2r$. Расчеты показывают, что при такой многослойной адсорбции газа, когда молекулы газа попадают между радиально распределенными газовыми молекулами, количество слоев, если $R_0 = 5$ нм и $r = 0.1$ нм, должно быть $N_{сл} \geq 27$. Количество слоев можно определить с помощью следующей формулы

$$N_{БЭТ} = \frac{d_{max}}{2r}, \qquad (4)$$

где d_{max} - толщина адсорбционного слоя.

Образование многослойной адсорбции газа с радиальным распределением молекул газа крайне маловероятно. Необходимо отметить, что если молекулы газа имеют дипольный момент, то при расположении друг над другом их дипольные моменты выстраиваются параллельно, или же «веерообразно», в зависимости от энергии взаимодействия [15].

Случай (б), когда молекулы 2-го слоя располагаются на пустотах, образованных молекулами 1-го слоя, аналогичен плотной упаковке атомов в кристалле [16,17]. Каждая молекула газа должна соприкасаться с максимальным числом других молекул газа, т.е. иметь большое координационное число. С увеличением координационного числа, увеличивается коэффициент плотной упаковки. Чаще всего реализуется модель плотной

упаковки AB. В этом случае сферы второго слоя (B) накладываются на пустоты первого слоя (A). Пустоты окружены четырьмя сферами, а линии, соединяющие центры сфер, образует тетраэдр. Такое расположение повторяется и для других слоев. Толщина двух слоев равна $d_2 = 2r + h$, где $h = 2\sqrt{2/3}\, r$ высота тетраэдра. Толщина n слоев будет соответственно равна $d_n = 2r + (n-1)h$. Количество слоев в модели плотной упаковки AB можно определить с помощью следующей формулы

$$N_{\mathrm{AB}} = 1 + \frac{d_{\max} - 2r}{h}. \qquad (5)$$

Исходя из вышеизложенного можно сказать, что адсорбционный слой образуется в несколько этапов. На первом этапе (I) молекулы газа частично заполняют поверхность наночастицы, на втором этапе (II) происходит образование второго слоя за счет оседания молекул газа на молекулы первого слоя (теория БЭТ), на третьем этапе (III) продолжается заполнение первого слоя, и на четвертом этапе (IV) молекулы газа оседают на пустоты, образованные молекулами первого слоя. Этапы образования адсорбционного слоя на поверхности наночастицы представлены на Рис. 4.

Как видно, количество адсорбированных молекул газа на поверхности наночастицы зависит от их возможной упаковки. Полученные формулы позволяют определить количество адсорбированных молекул газа и накопленную массу газа. Сравнивая значение накопленной массы, полученное с помощью вычислений, с экспериментом, можно определить возможную упаковку молекул газ на поверхности наночастицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция газа наночастицей происходит до достижения равновесной концентрации газа между средой и поверхностью наночастицы. Плотность первого адсорбционного газового слоя зависит от молекулярной массы газа, размера молекулы газа, коэффициента заполнения, и практически не зависит от размера наночастицы. Адсорбционный слой образуется в четыре этапа: на первом - молекулы газа частично заполняют поверхность наночастицы, на втором -происходит образование второго слоя за счет оседания молекул газа на молекулы первого слоя, на третьем - продолжается заполнение первого слоя, и на четвертом - молекулы газа оседают на пустоты, образованные молекулами первого слоя. Значения коэффициента заполнения для первого, второго и последующих слоев должны удовлетворять соотношению $\theta_j > \theta_{j+1}$, что объясняет образование, начиная с некоторого значения j, беспорядочных (рыхлых) слоев.

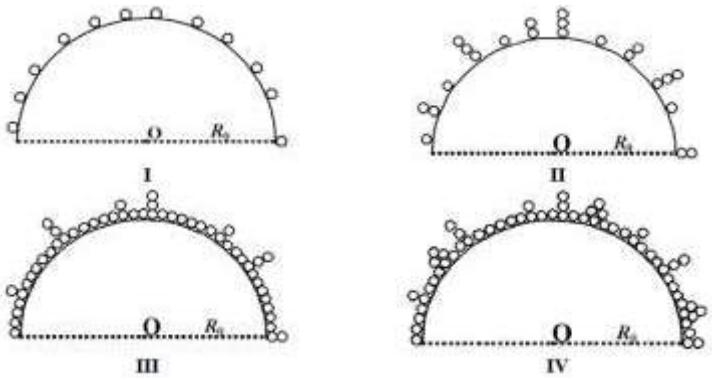


Рис.4
Этапы образования адсорбционного слоя на поверхности наночастицы.

1. В.М.Рамм. *Адсорбция газов. М.: Химия*, (1976) 656.
2. И.Я.Герасимов (ред.). *Курс физической химии. Том 2. М.: Химия*, (1973) 624; В.А.Киреев. *Курс физической химии. М.: Химия*, (1975) 776.
3. D.M.Young, A.D.Crowell. *Physical adsorption of gases. London: Butterworths*, (1962) 426.
4. W.Rudzinski D.Everett. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. Academic Press*, (2012) 624.
5. J.U.Keller, R.Staudt. *Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Springer*, (2005) 422.
6. М.Н.Румянцева, В.В.Коваленко, А.М.Гаськов, Т.Панье. *Нанокомпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, **51** (2007) 61-70.
7. L.I.Trakhtenberg, G.N.Gerasimov, V.F.Gromov, T.V.Belysheva, O.J.Ilegbusi. *Gas semiconducting sensors based on metal oxide nanocomposites. J. Mater. Sci. Res.*, **1** (2012) 56-68.
8. H.H.Pu, S.H.Rhim, M.Gajdardziksa-Josifovska, C.J.Hirschmugl, M.Weinert, J.H.Chen. *A statistical thermodynamics model for monolayer gas adsorption on graphene-based materials: implications for gas sensing applications. RSC Adv.*, **4** (2014) 47481-47487.
9. A.I.Ayesh. *Metal/Metal-Oxide Nanoclusters for Gas Sensor Applications. Journal of Nanomaterials*, **1** (2016) 1-17.
10. R.Dhahri, M.Hjiri, L.El Mir, H.Alamri, A.Bonavita, D.Iannazzo, S.G.Leonardi, G.Neri. *CO sensing characteristics of In-doped ZnO semiconductor nanoparticles. Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **2** (2017) 34-40.
11. Marie-Isabelle Baraton, Lhadi Merhari. *Electrical behavior of semiconducting nanopowders versus environment. Rev. Adv. Mat. Sci.*, **4** (2003) 15-24.
12. V.M.Zhyrovetsky, D.I.Popovych, S.S.Savka, A.S.Serednytski. *Nanopowder metal oxide for photoluminescent gas sensing. Nanoscale Research Letters*, **12** (2017) 132.
13. R.J.B.Balaguru, B.G.Jeyaprakash. *Mimic of a gas sensor, metal oxide gas sensing mechanism, factors influencing the sensor performance and role of nanomaterials, based gas sensors. NPTEL, Electrical and Electronics Engineering, Semiconductor Nanodevices*, **14** (2010) 1-30.
14. И.Н.Бекман. *Мембраны в медицине. Курс лекций. Лекция 5. Молекулы газов: размер, форма, взаимодействие. М.: МГУ*, (2010) 22.
15. С.В.Вонсовский. *Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков. М.: Наука*, (1971) 1032; В.И.Ивановский, Л.А.Черникова. *Физика магнитных явлений. Семинары. М.: МГУ*, (1981) 288.
16. М.П.Шаскольская. *Кристаллография. М.: Высшая школа*, (1976) 392.
17. C.Giacovazzo et al. *Fundamentals of Crystallography. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press*, (2011) 864.

NANOZƏRRƏCİYİN SƏTHİNDƏ QAZ ADSORBSİYA LAYLARININ XARAKTERİSTİKALARI VƏ STRUKTURU

R.Ə.ƏLİZADƏ, V.S.TAĞIYEV, N.B.MUSTAFAYEV, H.M.ƏSGƏROV, V.F.QROMOV, L.İ.TRAXTENBERQ

Nanozərrəciyin səthinə adsorbsiya olunmuş qaz molekullarının sayını təyin etmək üçün, nanozərrəciyin ölçülərindən asılı olan analitik ifadə alınmışdır. Birinci adsorbsiya layının sıxlığı və dolma əmsalı təyin edilmişdir. Nanozərrəciyin səthində qaz molekullarının qablaşma modeli təklif olunmuşdur. Nanozərrəciyin səthində adsorbsiya laylarının əmələgəlmə mərhələləri müəyyən edilmişdir. Adsorbsiya layının qalınlığına və yığılmış qaz kütləsinin miqdarına görə layların sayı ilə strukturu müəyyən olunmuşdur.

CHARACTERISTICS AND STRUCTURE OF THE GAS ADSORPTION LAYERS ON THE SURFACE OF A NANOPARTICLE

R.A.ALIZADE, V.S.TAGIEV, N.B.MUSTAFAYEV, G.M.ASKEROV, V.F.GROMOV, L.I.TRAKHTENBERG

An analytical expression for determining the number of gas molecules adsorbed on the surface of a nanoparticle, depending on its size, has been obtained. The filling factor and density of the first adsorption layer have been determined. A model for the gas molecule packing on the nanoparticle surface has been proposed. Stages of the formation of adsorption layers on the nanoparticle surface have been determined. From values of the adsorbed layer thickness and the accumulated gas mass, the number and structure of layers have been determined.

PACS: 03.65-w, 73.63.Nm, 43.35.Cg

ДИСПЕРСИЯ ТЕРМОМАГНИТНОГО ТОКА В КВАНТОВОЙ ПРОВОЛОКЕ

Р.Г.АГАЕВА

Институт физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 131
rena.g.aghayeva@gmail.com

Получена: 24.05.2019
Принята к печати: 17.09.2019

Ключевые слова: дисперсия, квантовая проволока, метод эффективного гамильтониана, когерентные состояния

РЕФЕРАТ

С помощью метода эффективного гамильтониана (МЭГ) рассчитана дисперсия термомагнитного тока для параболической квантовой проволоки в квантующем магнитном поле. Расчет произведен в представлении когерентных состояний и для невырожденной статистики. Полученные результаты могут быть использованы, например, для повышения чувствительности датчиков температуры.

Достижения в области электроники, особенно в полупроводниковой электронике, вызвали большой интерес к изучению шума в электронных устройствах, потому что шум ограничивает чувствительность этих приборов при работе со слабыми сигналами. Шум создается вследствие флуктуаций. Флуктуации обычно невелики. Однако они играют решающую роль при точных измерениях и в коммуникационных технологиях. Кроме равновесных флуктуаций существуют различные механизмы флуктуации, которые обнаруживаются только в процессе протекания тока. Простейшей мерой колебаний, например, тока, является дисперсия тока.

Дисперсия термомагнитного тока в объемном образце была рассмотрена в работе [1], а в квантовой пленке - в работе [2].

Основной целью настоящей статьи является вычисление дисперсии недиссипативного термомагнитного тока в квантовой проволоке, то есть тока, вызванного температурным градиентом в образце, помещенном в магнитное поле.

Для расчета дисперсии тока необходимо вычислить плотность тока, создаваемого электроном. Многие авторы пытались решить эту проблему при определении термоэдс в квантующем магнитном поле. Однако только Образцов получил правильный результат для термомагнитного тока. Он показал, что при расчете недиссипативного термомагнитного тока (т.е. тока, который не зависит от рассеяния электронов на примесях или фононах) в квантующих магнитных полях необходимо учитывать эффекты, связанные с диамагнетизмом Ландау.

В настоящей работе мы рассчитываем термомагнитный ток методом эффективного гамильтониана (МЭГ), основанного на предположении, что наличие градиента температуры в системе аналогично влиянию на неё некоего эффективного внешнего электрического поля. Таким образом удалось впервые включить температуру в гамильтониан [1], благодаря чему стало возможным напрямую рассчитывать и термомагнитный ток, и дисперсию тока. Кроме того, в МЭГ отпадает необходимость в дополнительном учете диамагнитизма (поверхностных токов), в отличие от предыдущих работ.

Полученные результаты могут быть использованы, например, для повышения чувствительности датчиков температуры.

Все расчеты в данном исследовании выполнены на основе когерентных состояний [3], так как представление когерентных состояний является наиболее простым и удобным способом расчета.

Известно [4 с.253], что дисперсия тока состоит из двух частей: 1/ тепловой или джонсоновский шум, который не зависит от силы тока и связан с флуктуациями скоростей электронов; 2/ дробовой шум или шум Шоттки. Дробовой шум связан с флуктуацией числа электронов и возникает только тогда, когда по проводнику идет ток.

Нас будет интересовать дробовой шум. Воспользуемся формулой для дробового шума в случае невырожденного электронного газа, приведенной в [4 с.253]

$$d = n\Lambda e^2 L_y^{-2} Sp\hat{\rho}\hat{v}_y^2, \tag{1}$$

где $\Lambda = L_x \times L_y \times L_z$ - объем проводника, n - концентрация электронов, $\hat{n}_y$-оператор скорости в направлении тока. В качестве образца берется невырожденный полупроводник со стандартной зоной, характеризуемой эффективной массой m. Расщеплением уровней, связанных со спином, пренебрегается.

В МЭГ гамильтониан в поперечном квантующем магнитном поле $\boldsymbol{H}\|z$ при наличии малого однородного градиента температуры $T = T(x)$ равен (ф.(11)[1])

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \xi + \hat{V}\ , \tag{2}$$

где χ - химический потенциал электронов проводимости, $\hat{H}_0$- гамильтониан равновесной системы, а потенциал $\hat{V}$ есть (12) [1]

$$\hat{V} = \delta\left(\xi - \frac{1}{\gamma}\right)\left(\frac{x}{L_x} + \frac{1}{2}\right) - \frac{\delta}{2}\left(\hat{H}_0\frac{x}{L_x} + \frac{x}{L_x}\hat{H}_0 + \hat{H}_0\right)\ , \quad \delta << 1,\ \ \gamma = \left(kT_0\right)^{-1}\ . \tag{3}$$

Из (3) следует, что $\hat{V}$ представляет собой малое возмущение, так как пропорционален параметру малости δ. Тогда матрицу плотности $\hat{r}$ можно разложить в ряд по теории возмущения и ограничиться линейным приближением по параметру малости

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1\ , \tag{4}$$

где равновесная матрица задается в виде

$$\hat{\rho}_0 = Z_0^{-1}\exp\left[-\left(\hat{H}_0 - \xi\right)\gamma\right], \qquad Z_0 = Sp\exp\left[-\left(\hat{H}_0 - \xi\right)\gamma\right], \tag{5}$$

а $\hat{\rho}_1$ - неравновесная добавка к матрице плотности есть [5]

$$\hat{\rho}_1 = -\hat{\rho}_0\int_0^{\gamma} d\gamma'\exp(\hat{H}_0\gamma')\hat{V}\exp(-\hat{H}_0\gamma')\ . \tag{6}$$

Подставим в (1) матрицу плотности из (4), известное для оператора скорости выражение $\hat{\upsilon}_y = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, y\right]$. Принимая во внимание (2), найдем в линейном приближении по δ

$$d = -n\Lambda\left(\frac{e}{\hbar L_y}\right)^2 Sp\left\{(\hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_0 Sp\hat{\rho}_1)\left[\hat{H}_0, y\right]^2 + \hat{\rho}_0\left[\hat{H}_0, y\right]\left[\hat{V}, y\right] + \hat{\rho}_0\left[\hat{V}, y\right]\left[\hat{H}_0, y\right]\right\}. \quad (7)$$

Член $Sp\hat{\rho}_1$ возникает в (7) при разложении по теории возмущения статистической суммы

$$Z = Sp\exp\left[-\left(\hat{H}_0 - \xi + \hat{V}\right)\gamma\right] \to Z_0 = \left(1 - Sp\hat{\rho}_1\right)^{-1},$$

здесь Z_0 - равновесная статистическая сумма (см. (5)). Следует отметить, что формула (7) верна для дисперсии в 1D, 2D и 3D системах: достаточно подставить в (7) соответствующее выражение для равновесного гамильтониана $\hat{H}_0$.

Рассмотрим параболическую квантовую проволоку в квантующем магнитном поле $\boldsymbol{H}\|z$ и с вектор-потенциалом $A = \{0, Hx, 0\}$. Гамильтониан рассматриваемой задачи можно представить в следующем виде

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m}\left[\hat{p}_x^2 + (\hat{p}_y + m\omega_c x)^2 + \hat{p}_z^2\right] + \frac{m\omega_0^2(x^2 + z^2)}{2}, \quad (8)$$

где ω_c - циклотронная частота, ω_0 характеризует ограничивающий параболический потенциал квантовой проволоки для электрона в зоне проводимости.

В работе [5] МЭГ применен к расчету термомагнитного тока в параболической квантовой проволоке с равновесным гамильтонианом (8) и при наличии малого однородного градиента температуры *T(x)*, т.е. рассмотрена такая же система, как в настоящей работе. Поэтому мы можем использовать необходимые результаты из [5] для расчета дисперсии (7)

$$\left[\hat{H}_0, y\right] = s\hat{p}_y, \quad s = -\frac{i\hbar}{m}\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2, \quad \hat{p}_y = \hbar\hat{k}_y, \quad x = \hat{x}_A + \hat{x}_0, \quad (9)$$

$$\hat{x}_A = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(e^{i\omega t}\hat{A}_\alpha^+ + e^{-i\omega t}\hat{A}_\alpha^-), \quad \hat{x}_0 = u\hat{p}_y, \quad u = -\left(\frac{\omega_c}{\omega}\right)^2\frac{1}{m\omega_c}, \quad (10)$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3$$

$$\hat{H}_1 = \hbar\omega\left(\hat{A}_\alpha^+\hat{A}_\alpha^- + \frac{1}{2}\right); \quad \hat{H}_2 = \hbar\omega_0\left(\hat{A}_\beta^+\hat{A}_\beta^- + \frac{1}{2}\right), \quad \hat{H}_3 = \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2\frac{\hat{p}_y^2}{2m}, \quad (11)$$

$$\hat{A}_\alpha^\mp = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}e^{\pm i\omega t}\left[\sqrt{m\omega}(x - \hat{x}_0) \pm \frac{i\hat{p}_x}{\sqrt{m\omega}}\right], \quad \omega^2 = \omega_0^2 + \omega_c^2,$$

$$\hat{A}_\beta^\mp = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}e^{\pm i\omega_0 t}\left[\sqrt{m\omega_0}z \pm \frac{i\hat{p}_z}{\sqrt{m\omega_0}}\right]. \quad (12)$$

В (12) $\hat{A}^{\pm}_{\alpha}, \hat{A}^{\pm}_{\beta}$ бозонные операторы рождения и уничтожения, для которых $[\hat{A}^{-}_{i}, \hat{A}^{+}_{k}] = \delta_{ik}$, $i,k = \alpha,\beta$. Из (11) следует, что волновая функция, соответствующая гамильтониану $\hat{H}_0$, есть

$$\left|a,b,k_y,t\right\rangle = \left|a,b,t\right\rangle\left|k_y\right\rangle, \quad \left|k_y\right\rangle = \exp(ik_y y). \tag{13}$$

В выражении (3) для $\hat{V}$ подставим $\hat{x}$ в виде суммы $\hat{x}_A$ и $\hat{x}_0$, примем во внимание ф.(9) и ф.(10) и легко проверяемые с учетом ф. (9)-(11) коммутационные соотношения $[\hat{H}_0, \hat{x}_0] = 0$, $[\hat{x}_A, y] = 0$, $[\hat{x}_A, \hat{p}_y] = 0$. Получим

$$\left[\hat{V}, y\right] = \delta\frac{i\hbar u}{L_x\gamma}\left(1-\xi\gamma\right) - \delta\frac{s}{2}\hat{p}_y \tag{14}$$

.

Подставим (14) и $[\hat{H}_0, y] = s\hat{p}_y$ из (9) в выражение (7). Тогда в линейном приближении по параметру малости δ получим

$$d = -n\Lambda\left(\frac{es}{\hbar L_y}\right)^2 Sp\left[\left(1-\delta-Sp\hat{\rho}_1\right)\hat{\rho}_0\hat{p}_y^2 + \hat{\rho}_1\hat{p}_y^2 + 2\Theta\hat{\rho}_0\hat{p}_y\right], \quad \text{где} \quad \Theta = \delta\frac{i\hbar u}{L_x s\gamma}\left(1-\xi\gamma\right) \tag{15}$$

.

Третье слагаемое в *d* обращается в 0 при интегрировании по k_y (см. (20)).

Распишем шпур по формуле (9.4.4) из [6]

$$Sp\hat{M} = \frac{L_y}{2\pi}\int dk_y \frac{1}{\pi}\int d^2\beta \frac{1}{\pi} d^2\alpha \left\langle \alpha,\beta,k_y,t\left|\hat{M}\right|\alpha,\beta,k_y,t\right\rangle, \tag{16}$$

$\frac{1}{\pi}d^2a = \frac{1}{\pi}da_1 da_2$ - действительный элемент площади в комплексной плоскости ($a_1 = \mathrm{Re}\,a$, $a_2 = \mathrm{Im}\,a$), аналогично и $\frac{1}{\pi}\int d^2\beta$. Кроме (16), при вычислении дисперсии *d* по (15), будут использованы следующие формулы

ф. (3.46) из [7] $$e^{x\hat{A}^+\hat{A}^-} f\left(\hat{A}^-, \hat{A}^+\right) e^{-x\hat{A}^+\hat{A}^-} = f\left(\hat{A}^- e^{-x}, \hat{A}^+ e^{x}\right) \ , \tag{17}$$

ф. (3.83) из [7] $$\left\langle \alpha,\beta,t\left|\exp\left(\chi\,\hat{A}^+\hat{A}^-\right)\right|\alpha,\beta,t\right\rangle = \exp\left[-(1-e^{x})\left|\alpha\right|^2\right], \tag{18}$$

ф. (13.17) из [8] $$\int_{-\infty}^{\infty} d^2\alpha\, e^{-C|\alpha|^2}\alpha^{*m}\alpha^{l} = \frac{\pi l!}{C^{l+1}}\delta_{ml} \ , \quad (\mathrm{Re}\,C > 0) \ , \tag{19}$$

ф. (2.3.15.10) из [9] и ф. (8.956) из [10] $$\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-px^2} dx = \left(\frac{i}{2}\right)^n \sqrt{\pi}\, p^{-(n+1)/2} H_n(0) \ . \tag{20}$$

Вычислим $Sp\hat{\rho}_1$, подставив в (16) ф. (6) для $\hat{f}_1$, ф. (3) для $\hat{V}$, ф. (5) для $\hat{f}_0$, (13) для волновой функции ф. (9)-(11)

$$Sp\,\hat{\rho}_1 = \frac{\delta\gamma}{2} Sp\,\hat{\rho}_0\left(\hat{H}_0 - \xi\right) =$$

$$= \frac{\delta}{2}\left(\frac{1}{2} - \xi\gamma + \frac{\hbar\omega\gamma}{2} cth\frac{\hbar\omega\gamma}{2} + \frac{\hbar\omega_0\gamma}{2} cth\frac{\hbar\omega_0\gamma}{2}\right). \tag{21}$$

Аналогично получаем

$$Sp\,\hat{\rho}_1[\hat{H}_0, y]^2 = \frac{\delta\gamma}{2} Sp\,\hat{\rho}_0\left(\hat{H}_0 - \xi\right)[\hat{H}_0, y]^2 =$$

$$= -\frac{\delta}{2}\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 \frac{\hbar^2}{m\gamma}\left(\frac{3}{2} - \xi\gamma + \frac{\hbar\omega\gamma}{2} cth\frac{\hbar\omega\gamma}{2} + \frac{\hbar\omega_0\gamma}{2} cth\frac{\hbar\omega_0\gamma}{2}\right). \tag{22}$$

Из выражения (15) очевидно, что дисперсию термомагнитного тока d можно представить как сумму равновесной d_0 ($d=0$) и связанной с наличие постоянного градиента температуры неравновесной d_1 ($\delta\neq 0$) частей, причем

$$d_0 = -n\Lambda\left(\frac{es}{\hbar L_y}\right)^2 Sp\,\hat{\rho}_0\hat{p}_y^2 = \frac{n\Lambda e^2}{mL_y^2\gamma}\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2, \tag{23}$$

$$d_1 = -d_0\left(\delta + Sp\,\hat{\rho}_1\right) - n\Lambda\left(\frac{es}{\hbar L_y}\right)^2 Sp\,\hat{\rho}_1\hat{p}_y^2. \tag{24}$$

Подставив в (24) формулы (21) и (22), окончательно получим

$$d_1 = -\frac{\delta}{2} d_0. \tag{25}$$

Как видно из (25), величина неравновесной части дисперсии d_1 мала по сравнению с равновесной. Однако, например, в температурных датчиках, выполняющих измерения в малом диапазоне температур, но с высокой точностью, учет d_1 необходим. Следовательно, полученный результат может быть использован для изучения шума в электронных приборах.

1. R.G.Aghayeva. *Fluctuation of thermomagnetic Current*. *J. Phys. C: Solid State*, **18** (1985) 5841-848.
2. R.G.Aghayeva. *Calculation of 2D- thermomagnetic current and its fluctuations using the method of effective Hamiltonian. Moldavian Journal of the Physical Sciences*, **10** №1 (2011) 12-18.
3. И.А.Малкин, В.И.Манько. *Динамические симметрии и когерентные состояния квантовых систем. М., Наука* (1979) 320.
4. А.М.Васильев. *Введение в статистическую физику. М.: Высшая школа,* (1980) 272.
5. R.G.Aghayeva. *The new method of calculating the thermomagnetic current. Quantum wire, Fizika,* **XV** №4 (2009) 3-5.
6. М.Лэкс. *Флуктуации и когерентные явления. М., Мир*, (1974) 299.
7. У. Люиселл. *Излучение и шумы в квантовой электронике. М., Наука*, (1972) 400.
8. Я.Перина. *Когерентность света. М., Мир*, (1974) 367.
9. А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, О.И.Маричев. *Интегралы и ряды. М., Наука*, (1981) 800.
10. И.С.Градштейн, И.М.Рыжик. *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.:Наука*, (1971)1108.

KVANT MƏFTİLİNDƏ TERMOMAQNİT CƏRƏYANIN DİSPERSİYASI

R.Q.AĞAYEVA

Effektiv Hamiltonian metodu (EHM) ilə kvantlayıcı maqnit sahəsində parabolik kvant məftili üçün termomaqnit cərəyanın dispersiyası hesablanmışdır. Hesablama koherent hallar təsvirində və cırlaşmamış statistika üçün aparılmışdır. Alınan nəticələr, məsələn, temperatur siqnallarının həssaslığını artırmaq üçün istifadə edilə bilər.

THERMOMAGNETIC CURRENT DISPERSION IN A QUANTUM WIRE

R.G.AGHAYEVA

Using the effective Hamiltonian method (MEG), the dispersion of thermomagnetic current for a parabolic quantum wire in a quantizing magnetic field has been calculated. The calculation was performed in the representation of coherent states and for non-degenerate statistics. The obtained results can be used, for example, to increase the sensitivity of temperature sensors.

PACS: 61.80.Hg, 78.70.Nx

İONLAŞDIRICI ŞÜALANMANIN TƏSİRİ İLƏ NANO-SiO_2 BİRLƏŞMƏSİNDƏ YARANAN DEFEKT HALLARININ SPEKTROSKOPİYASI

R.N.MEHDİYEVA

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143, B.Vahabzadə 9, Bakı, Azərbaycan
ravan.m.n@rambler.ru

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

REFERAT

Təqdim olunan işdə xüsusi səth sahəsi 160m^2 olan 20nm ölçülü hissəciklərdən ibarət SiO_2 birləşməsi ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri ilə yaranan defekt hallarının öyrənilməsi məqsədi ilə Co-60 mənbəyi vasitəsi ilə otaq temperaturunda 25kQr, 50kQr, 75kQr, 100kQr və 200kQr kimi müxtəlif dozalarda qamma şüalarla şüalandırılmışdır. Şüalanmamış və müvafiq dozalarda şüalandırılmış nano-SiO_2 nümunələri İQ spektroskopiya metodu ilə fəza tezliyinin 400÷4000sm^{-1} diapozonunda tədqiq edilmiş və şüalanma nəticəsində yeni beş pikin meydana gəldiyi məlum olmuşdur. İşdə həmçinin ilkin və müxtəlif müddətlərdə neytron selinin təsirinə məruz qalmış nano-SiO_2 birləşməsinin "Elektron Paramaqnit Rezonans" (EPR) spektrlərinin müqayisəli analizləri aparılmışdır. Müqayisəli EPR analizindən nano-SiO_2 birləşməsində orbiti tərk etmiş elektronların sayının 4 dəfə artması məlum olmuşdur.

Açar sözlər: infraqırmızı spektroskopiya, radiasya defekti, elektron paramaqnit rezonans, relaksasiya müddəti, ionlaşdırıcı şüalanma

GİRİŞ

Nano-SiO_2 birləşməsi aqressiv mühitə kifayət qədər davamlı qeyri-üzvi maddə olmaqla yanaşı, həmçinin böyük (160 m^2/q) xüsusi səth sahəsinə malikdir [1,2]. Bütün bunlarla yanaşı nano-SiO_2 birləşməsinin üçölçülü fəza strukturunun möhkəmliyi onun tətbiq sahəsinin genişlənməsinə səbəb olur [3,4]. Nano-SiO_2 birləşməsində mümkün üçölçülü fəza quruluşu onlarda yüksək diffuziya qabiliyyətinin olmasını təmin edir və nəticədə bu birləşmələrin yüksək həssaslığa malik sensor texnologiyasında tətbiqi daha real olur. Bundan əlavə nano-SiO_2 birləşməsi karbon pastasına əlavə edilərək onu daha yaxşı elektrod edə bilər. Həmçinin karbon pastasında istifadə olunan nano-SiO_2 birləşməsi onun elektrod kimi mexaniki xassələrini də artırır [5, 6].

Maddənin xassələrinin nano-miqyasda mənimsənilməsinə yeni yanaşma olan nanotexnologiya bir neçə molekul ölçüsü tərtibində olan maddədə xüsusi xassələrin meydana çıxmasına imkan yaradır. SiO_2 reaktor materialı kimi praktikada geniş tətbiq olunduğundan ionlaşdırıcı şüalanmanın onun xassələrinə təsiri böyük maraq kəsb edir. Müxtəlif modifikasiyalı nano-SiO_2 birləşməsi böyük xüsusi səth sahəsinə malik olduğundan onun daxil olduğu sistemlərin xassələri mikron tərtibli SiO_2 tərkibli sistemlərin xassələrindən kəskin fərqlənir. Məhz bu səbəbdən nano-SiO_2 birləşməsi sənayenin müxtəlif sahələrində (yüksək həssaslığa malik sensor texnologiyasında) və həmçinin tibbdə (biosensor tətbiqi) geniş tətbiq olunur [7,8]. Nano-SiO_2 birləşməsinin radiasiyaya davamlılığının öyrənilməsi məqsədilə nano-SiO_2 birləşməsi infraqırmızı oblastda şüalanmadan əvvəl və sonra tədqiq edilmişdir.

Məlumdur ki, İnfraqırmızı spektrometriyadan materialın tərkibində olan qatışıqları müəyyənləşdirmək və seçilmiş nümunənin strukturunu analiz etmək üçün istifadə olunur. SiO_2 birləşməsi üzərində bu günə qədər kifayət qədər təcrübələr aparılmışdır və alınmış nəticələr müvafiq elmi əsərlər şəklində dərc edilmişdir [9,10,11]. Lakin hal–hazırda nanotexnologiya sürətlə inkişaf edir və nano ölçülü SiO_2 birləşməsi müasir elmi tədqiqat-

çıların diqqət mərkəzindədir. Tədqiq olunan işdə bir neçə original məqalələrdən sitat gətirilərək nano-SiO_2 birləşməsinin qamma şüalanmadan öncə və sonra struktur analizləri aparılmışdır. İQ spektrlərin təhlili nəticəsində məlum olmuşdur ki, şüalanmamış nümunədə dörd pik mövcud olduğu halda, 200kQr şüalanmış nümunədə doqquz pik müşahidə olunur. Şüalanmamış nümunədə mövcud dörd pik və şüalandırılmış nümunədə yaranmış əlavə beş pik, təqdim olunan məqalədə ətraflı izah edilmişdir.

EPR tədqiqatları üçün təqdim olunan nanomaterialın xüsusi səth sahəsi $160m^2/q$, ölçüləri 20nm və təmizliyi 99,5%-dir və istifadə olunan nümunənin bir sıra parametrləri öncəki tədqiqatlardan öyrənilmişdir [1-3]. Nümunələr Sloveniyanın Lyublyana şəhərində Jozef Stefan İnstitutunun "Reaktor Mərkəzində" TRIGA Mark II yüngül su (light water pool type reactor) tipli tədqiqat reaktorunda mərkəzi (kanal A1) kanalda $2\cdot10^{13}n/sm^2san$ sel sıxlığına malik neytron seli ilə tam güc rejimində (250kVt) şüalandırılmışdır. Qeyd edək ki, bu kanalda tam güc rejimində mövcud neytron selinin parametrləri termal neytronlar üçün $5.107\cdot10^{12}n/sm^2san$ (1±0.0008, E_n<625eV), epitermal neytronlar üçün $6.502\cdot10^{12}n/sm^2san$ (1±0.0008, E_n~625eV÷0.1MeV), sürətli neytronlar üçün $7.585x10^{12}n/sm^2san$ (1±0.0007, E_n>0.1MeV) və nəhayyət bütün neytronlar üçün mərkəzi kanalda sel sıxlığı $1.920x10^{13}n/sm^2san$ (1±0.0005) kimidir [4,5]. Beləliklə mərkəzi kanalda neytronların orta enerjisi təqribən epitermal neytronların enerjisinə (E_n~625eV÷0.1MeV) uyğun gəlir. İlkin və müxtəlif müddətlərdə (kəsilməz olaraq 5, 10, 15 və 20 saat) şüalandırılmış nümunələrin elektron paramaqnit rezonans (EPR) tədqiqi Sloveniyanın Lyublyana şəhərində Jozef Stefan İnstitutunun "Condensed Matter Physics F5" lobaratoriyasında "Bruker ELEXSYS E500 EPR spectrometer with high-Q resonator" cihazında tam (5000G) və seçilmiş (100G) aralıqlarda müxtəlif güc (2mVt÷20mVt) rejimlərində ölçülmüşdür.

SiO_2 birləşməsi kristallik və amorf şəkildə təbiətdə geniş yayılmışdır və müxtəlif tip tətbiq sahələrinə malikdir. Belə ki, bu birləşmələr elektronika və texnologiyada xüsusən, kosmik elektronika və nüvə texnologiyalarında çox geniş tətbiq sahələrinə malikdir. Beləliklə, təqdim olunan işdə istifadə olunan nano-SiO_2 birləşməsi hal-hazırda mikro ölçülərdə nüvə və kosmik elektronikada çox geniş tətbiq olunur və onların gələcəkdə tətbiq sahələrinin nano səviyyədə olması qaçılmazdır. Məhz buna görə də neytron şüalanmanın təsirinə məruz qalmış bu birləşmələrin elektron paramaqnit resonans (EPR) spektrləri araşdırılmiş, təsir nəticəsində əmələ gəlmiş lokal defektlər müəyyənləşdirilmişdir. İonlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında bu lokal defektlər tərəfindən tutulan elektronlar nanobirləşmənin elektrofiziki və fiziki xassələrində kəskin dəyişikliklər yaratdığından bu tədqiqatların aparılması çox aktualdır.

Tədqiqat işində əsas məqsəd yüksək təmizliyə malik nano-SiO_2 birləşməsinin strukturunda neytron selinin təsiri ilə yaranan defektləri müəyyənləşdirmək, qiymətləndirmək və səciyyələndirmək olduğundan əsasən neytronun təsiri nəticəsində yaranmış defektlərdə lokallaşan elektronlar nəzərdən keçirilmişdir.. Bundan əlavə, EPR spektrlərinin tədqiqi ilə, həmçinin nano SiO_2 tozunun atom modelinə əsasən E'_δ nöqtəvi defektlərinin atomar təbiətini izah etməyə çalışmışıq. Ümumiyyətlə atom miqyasında nöqtəvi defekt modellərinin əsas xüsusiyyətləri EPR spektrlərinin tədqiqi ilə öyrənilir və alınmış nəticələr təcrübi və ya nəzəri əldə edilən digər spektroskopik nəticələr ilə müqayisə olunur. [15]. EPR tədqiqatları bu defektləri atom miqyasında qiymətləndirməyə imkan verir və qeyd edilən sərbəst elektronların dalğa funksiyası ilə qarşılıqlı təsirini (digər sərbəst elektron və nüvələr) əhatə edir. Beləliklə, qonşu atomların yalnız şəklini çəkmək deyil, həmçinin nümunə daxilində kristal sahədə paramaqnit qarşılıqlı təsir mərkəzlərini müşahidə etmək imkanı verir. EPR prinsipləri və tətbiqləri haqqında nəzəri və texniki məlumatları ətraflı olaraq bir çox kitab və məqalələrdə tapmaq olar [16-22]. Təqdim olunan işdə müxtəlif müddətlərdə neytron selinin təsirinə məruz qalmış nanobirləşmənin EPR spektrləri ətraflı nəzərdən keçirilmişdir.

TƏCRÜBƏ

Tədqiqatda xüsusi səth sahəsi $160m^2$ olan 20nm ölçülü hissəciklərdən ibarət toz halında nano-SiO_2 birləşməsindən istifadə olunmuşdur [1,2]. Tədqiqat AMEA-nın Radiasiya Problemləri

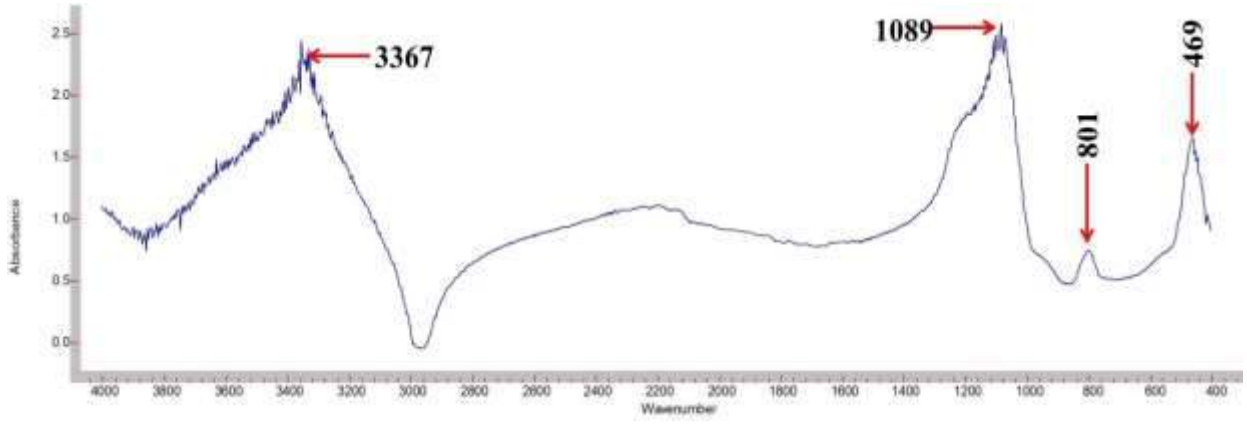
İnstitutunun "Şüalanma mərkəzində" 27rad/san aktivliyə malik Co-60 mənbəyi ilə otaq temperaturunda şüalandırılmış nümunələr üzərində aparılmışdır. Nümunələr 25kQr, 50kQr, 75kQr, 100kQr və 200kQr kimi müxtəlif dozalarda şüalandirilmışdır. İQ təcrübəsi üçün şüalandırılmış və şüalanmamış nümunələr KBr (1:100) birləşməsi ilə bərk qatışıq halında diametri 7mm, hündürlüyü 1mkm olan silindir formasında presformanın köməyilə 0,5kN/sm^2 təsyiqdə presləmə yolu ilə hazırlanmışdır. Şüalanmamış və müvafiq dozalarda şüalandırılmış nano-SiO_2 nümunələrinin infraqırmızı spektrləri "Varian 640 FT-IR" cihazında dalğa ədədinin (fəza tezliyinin) 400÷4000sm^{-1} diapozonunda çəkilmişdir. Digər tərəfdən, ilkin və neytron şüalanmadan sonrakı halda "elektron spin rezonansı" (ESR və ya EPR) nəzərdən keçirilmişdir Təcrübələr zamanı istifadə olunan nümunələr Sloveniyanın Lyublyana şəhərində Jozef Stefan İnstitutunun "Reaktor Mərkəzində" TRIGA Mark II yüngül su (light water pool type reactor) tipli tədqiqat reaktorunda mərkəzi (kanal A1) kanalda 2x10^{13}n/sm^2san sel sıxlığına malik neytron seli ilə tam güc rejmində (250kVt) şüalandırılmışdır. Nano-SiO_2 birləşməsi toz halında xüsusi şəraitdə alüminium konteynerlərə doldurularaq reaktorun kanallarına uyğun şəkildə hazırlanıb. Hazırlanmış sınaq nümunəsi ilk olaraq beş dəqiqə şüalandırılmış və aktivlik analizləri aparılmışdır. Sonra digər 4 nümunə 4 qrupa ayrılmış və 5, 10, 15, 20 saat kimi müxtəlif müddətlərdə, hər biri ayrı-ayrılıqda kəsilməz olaraq sel sıxlığının 2x10^{13}n/sm^2san qiymətində mərkəzi kanalında (Kanal A1) tam güc (250kVt) rejmində şüalandırılmışdır. Sonra nümunələr hər biri 5mq olmaqla hündürlüyü 5mm, iç diametri 2,5mm olan silindr formalı yüksək təmizliyə malik kvars borucuqlara doldurulub. İlkin və şüalanmadan sonra nümunələrin EPR analizləri "Bruker ELEXSYS E500 EPR spectrometer with high-Q resonator" cihazında 5000G genişlikdə, mərkəzi sahənin 3300G qiymətində aparılmışdır (Full sweep analysis, sweep=5000 G=0.5T at center field of 3300 G=0.33T)

MÜZAKİRƏLƏR VƏ NƏTİCƏ

Şüalanmadan öncə İQ spektral analiz

Şüalanmamış nümunənin İQ spektral analizində əsas məqsəd şüalanmadan sonra yarana biləcək dəyişikliyi, yeni pikləri asanlıqla müşahidə etməkdir. Qamma şüalanmaya məruz qalmış digər nümunələrdə aparılan təcrübələrə analogi olaraq , nano-SiO_2 şüalanmamış nümunəsi üçün də ölçmələr fəza tezliyinin 400÷4000sm^{-1} aralığında aparılmışdır. Şüalanmadan öncə alınmış spektrə nəzər salsaq görərik ki, fəza tezliyinin 400÷4000sm^{-1} intervalında nümunədə dörd kəskin pik mövcuddur (Şəkil 1). Nümunədə mövcud olan üç pik, 469, 801 və 1089sm^{-1} fəza tezliyininə malik piklər müxtəlif modifikasiyalı Si-O rabitələrinə uyğundur.

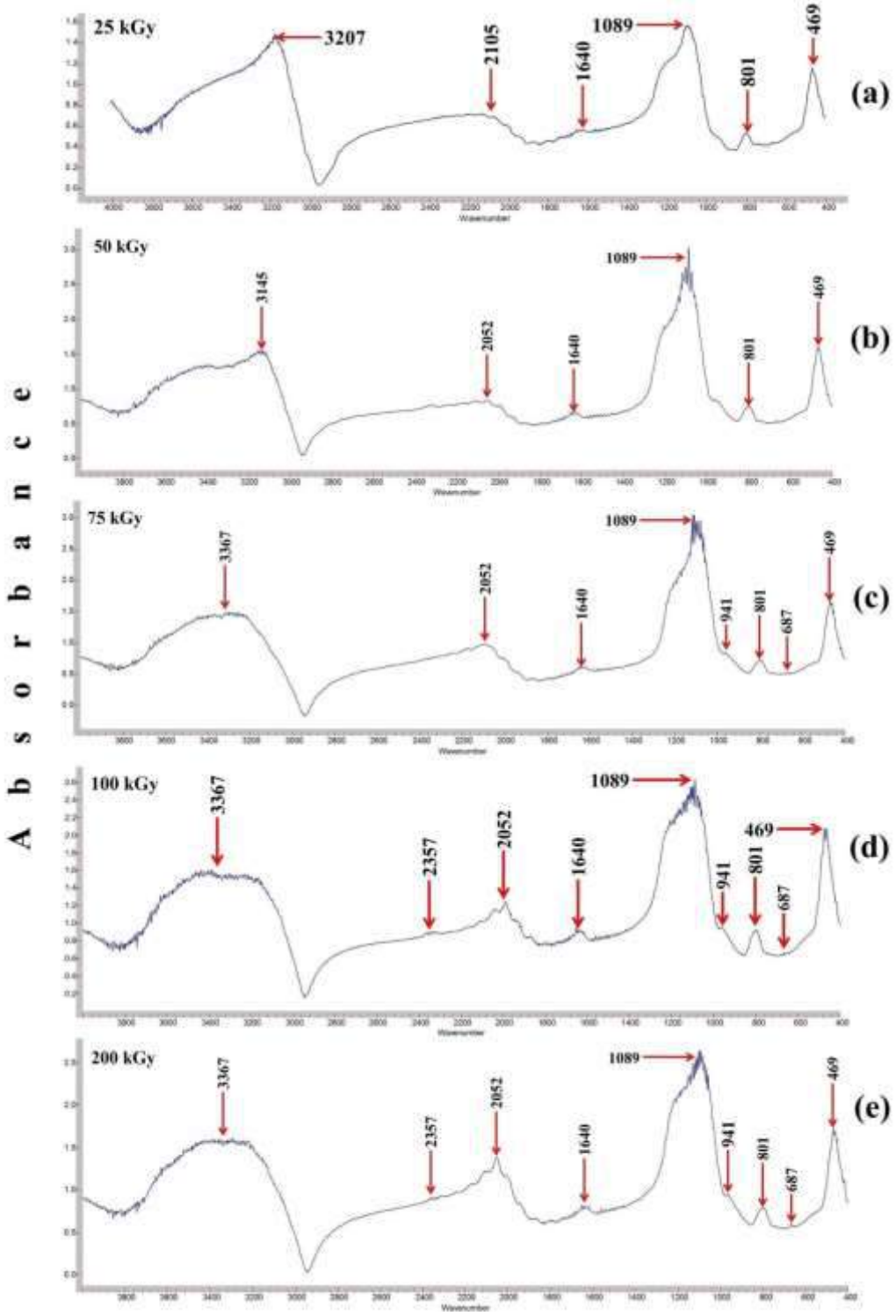
İnfraqırmızı spektrdə müşahidə olunan 3367sm^{-1} fəza tezliyinə malik pik nano-SiO_2 birləşməsində adsorbsiya olunan su molekullarında mövcud olan O-H rabitələrinə uyğundur.



Şəkil 1
Şüalanmamış nano-SiO_2 birləşməsinin infraqırmızı spektri.

Şüalanmadan sonra İQ spektral analiz

Şüalanmadan sonra nano-SiO_2 sisteminin infraqırmızı spektrində mövcud piklərlə yanaşı yeni piklər meydana gəlmişdir. Yaranan yeni piklərin miqdarı və kəskinlik dərəcəsi şüalanma dozasının artması ilə artır (Şəkil 2).



Şəkil 2

Müxtəlif dozalarla şüalandırılmış nano-SiO_2 birləşməsinin İQ spektrləri (a - 25kQr, b -50kQr, c - 75kQr, d - 100kQr, e - 200kQr).

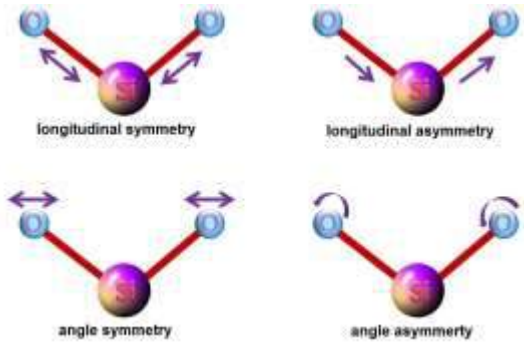
İlkin olaraq 25kQr dozalı şüalanmaya məruz qalmış nano SiO_2 birləşməsinin İQ spektrini nəzərdən keçirək (Şəkil 2a). Spektrdən göründüyü kimi fəza tezliyinin 2000÷2200 və 1600÷1700sm^{-1} aralıqlarında yeni piklər formalaşmağa başlayır (şəkildə bu aralıqlar 2107 və 1640sm^{-1} kimi qeyd edilmişdir). Fəza tezliyinin 2000÷2200sm^{-1} aralığında formalaşan pik nümunədə Si-H birləşməsinin yaranmasını deməyə əsas verir. Yeni formalaşan fəza tezliyinin 1600÷1700sm^{-1} aralığındakı pik isə nümunədə radiasiya defektlərinin yaranmasının ilkin mərhələsidir. Şüalanma dozasının 50kQr qiymətində çəkilmiş İQ spektr, 25kQr şülanma dozasında çəkilən spektrə çox yaxın alınmışdır (Şəkil 2b). Lakin bu halda fəza tezliyinin 1640 və 2052sm^{-1} qiymətlərində mövcud piklər nisbətən aşkar müşahidə olunur.

75kQr şüalandırılmış nümunənin İQ spektrində fəza tezliyinin 687 sm^{-1} qiymətində yeni pik formalaşmağa başlayır ki, bu da yeni modifikasiyalı Si-O rabitəsini izah edir (Şəkil 2c).

Bundan əlavə İQ spektrdə fəza tezliyinin 941sm^{-1} qiymətində də yeni pikin yarandığı müşahidə olunur və bu pik Si-OH rabitəsinə uyğundur. Bu zaman fəza tezliyinin 3367sm^{-1} qiymətinə uyğun pikin genişlənməsi nümunədə yeni R-OH radikallarının artması kimi izah oluna bilər. Nümunənin nisbətən yüksək dozalarda (100 və 200kQr) şüalanması zamanı mövcud piklər kəskin şəkildə müşahidə olunur, xüsusən fəza tezliyinin 2052sm^{-1} qiyməti daha qabarıq pik şəklində görünür (Şəkil 2d, 2e). Bu halda belə mülahizə yürütmək olar ki, nisbətən yüksək dozalarda Si-H rabitələrinin miqdarı nümunədə artır. Bundan əlavə şüalanma dozasının 100 və 200kQr qiymətlərində fəza tezliyinin 2357sm^{-1} qiymətində zəif pik müşahidə olunur ki, bu da Si-C birləşməsinə (və ya atmosferdən adsorbsiya olunan CO_2 qazına) uyğundur.

200kQr dozada şüalandırılmış nano-SiO_2 birləşməsinin İQ spektrində piklərin sayı digərləri ilə müqaisədə maksimumdur və bütün piklər aşkar görünür. Məhz buna görə də bu, spektrdə mövcud bütün piklərə uyğun birləşmələri qısa olaraq təhlil edək. İlk öncə infraqırmızı spektrdə müxtəlif piklərə uyğun Si-O rabitələrində vibrasiyaların tipini müəyyən edək. Belə ki, fəza tezliyinin 1089sm^{-1} qiymətinə Si-O asimmetrik uzununa vibrasiya, fəza tezliyinin 801sm^{-1} qiymətinə Si-O simmetrik uzununa vibrasiya və fəza tezliyinin 469sm^{-1} qiymətinə Si-O asimmetrik bucaq vibrasiyası uyğun gəlir [12].

Şüalanmanın nisbətən yüksək dozalarında fəza tezliyinin 687sm^{-1} qiymətində yeni pik meydana gəlir ki, bu da Si-O rabitəsinin simmetrik bucaq vibrasiyasına uyğundur. Simmetrik və asimmetrik uzununa və bucaq simmetriyası növləri əyani olaraq Şəkil 3-də təsvir edilmişdir. Ümumiyyətlə nano-SiO_2 birləşməsinin İQ analizi zamanı şüalanmamış və şüalanmadan sonra mövcud piklərə uyğun rabitələr simvolik olaraq cədvəldə göstərilmişdir.



Şəkil 3

SiO_2 birləşməsinin simmetrik və asimmetrik uzununa və bucaq simmetriyası növlərinin əyani təsviri.

Cədvəldən də göründüyü kimi şüalanmadan öncə nümunədə dörd pik mövcud idi, amma şüalanma nəticəsində yeni beş pik meydana gəlmişdir ki, bunların da tipi cədvəldə təsvir edilmişdir. Yaranmış yeni piklərdən ikisi (fəza tezliyinin 687 və 1640sm^{-1} qiymətlərinə uyğun piklər) sırf Si-O rabitələrinə qamma şüalanmanın təsiri nəticəsində yaranmışdır. Digər yeni üç pik (fəza tezliyinin 941, 2052 və 2357sm^{-1} qiymətlərinə uyğun piklər) isə nümunədə olan su və digər qatışıqlarla əlaqədardır.

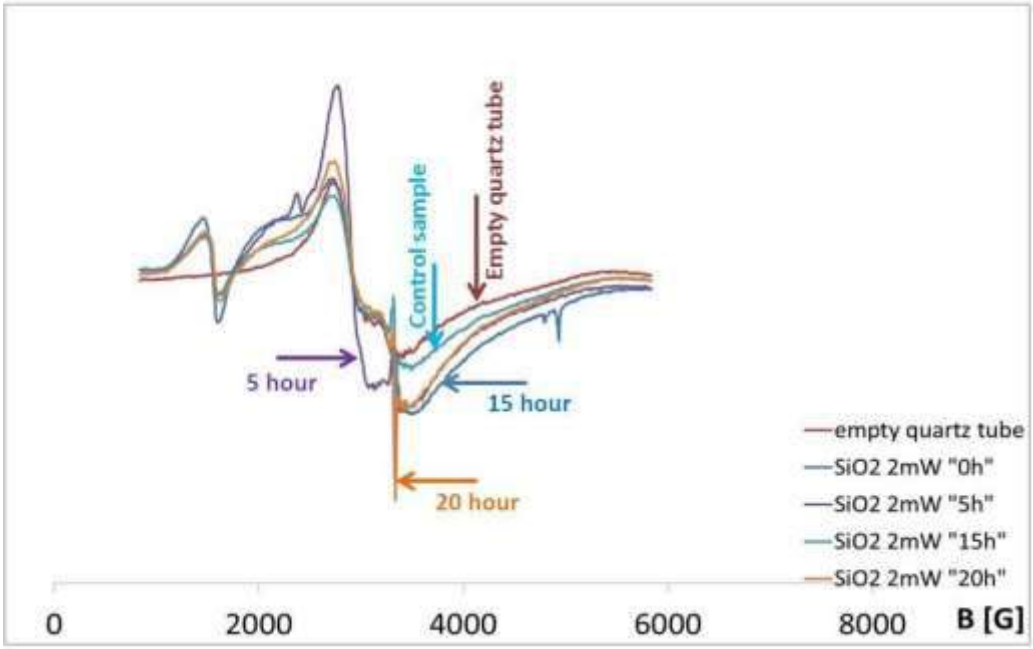
Neytron selinin təsiri altında EPR tədqiqi

İlkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nano-SiO_2 birləşməsinin EPR spektrləri "geniş diapozon", "seçilmiş diapozon" və "seçilmiş diapozonda doyma həddi" kimi üç halda çəkilmişdir. İlk olaraq geniş diapozonda çəkilmiş spektrləri nəzərdən keçirək (Şəkil 4).

Cədvəl

Nano-SiO_2 birləşməsinin İQ spektrində mövcud piklərə uyğun rabitələr.

Mövcud birləşmə	Müşahidə olunan fəza tezlikləri (sm^{-1})					
	Şüalanmamış	25kQr şüalanmış	50kQr şüalanmış	75kQr şüalanmış	100kQr şüalanmış	200kQr şüalanmış
Si-O bucaq assimetriyası	469	469	469	469	469	469
Si-O bucaq simmetriyası	yoxdur	yoxdur	yoxdur	687	687	687
Si-O uzununa simmetriya	801	801	801	801	801	801
Si-OH	yoxdur	yoxdur	yoxdur	941	941	941
Si-O-Si uzununa assimetriya	1089	1089	1089	1089	1089	1089
Radiasiya defekti	yoxdur	1640	1640	1640	1640	1640
Si-H	yoxdur	2105	2052	2052	2052	2052
Si-C	yoxdur	yoxdur	yoxdur	yoxdur	2357	2357
R-OH	3367	3367	3367	3367	3367	3367



Şəkil 4

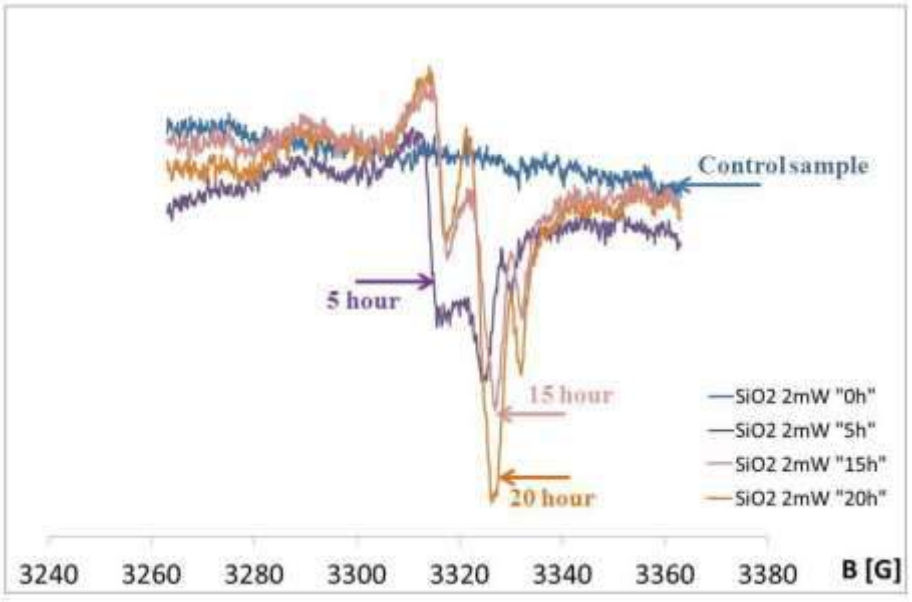
Geniş aralıqda ilkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nano-SiO_2 birləşməsinin EPR spektrləri.

Qeyd edək ki, bu diapozonda nümunələr 5000G genişlikdə, mərkəzi maqnit sahəsinin 3300G və gücün 2mVt qiymətində çəkilmişdir. Bu halda alınan spektrləri üç hissəyə bölmək olar: birinci hissə sahənin təqribən 1200G÷1700G, ikinci hissə sahənin 1700÷2500G və üçüncü hissə sahənin 2500G÷3500G aralıqlarındadır. Aşağı sahələrdə (birinci hissə), yəni sahənin 1500G ətrafında yüksək qiymətli g-faktor (3.5÷5) müəyyən edildi ki, bunun da neytron şüalanmanın nəticəsi olması şübhəlidir. Belə ki, bu hal çox sürətlə relaksasiya olunur (orbital elektron yönəlməsi) və güman olunur ki, hər hansı keçid metalıdır və ya hər hansı digər atomda d orbitini xarakterizə edir. Sahənin 2500G qiyməti ətrafında (ikinci hissə) g-faktorunun aralıq qiyməti (2.5÷3) müəyyən edilib ki, bunun da sürətlə relaksasiya olunması (orbital elektron yönəlməsi) müşahidə olunmuşdur. Digər hala uyğun olaraq ola bilsin ki, bu hər hansı metal keçididir və ya hər hansı digər atomda d orbitini

xarakterizə edir (güman ki, bu neytron şüalanmanın nəticəsi deyil). Sahənin 3330G ətrafında (üçüncü hissə) g-faktorunun sərbəst elektrona uyğun (g=2,002) qiyməti tapıldı və bu halın relaksasiyası çox zəifdir. Bu hal birbaşa neytron şüalanmanın təsirinin nəticəsidir. Belə ki, spektrin eninin sabitliyi və pikin hündürlüyünün şüalanma müddətinə mütənasib olaraq artması bunu deməyə əsas verir. Alınmış bu piklərin sahələrinin müqayisəsi nəticəsində məlum olmuşdur ki, maksimum şüalanma müddətində orbiti tərk etmiş və hər hansı "tələ" vəziyyətində lokallaşmış elektronların sayı təqribən 4 dəfə artmışdır. Belə ki, bu halda alınmış spektrləri nəzərdən keçirərkən piklərin eninin təqribən eyni, lakin sahələrinin (beləliklə də hündürlüklərinin) təqribən dörd dəfə artması neytron şüalanmanın təsiri ilə nümunələrdə elektronların sayının 4 dəfə artmasını deməyə əsas verir. Neytron şüalanmanın təsiri ilə yaranmış lokal defektlər şüalanma zamanı ayrılan elektronları sanki "tələyə" salır və şüalanmadan sonra elektronlar mövcud "tələlər"də uzun müddət "yaşaya" bilirlər. Nanobirləşmədə neytron selinin təsirindən sonra yaranmış "tələlər"in sayının və beləliklə də elektron sayının 4 dəfəyə qədər artmasını Şəkil 4-dən rahatlıqla müşahidə etmək olur. Buradan sərbəst elektron sayının 4 dəfə artması görünür. Belə ki, ilkin nümunədə defekt sayı 5.0E+16 qədər və 20 saat şüalanmadan sonra 2.1E+17 qədər olmuşdur. Lokallaşmış halları daha dəqiq müşahidə etmək üçün seçilmiş aralıq (100G genişlikdə) spektrlərini nəzərdən keçirək (Şəkil 5).

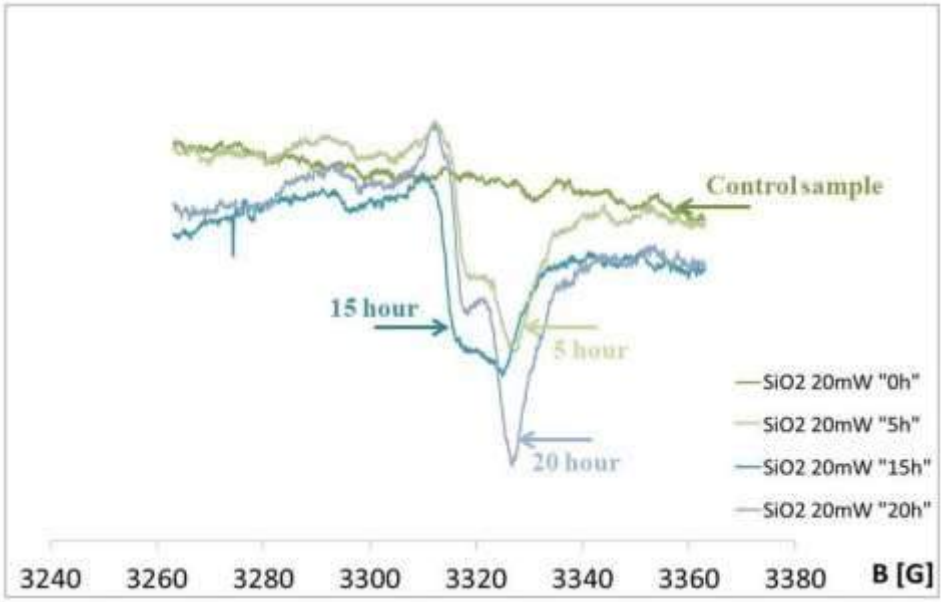
Bu halda neytron şüalanmanın təsiri nəticəsində g-faktorunun 2.0 qiyməti ətrafında relaksasiya sürətlərinə görə kəskin fərqli 3 lokal halın yarandığı müşahidə olunur. Biz burada hər üç halda g dəyərini hesablamışıq: 5 saat üçün (g_1=2.023426, g_2=2.017947, g_3=2.014311), 15 saat üçün (g_1=2.022815, g_2=2.017340, g_3=2.013706) və 20 saat üçün (g_1=2.022206, g_2=2.017037, g_3=2.013102). Qeyd edək ki, bu lokal hallar ümumilikdə relaksasiya müddətinə görə digər hallardan (g-faktorun 2.5÷5 qiymətləri ilə müqaisədə) daha çox dayanıqlıdır. Bu isə nanobirləşmənin bir çox fiziki xassələrində, o cümlədən elektrofiziki xassələrində mühüm dəyişikliklər yarada bilər.

Lokal halların dayanıqlılıq dərəcəsini və piklərin təmizliyini müəyyən etmək üçün "seçilmiş diapozonda doyma həddi"ni (100G genişlikdə) nəzərdən keçirək (Şəkil 6). Seçilmiş aralıqda demək olar ki, doyma həddi düşən kvantların sel sıxlığı on dəfə artdıqda (uyğun olaraq gücün on dəfə artması 2mVt-dan 20mVt-a qədər) müşahidə edilir. Şəkil 5 və 6-ı müqaisə etsək asanlıqla görərik ki, yalnız iki lokal hal güclü dayanıqlıdır, digər bir hal (hər birində g_3=2.014311, g_3=2.013706 and g_3=2.013102) isə yüksək enerji sıxlığında (Şəkil 6) sanki itir.



Şəkil 5

Seçilmiş aralıqda ilkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nano-SiO_2 birləşməsinin EPR spektrləri.



Şəkil 6

Seçilmiş aralıqda doyma həddində ilkin və neytron şüalanmaya məruz qalmış nano-SiO_2 birləşməsinin EPR spektrləri.

Beləliklə, nanobirləşməyə əlavə enerji verməklə (məsələn qızdırmaqla) neytron şüalanmanın effektini azaltmaq olar. Lakin son iki lokal hal nümunəyə verilən enerjidən (məsələn yüksək temperaturlarda qızdırılma zamanı) asılı olmayaraq uzun müddət dayanıqlı olaraq qala bilər.

NƏTİCƏLƏR

İQ spektrlərin təhlili nəticəsində məlum olmuşdur ki, şüalanmamış nümunədə dörd pik mövcud olduğu halda, 200kQr şüalanmış nümunədə doqquz pik müşahidə olunub. Belə ki, şüalanma nəticəsində yeni beş pik meydana gəlir və alınmış yeni piklərdən ikisi (fəza tezliyinin 687 və 1640sm^{-1} qiymətlərinə uyğun piklər) sırf Si-O rabitələrinə qamma şüalanmanın təsiri nəticəsində yaranmışdır. Digər yeni üç pik (fəza tezliyinin 941, 2052 və 2357sm^{-1} qiymətlərinə uyğun piklər) isə nümunədə olan suyun şüalanma nəticəsində parçalanma məhsullarının nano SiO_2 hissəcikləri ilə qarşılıqlı təsirindən meydana gəlir. Beləliklə, şüalanmadan öncə, fəza tezliyinin 469, 801, 1089 və 3367sm^{-1} qiymətlərinə uyğun piklər mövcud idi ki, bunlardan da 469sm^{-1} qiymətinə Si-O asimmetrik bucaq vibrasiyası, 801sm^{-1} qiymətinə Si-O simmetrik uzununa vibrasiya, 1089sm^{-1} qiymətinə Si-O asimmetrik uzununa vibrasiya və 3367sm^{-1} qiymətinə O-H rabitələri uyğundur. Şüalanmadan sonra yaranmış yeni 687, 941, 1640, 2052 və 2357sm^{-1} fəza tezlikli piklərdən, fəza tezliyinin 687sm^{-1} qiymətinə Si-O rabitəsinin simmetrik bucaq vibrasiyası, 941sm^{-1} qiymətinə Si-OH birləşməsi, 1640sm^{-1} qiymətinə radiyasiya defektləri, 2052sm^{-1} qiymətinə Si-H birləşməsi və 2357sm^{-1} qiymətinə Si-C birləşməsi (və ya atmosferdən adsorbsiya olunan CO_2 qazı) uyğundur.

Neytron şüalanmaya məruz qalmış SiO_2 nanobirləşməsinin EPR spektrlərinin analizləri nəticəsində məlum olmuşdur ki, nümunədə geniş diapozonda üç qiymətdə g - faktor mövcuddur. Sahənin 1500G ətrafında yüksək qiymətli g - faktor (3.5÷5) müəyyən edildi və bu halın çox sürətlə relaksasiya olunduğu tapıldı (orbital elektron yönəlməsi). Sahənin 2500G qiyməti ətrafında g-faktorunun aralıq qiyməti (2.5÷3) müəyyən edilib ki, bunun da sürətlə relaksasiya olunması (orbital elektron yönəlməsi) müşahidə olunmuşdur. Güman olunur ki, hər iki halda hər hansı metal keçidi mövcuddur və ya hər hansı digər atomda d orbiti xarakterizə olunur. Sahənin 3330G ətrafında g-faktorunun sərbəst elektrona uyğun qiyməti tapıldı və müəyyən edildi ki, bu halın relaksasiyası çox zəifdir. Tam sahədə müqayisəli EPR spektrlərindən məlum olmuşdur ki, neytron şüalanmanın təsiri ilə

nano-SiO_2 birləşməsində orbitdən təcrid edilmiş elektronların sayı 4 dəfə artmışdır. Seçilmiş aralıqların analizi göstərdi ki, orbitdən təcrid edilmiş mövcud elektronlar relaksasiya müddətlərinə görə fərqlənən dörd lokal hallarda cəmləşmişdir. İlkin və neytron şüalanmanın təsirinə məruz qalmış nanobirləşmənin doyma həddinə qədər aparılan digər EPR spektrlərinin müqayisəli alalizi, mövcud 4 lokal haldan ikisinin daha çox dayanıqlı olduğunu göstərdi.

1. E.M.Huseynov, A.A.Garibov, R.N.Mehdiyeva. *Calculation of the specific surface area of SiO_2 nanopowder and getting nano-SiO_2-H_2O systems, Azerbaijan Journal of Physics*, **XIX** №1 (2013) 10-15.
2. A.A.Garibov, R.N.Mehdiyeva, E.M.Huseynov. Synthesis methods of nano-SiO_2 powder, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXXII** №5 (2012) 83-152.
3. T.Grzybek, J.Klinik, D.Olszewska, H.Papp, J.Smarzowski. *The influence of montmorillonite treatment on structure, sorption properties and catalytic behaviour. Pt. 1: Zirconia pillared clays modified with manganese as denox catalyts, 30-059, Polish Journal of Chemistry,* №30 (2001) 857-868.
4. A.Afkhami, M.Tayyebeh, H.Ghaedi, H.Khanmohammadi. *Construction of a chemically modified electrode for the selective determination of nitrite and nitrate ions based on a new nanocomposite, Electrochim. Acta,* **66** (2012) 255-264.
5. A.Walcarius. *Electroanalysis with Pure, Chemically Modified and Sol-Gel-Derived Silica-Based Materials, Electroanalysis,* **13** (2001) 701-718.
6. M.R.Ganjali, N.Motakef-Kazami, F.Faridbod, S.Khoee, P.Norouzi. *Determination of Pb^{2+} ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica, Journal of Hazardous Materials,* **173** (2010) 415-419.
7. Fangting Chi, Lianghong Yan, Hongwei Yan, Bo Jiang, Haibing Lv, Xiaodong Yuan. Ultralow-refractive-index optical thin films through nanoscale etching of ordered mesoporous silica films. Optical Society of America, Optics Letters, **37** (2012) 1406-1408.
8. Yadan Ding, Xueying Chu, Xia Hong, Peng Zou, Yichun Liu. *The infrared fingerprint signals of silica nanoparticles and its application in immunoassay, Applied Physics Letters,* **100** 013701-1, 3 (2012).
9. M.Klevenz, S.Wetzel, M.Moller, A.Pucci. Evaporation and Condensation of SiO and SiO_2 Studied by Infrared Spectroscopy, Society for Applied Spectroscopy, **64** (2010) 298-303.
10. R. van Boekel, M.Min, C.Leinert, L.B.F.M.Waters, A.Richichi, O.Chesneau, C.Dominik, W.Jaffe, A.Dutrey, U.Graser. *The building blocks of planets within the 'terrestrial' region of protoplanetary disks, The Netherlands,Nature Publishing Group,* **432** (2004) 479-482.
11. H.P.Gail. *Radial mixing in protoplanetary accretion disks. IV. Metamorphosis of the silicate dust complex, Astrophys.,* **413** (2004) 571-591.
12. J.S,Bhaskar, G.Parthasarathy, N.C.Sarmah. *Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO_2 based rocks, Indian Academy of Sciences, Council of Scientific and Industrial Research, India,* (2008).
13. L.Snoj, G.Zerovnik, A.Trkov. *Computational analysis of irradiation facilities at the JSI TRIGA reactor, Applied Radiation and Isotopes,* **70** (2012) 483-488.
14. L.Snoj, M.Ravnik. *Calculation of power density with MCNP in TRIGA reactor, In: Proceedings of the International Conference "Nuclear Energy for New Europe 2006", Portoroz, Slovenia,* (2006) 102.
15. D.L.Griscom. In G. Pacchioni, L.Skuja, D.L.Griscom, editors, "*Defects in SiO_2 and Related Dielectrics: Science and Technology", page 117. Kluwer Academic, Dordrecht, Book 2, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Erice, Italy,* (2000).
16. Charles P.Poole. *Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, Dover Publications, New York, second edition, USA,* (1996).
17. M.Jivanescu, A.Stesmans, S.Godefroo, M.Zacharias. *Electron Spin Resonance analysis of Si-nanocrystals embedded in a SiO_2 matrix, J. Optoelectron. Adv. Mater.*, № 9 (2007) 721-726.

18. W.Futako, N.Mizuochi, S.Yamasaki. *In situ ESR Observation of Interface Dangling Bond Formation Processes During Ultrathin SiO_2 Growth On Si(111), Physical Review Letters*, **92**, №10, 105505 (2004)1-4.
19. M.Jivanescu, A.Stesmans, S.Godefroo, M.Zacharias. *Influence of point defects on the photoluminescence of phase-separated SiO/SiO_2 superstructures revealed by electron spin resonance Nanospec conference book, Bad-Honnef, Germany*, (2007).
20. A.Stesmans, M.Jivanescu, S.Godefroo, M.Zacharias. *Paramagnetic point defects at SiO_2/nanocrystalline Si interfaces, Appl. Phys. Lett.*, **93** (2008) 023123.
21. D.Hiller, R.Zierold, J.Bachmann, M.Alexe, Y.Yang, J.W.Gerlach, A.Stesmans, M.Jivanescu, U.Muller, J.Vogt, H.Hilmer, P.Loper, M.Kunle, F.Munnik, K.Nielsch, M.Zacharias. *Low temperature silicon dioxide by thermal atomic layer deposition: Investigation of material properties, J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 064314.
22. S.Agnello, R.Boscaino, M.Cannas, F.M.Gelardi. *Defects induced by gamma irradiation in silica, in Nuclear and Condensed Matter Physics, Ed. A. Messina, AIP*, (2000) 7-10.
23. S.Agnello, R.Boscaino, M.Cannas, F.M.Gelardi, M.Leone. *g-ray induced bleaching in silica: conversion from optical to paramagnetic defects, Physical Review B*, **61** (2000) 1946-1951.
24. S.Agnello, R.Boscaino, M.Cannas, F.M.Gelardi, M.Leone. *Generation of 7.4mT ESR doublet induced by g-rays in amorphous-SiO_2. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **166-167** (2000) 465-469.
25. S.Agnello, R.Boscaino, M.Cannas, F.M.Gelardi, M.Leone. *Paramagnetic defects creation by gamma irradiation in amorphous silica, Applied Magnetic Resonance*, **19** 3/4; (2000)579-585.

SPECTROSCOPY OF DEFECTS IN THE NANO-SiO_2 COMPOUND BY THE EFFECT OF IONIZING RADIATION

R.N.MEHDIYEVA

SiO_2 compound consisting of 20-nm-sized particles with a special surface area of 160 m^2 has been irradiated with gamma rays at various doses, such as 25kGy, 50kGy, 75kGy, 100kGy and 200kGy at room temperature through the ^{60}Co-source. SiO_2 samples non-irradiated and irradiated in appropriate doses were investigated by IR spectroscopy in the range of 400÷4000cm^{-1} and it was found out five new peaks to be formed as a result of the radiation.

The comparative analyses of the "Electronic Paramagnetic Resonance" (EPR) spectra of SiO_2 compound initial and irradiated with neutron flux at different periods have been carried out. It has been determined from the comparative EPR analysis that the number of electrons that have left the orbits in the nano-SiO_2 compound has been increased four times.

СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ, ОБРАЗОВАВЩИХСЯ В СОЕДИНЕНИИ НАНО-SiO_2 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Р.Н.МЕХТИЕВА

В настоящей работе SiO_2, состоящий из частиц размером 20нм, со специальной поверхностной площадью 160$м^2$, был облучен гамма-лучами источника Co-60 при дозах, 25кГр, 50кГр, 75кГр, 100кГр и 200кГр при комнатной температуре с целью изучения образовавщихся дефектов под действием ионизирующего излучения. Необлученные и подвергшие облучению при различных дозах наночастицы SiO_2 были исследованы методом ИК-спектроскопии при частоте 400-4000 $см^{-1}$; было обнаружены пять новых пиков.

Приведен сравнительный анализ спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) наночастиц SiO_2 необлученных и подвергшихся воздействию нейтронного потока в течении разных периодов времени. Из сравнительного анализа ЭПР определено, что число электронов, покинувших орбиты в нано-SiO_2, увеличилось в четыре раза.

УДК 621.378. 826 535.8

АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ТИТАНА ВО ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ш.О.ЭМИНОВ[*], Х.Д.ДЖАЛИЛОВА*, Самира Г.АБДУЛЛАЕВА*, Н.Н.МУСАЕВА*, Дж.ТРЕВИСИ, А.А.РАДЖАБЛИ*, И.С.ГАСАНОВ*, Дж.А.ГУЛИЕВ*, Т.И.ИБРАГИМОВ[*], Г.Х.МАМЕДОВА[*]**

*Институт Физики НАН Азербайджана**
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 131
*CNR-IMEM Institute, Parco delle Scienze ***
37a, I-43100 Parma, Italy
shikhamirem@gmail.com

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.20

РЕФЕРАТ

Описана методика получения нанопористых пленок TiO_2 на поверхности пластин титана методом анодного окисления. Характеристики полученных пленок методами рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной (СЭМ) и атомно силовой микроскопии (АСМ) позволили изучить влияние термической обработки пленок на их структуру и размеры кристаллитов в них. АСМ изображения указывают на достаточно низкую шероховатость поверхности, а СЭМ изображения на то, что пленки обладают упорядоченной пористой структурой с диметром пор 10-20нм. Непосредственно после анодного окисления пленки находятся частично в аморфной фазе, а после отжига при 300-500С° на воздухе они приобретают поликристаллическую фазу анатаза. Размеры кристаллитов TiO_2 после отжига увеличиваются, при 300°С составляют 5-6нм, а после отжига при 500°С достигают 10нм.

Ключевые слова: анодные покрытия, диоксид титана, анатаз

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана TiO_2 является полупроводником n-типа и принадлежит к классу оксидов переходных металлов. Его отличительной особенностью является полиморфизм. В природе он кристаллизуется чаще всего в трех различных монокристаллических структурах-анатаза (тетрагональная), брукита (ромбическая) и рутила (тетрагональная). Иногда встречается диоксид титана с моноклинной структурой. Искусственно были получены TiO_2 (II) со структурой PbO_2 и TiO_2 (H) со структурой голландита [1,2,14]. При температурах ниже 500ºС формируется TiO_2 со структурой анатаза, а при температурах выше 600ºС он преобразуется в рутил. Токсичность диоксида титана мала, он биологически совместим, химически стоек и обладает высокой фотокаталитической активностью. Он широко распространен в природе и обладает малой ценой. При комнатной температуре ширина запрещенной зоны для анатаза составляет 3.3эВ, а рутила-3.06эВ. Основным недостатком TiO_2 для оптики и фотокатализа является его активность под действием только ближнего ультрафиолетового (УФ) излучения. Поэтому для его использования в видимом диапазоне изыскиваются методы расширения его спектра поглощения. Из-за своих уникальных физических свойств TiO_2 в последние десятилетия широко используется в газовых сенсорах [3], солнечных ячейках, сен-

сибилизированных красителями, ячейках расщепления воды [4], для биомедицинских применений [5] и пр.

TiO_2 изготавливается различными методами: анодным окислением [5,11], реактивным распылением [6], химическим паровым осаждением (CVD) [7], химическим осаждением в ванне [8], золь-гель методом [9], нанесением покрытия на вращающуюся подложку (spin-coating) [10] и пр. Наиболее интересной микроструктурой обладают пленки пористого оксида титана, полученные методом анодного окисления металлического титана во фторсодержащем электролите. Такие пленки состоят из наноразмерных трубок оксида титана, ориентированных перпендикулярно металлической подложке. При этом внутренний и внешний диаметр нанотрубок можно варьировать в пределах нескольких десятков нанометров в зависимости от режимов окисления и составов электролитов. Большим достоинствами данного типа структур являются открытая пористость и достаточно узкое распределение пор по размерам. Кроме того, при определенных условиях анодирования можно добиться формирования высокоупорядоченной плотной упаковки нанотрубок с достаточно большой толщиной пленки (>10мкм). Это позволит использовать пленки пористого TiO_2 для изготовления более совершенных газоселективных мембран и газовых сенсоров.

Целью данной работы является исследование зависимости свойств нанокристаллического TiO_2, полученного анодным окислением, от условий термической обработки. В качестве метода исследования был выбран метод изучения морфологии поверхности, рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния, которые позволяют определять не только фазовый состав, но и размер кристаллитов исследуемого материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала для синтеза пленок пористого оксида титана были использованы пластины технического титана ВТИ-1 (99%) толщиной 500мкм. Перед окислением металлические пластинки размером 15x22мм были отполированы до зеркального блеска и обезжирены. Полирование проводилось в два этапа. На первом этапе полирование проводилось с помощью высокоскоростного полировочного круга с полировальником из натуральной кожи и замши. На втором этапе проводилось полирование на установке Cambrige-Multipol-2 с использованием субмикронных абразивов ZrO_2 при сочетании механического полирования (МП) с химико-механическим полированием (ХМП). В качестве полировальника использовалась искусственная замша. МП осуществляли в полирующем растворе на основе суспензии ZrO_2 в этиленгликоле. При ХМП в раствор добавляли HF в количестве до 10% (объемных). Нагрузка на образец составляла 800г/см^2, а скорость вращения полировальника $\omega=20\div30$мин$^{-1}$. Процесс полирования проводился в течение 8-12 часов, в зависимости от исходного состояния поверхности пластины. Отполированные образцы обезжиривались кипячением в CCl_4 в течении 2-3 мин. с последующей промывкой в ацетоне и изопропиловом спирте в УЗ ванне в течении 5-10 мин. Затем образцы отмывались в мыльном растворе в УЗ ванне для удаления остатков абразива, с последующей мойкой в дистиллированной воде и осушкой поверхности в потоке сухого азота.

Анодное окисление проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке, изготовленной в нашей лаборатории. Вспомогательным электродом (катодом) служила платиновая спираль, совмещенная с тонкой пластиной графита, а рабочим электродом - непосредственно сама титановая пластина. В качестве электролита использовался раствор NH_4F в этиленгликоле ($HOCH_2CH_2OH$, Merck, Germany), содержащим 0,75масс.%, NH_4F (ЧДА) и 2масс.% воды. Перемешивание электролита производилось с помощью мешалки микродвигателя с частотой вращения 300об/мин. Электрический контакт токоведущего медного провода к образцам производился с помощью установки контактной сварки. Обратная сторона пластины и область контакта защищалась химически стойким лаком или парафином.

При долговременном анодировании медный провод также изолировался для предотвращения его травления в электролите. Во время анодирования пластины Ti полностью погружались в электролит и для обеспечения однородности распределения интенсивности электрического поля вдоль всей их поверхности располагались горизонтально, параллельно плоскости электрода на расстоянии 2÷3см от него. Процесс состоял из нескольких этапов. На первом этапе анодное окисление титана осуществляли в потенциостатическом режиме при 40В в течение 8-10 часов при температуре 10÷15°С. Обычно при первом анодировании на поверхности титана образуется пленка TiO_2 и побочные продукты гидролиза. Поэтому, следуя известному методу Масуды [12], по окончании этого этапа окисленный слой удалялся в УЗ ванне в 36% растворе раствора соляной кислоты. При этом окисный слой стравливался в растворе вплоть до достижения поверхности металлического титана. Затем проводилось вторичное анодирование в течении 5 часов. Термический отжиг-модификацию аморфной пленки в кристаллическую фазу проводился при температурах 300°- 500°С на воздухе в муфельной печи.

Для изучения топографии поверхности использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) и сканирующий электронный микроскоп (Carl Zeis, Germany). Рентгенофазовый анализ (РФА) кристаллической структуры образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advanced (CuKα, λ=0,154нм). Комбинационное рассеяние света было исследовано с помощью Конфокального Рамановского микроспектрометра Nanofinder 30 (Tokyo Instrum., Japan) с использованием лазерного излучения с длиной волны 532нм и мощностью 10мВт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

СЭМ изображения пленок пористого диоксида титана с разной степенью увеличения и контрастности представлены на Рис.1. Из рисунков можно заключить, что поры имеют размеры около 10-20нм. На АСМ снимке (Рис. 2, слева) этой же плёнки в режиме 3D видно, что рельеф поверхности плёнки состоит из хребтовидных выпуклостей и впадин между ними. Средняя шероховатость поверхности (S_a), согласно диаграмме на Рис.2, справа, не превышает 50нм. Существование упорядоченных выпуклостей является причиной проявления гидрофобных свойств поверхности. Вода не смачивает такие поверхности и собирается на ней в капли.

Процесс анодирования происходит в условиях конкурирующих между собой процессов электрохимического формирования оксида и его химического растворения ионами фтора. При отсутствии ионов фтора в электролите на поверхности металла формируется барьерный окисный слой

$$TiO_2\,Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- .$$

Приложение электрического поля усиливает реакцию и способствует транспорту ионов (O^{2-} и Ti^{4+}) сквозь слой растущего оксида. По мере утолщения оксидного слоя электрическое поле вдоль пленки постепенно ослабляется. Это ограничивает процесс окисления, и ток окисления слабеет. Ионы Ti^{4+}, поступавшие на границу раздела оксид/электролит, нерастворимы в воде. В отсутствии ионов фтора на этой поверхности формируется слой гидроксида $Ti(OH)_x\,O_y$. Однако ионы фтора образуют с переносимыми катионами растворимые в воде комплексы, и, тем самым, предотвращают его формирование.

Они также способны вступать в реакцию с оксидом с формированием растворимых в воде комплексов

$$[TiF_6]^{2-}{:}TiO_2{}^{4+} + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} .$$

Таким образом, одновременно с окислением происходит растворение и разрушение барьерного слоя. В конечном итоге, скорость роста оксида титана, контролируемая электрическим полем, равна скорости ее растворения ионами фтора. Это приводит к постоянству толщины барьерного слоя.

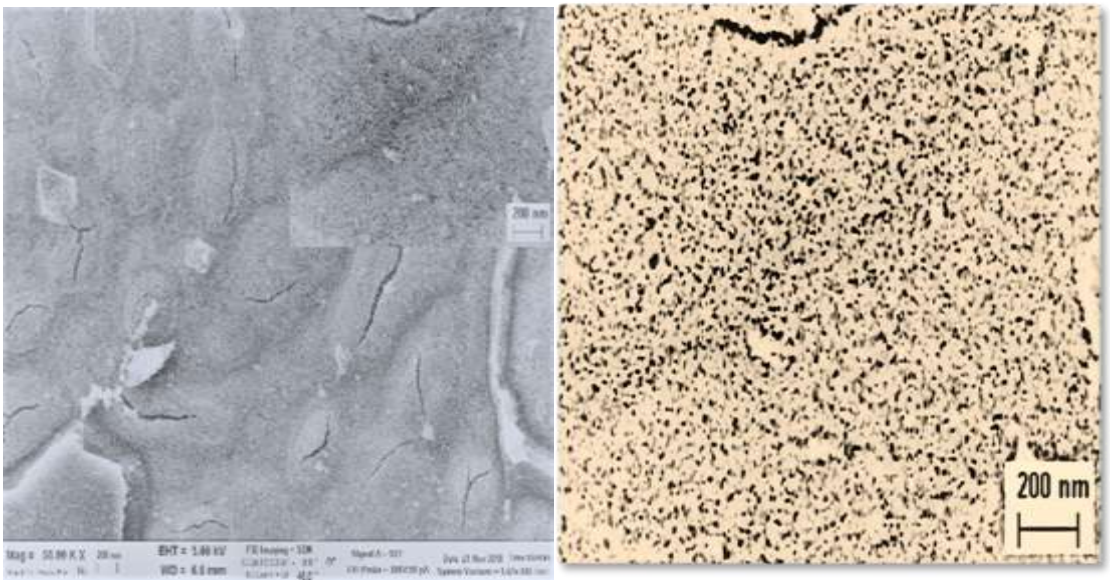


Рис.1

СЕМ изображения пленки TiO_2 а) (X50000) б) X100 000.

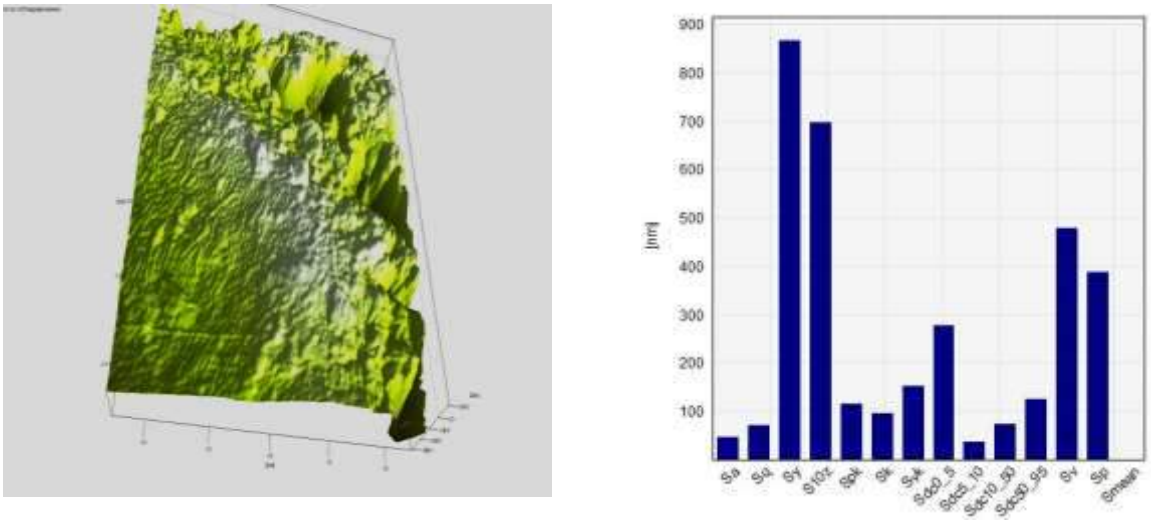


Рис.2

3-х мерное АСМ изображение поверхности(5x5мкм) (слева) и карта шероховатости (справа).

На Рис.3 представлены дифрактограммы образца диоксида титана, измеренные до отжига (a) и после отжига при 300°C (b) и 500°C (c).

На дифрактограмме исходного образца пиков, идентифицируемых с кристаллическими фазами TiO_2, не видно (Рис. 2a). После отжига при 300°C на фоне пиков, относящихся к титану, при 2θ=25,4° появился слабый пик, соответствующий анатазу (101) с межплоскостным расстоянием d=0.3516нм (JCPDS#84-1285). Дополнительно к нему при 2θ=47,5 проявились также слабые пики (200), а в окрестности 54° очень слабый пик (211). Все эти пики идентифицируются как рефлексы кристаллической тетрагональной фазы анатаза. Рефлексов фазы брукита не обнаружено. После отжига при 500°C интенсивность пика (101) резко выросла, а его ширина сузилась.

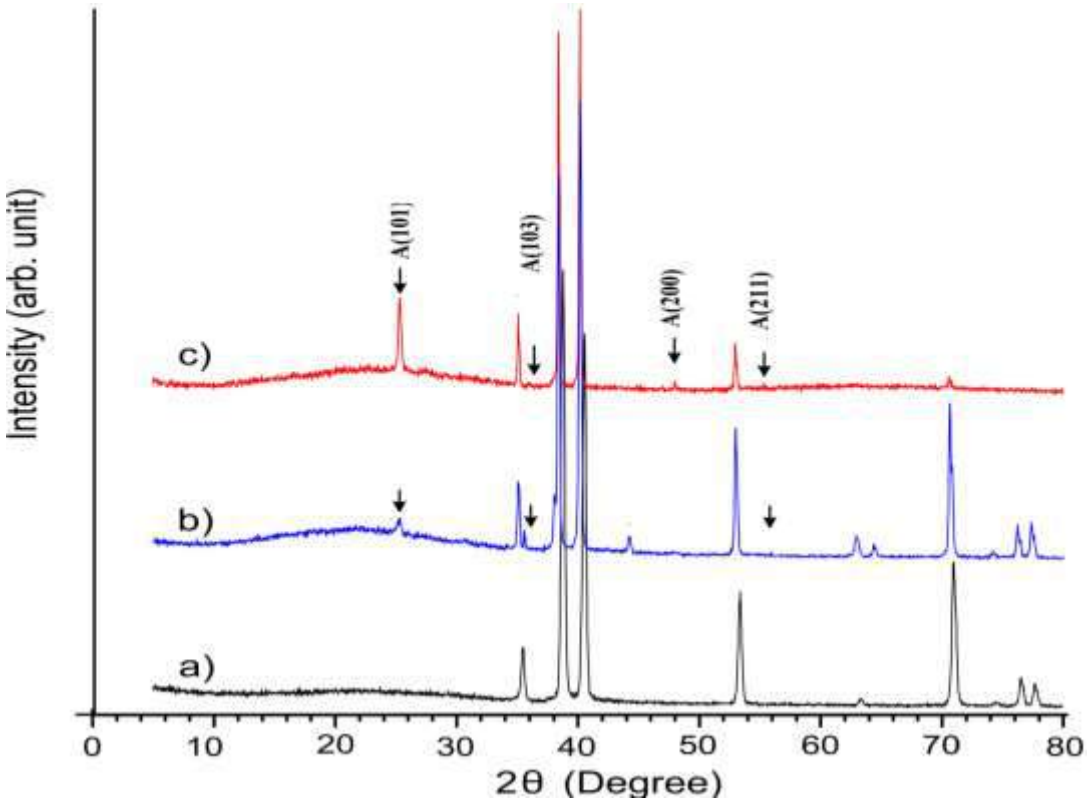


Рис.3

Ренгеновские дифрактограммы образца TiO_2. a) до отжига, b) после отжига при 300ºC c) после отжига при 500ºC.

Средний размер TiO_2 кристаллитов рассчитывали по ширине этого пика, используя известную формулу Шеррера

$$d = k\lambda/\beta \cos\theta,$$

где d - средний размер кристаллов (нм), k-безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ - длина волны рентгеновского излучения (0.154нм), β - ширина рефлекса на полувысоте (в радианах), θ - угол дифракции (брэгговский угол).

Размер кристаллитов анатаза по Шерреру при отжиге при 300°C составил 3-5нм, а при 500°C -9нм. Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными [13].

Таким образом, с ростом температуры отжига кристалличность пленки улучшается и размеры кристаллитов растут. Неотожженные образцы содержат в своей структуре достаточно большое количество связанной воды, значительная часть их структуры находится в аморфной фазе и обычно не проявляет сенсорных свойств. Возникновение пиков и рост их относительной интенсивности для отожженных образцов по сравнению с неотожженными связан с кристаллизацией аморфной фазы в процессе отжига.

Согласно [13] размеры кристаллитов с ростом температуры от 20ºC до 250°C растут медленно (от 2нм до 5нм), в области 300-500°C их рост ускоряется (рост от 6нм до 1 нм). При более высоких температурах наблюдается сильное ускорение роста (от 10нм до 25нм в интервале 500-650°C). Ускорение роста кристаллитов при температурах выше 300°C объясняется тем, что в этих условиях они начинают поглощать энергию, превышающую энергию активации процесса кристаллизации.

Известно, что элементарная ячейка анатаза относится к пространственной группе D_{4h}^{19} и состоит из двух примитивный ячеек, составленных из двух молекул TiO_2 [19]. Согласно теории групп, примененной к колебаниям молекул, анатаз имеет 6 мод колебаний решетки, активных в спектре рамановского рассеяния.

Пики этих мод расположены вблизи 144см$^{-1}$ (E_{g1}), 197 (E_{g2}), 396 (B_{g1}), 515 (A_{1g} и B_{1g} эти моды дают совместный пик, который при комнатной температуре не разделяется) и 641 (Eg_3) см$^{-1}$ [14-21]. Рутилу присущи 4 моды ($A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$), а брукиту- 36 мод ($9A_{1g}+9B_{1g}+9B_{2g}+9B_{3g}$). Здесь, обозначения A_{1g} и B_{1g} указывают невырожденные моды колебаний решётки, а E_g - дважды вырожденные моды.

На Рис. 4 показаны рамановские спектры, полученной нами пленки, измеренные после анодирования, а также после отжига при 300°C и 500°C. В Таблице показаны положения основных пиков, наблюдаемых до и после отжига образца, а также полная ширина пика на половине максимума (G, см$^{-1}$).

В качестве эталонных данных о положениях пиков основных мод мы приняли сведения для крупнозернистого порошка анатаза чистотой 99.9% [21], а для пика (E_g при 197см$^{-1}$) сведения из [15,16].

Из таблицы и из графиков видно, что на спектрах наблюдаются все без исключения перечисленные пики, относящиеся к анатазу. Пик E_g вблизи 195см$^{-1}$ очень слаб, на графике не заметен, однако его можно выявить из цифровых данных результатов измерений.

На неотоженном образце также проявляются пики анатаза, хотя РФА этого образца идентифицировал его в качестве рентгеноаморфного. Все пики E_{g1} сдвинуты в область высоких частот по сравнению с массивным образцом сравнения (E_{g1}=143см$^{-1}$). В исходном образце после анодирования (E_{g1}=147см$^{-1}$) сдвиг составляет 4см$^{-1}$. С ростом температуры отжига этот сдвиг заметно уменьшается: после отжига при 300°C (E_{g1}=146.83) см$^{-1}$) он составил 3.8см$^{-1}$, а после 500°C (E_{g1}=143.97см$^{-1}$) уменьшился до 1.93см$^{-1}$. Одновременно с этим, пики сужаются и их G уменьшается Известно, что величина рамановского сдвига зависит от размера кристаллитов, и с увеличением их размеров пики сдвигаются в область меньших частот [17,18]. Как было указано выше, кристаллиты в нашем образце после отжига при 300ºC имеют размеры 5нм, а при 500ºC -9нм. Соответственно частотные сдвиги следует отнести к относительно меньшим размерам кристаллитов в наших образцах по сравнению с объемными кристаллами TiO_2 и их постепенному росту с отжигом. Заметных пиков, соответствующих брукиту или рутилу, не обнаружено.

Наличие интенсивной моды $E_g(1)$ указывает на то, что нанокристаллам присуща упорядоченность во взаимном расположении атомов, т.е. большая степень дальнего порядка. G после отжига при 300ºC составила 27см$^{-1}$, а после отжига при 500ºC-17см$^{-1}$. Уменьшение G с ростом температуры отжига свидетельствует о росте степени дальнего порядка.

Таблица

Моды колебаний решетки и размеры кристаллитов.

Моды колебаний	$E_g(1)$		E_g	$B_{1g}(1)$	$B_{1g}(2)\&A_{1g}$	$E_g(3)$	
	ω_1 см$^{-1}$	G см$^{-1}$	ω_1 см$^{-1}$	ω_1	ω_1 см$^{-1}$	ω_1 см$^{-1}$	G см$^{-1}$
После анодирования	147.0	-	197	397.65	519	647	-
После отжига при 300˚C	146.83	27	192	403	516	638.66	54
После отжига при 500˚C	143.97	15	195	395	518.9 -	638.65	17
Образец сравнения	143 [21]	8.6	198 [15,16]	396 [21]	514 [21	637 [21	23.4

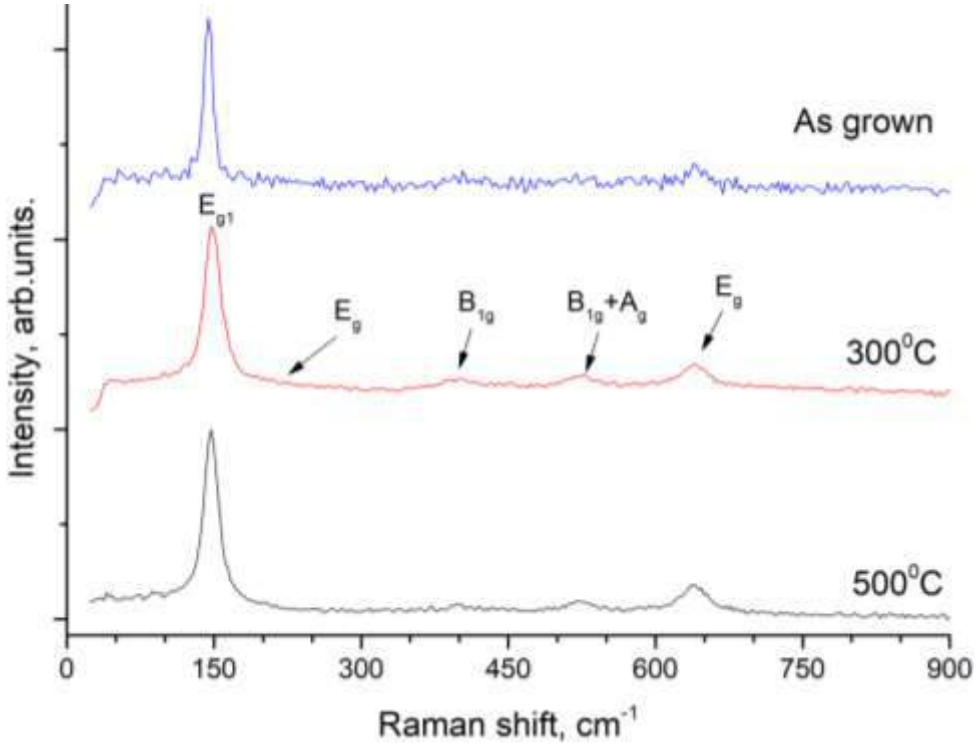


Рис.4

Рамановские спектры пленки, измеренные непосредственно после анодирования (as grown), а также после отжига при 300°C и 500°C.

Для моды $E_g(3)$ при 638см$^{-1}$ полная ширина на половине максимума составляет 54см$^{-1}$ после отжига при 300^{0}C. Уширение пиков и их относительная слабость при больших волновых числах свидетельствуют о ближнем порядке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения пленок TiO_2 методом анодного окисления поверхности пластин титана. Получены нанопористые пленки TiO_2 с диаметром пор 10-20нм. Анализ спектров рентгеновской дифрактометрии и комбинационного рассеяния позволил прийти к заключению, что пленка после анодного окисления частично аморфна. При отжиге на воздухе происходит процесс ее кристаллизации. После отжига при температуре выше 300ºC этот процесс ускоряется, а при 500ºC размеры кристаллитов достигают 10нм.

1. S.Mo, W.Ching. *Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite*, *Physical Review B*, **51** (1995) 13023-13032.
2. G.Cao, Y.Wang. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties &Applications, World Scientific, Singapore*, (2011) 193.
3. W.Maziarz, A.Kusior, A.Trenczek-Zajac. *Nanostructured TiO_2-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases, Beilstein J. Nanotechnol.*, **7** (2016) 1718-1726.
4. Meng-Yu Xie, Kang-Yang Su, Xin-Yuan Peng et al. *Hydrogen production by photocatalytic water-splitting on Pt-doped TiO_2-ZnO under visible light, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (2016) 1-7.
5. M.Diamanti, B.Del Curto, M.Pedeferri. *Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications, J. Appl. Biomater. Biomech.*, **9** (2011) 55-69.

6. U.Akgul. *Structural and dielectric properties of TiO_2 thin films grown at different sputtering powers, Eur. Phys. J. Plus.*, **134** (2019) 1-7.
7. W. B.Wang, A.Yanguas-Gil, Y.Yang et al. *Chemical vapor deposition of TiO_2 thin films from a new halogen-free precursor, Journal of Vacuum Science & Technology*, **A 32** (2014)1-4.
8. M.Wang, Q.Li, H.Yu, S.H.Hur et al. *Phase-controlled preparation of TiO_2 films and micro (nano) spheres by low-temperature chemical bath deposition, J. Alloys Compd.*, **578** (2013) 419-424.
9. A.S.Bakri, M.Z.Sahdan, F.Adriyanto et al. *Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties, AIP Conference Proceedings*, 1788 (2017) 030030-1-7.
10. A.Hosseinia, Ç.Içlibd, M.Özenbaùc et al. *Fabrication and characterization of spin-coated TiO_2 films, E-MRS Spring Meeting 2014 Symposium Y "Advanced materials and characterization techniques for solar cells II", Lille, France,* (2014) 191-197.
11. G.Ali, C.Chen, S.H.Yoo, J.M.Kum et al. *Fabrication of complete titania nanoporous structures via electrochemical anodization of Ti, Nanoscale Research Letters*, **6** (2011)1-10.
12. E.Choudhary, V.Szalai. *Two-Step Cycle for Producing Multiple Anodic Aluminum Oxide (AAO) Films with Increasing Long-Range Order, RSC Adv.*, **6** (2016) 67992-67996.
13. W.F.Zhang, Y.L.He, M.**S.**Zhang. *Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals, J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33** (2000) 912–916.
14. Ю.М.Шульга, Е.Н.Кабачков, Д.В.Матюшенко. *Термостимулированные превращения в брукитсодержащих нанопорошках TiO_2, полученных гидролизом $TiCl_4$, Журнал технической физики,* **81** (2011) 101-105.
15. T.Ohsaka, F.Izumi, Y.Fujiki. *Raman Spectrum of Anatase, TiO, Journal of Raman spectroscopy,* **7**(1978) 321-324.
16. U.U.Balachandran, N.G.Eror. *Raman Spectra of Titanium Dioxide, Journal of solid state chemistry, **42*** (1982) 276-282.
17. Y.Gao, X.Zhao, P.Yin. *Size-Dependent Raman Shifts for nanocrystals, Scientific Reports*, **6** (2016) 1-5.
18. A.Bassi, D.Cattaneo, V.Russo et.al. *Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry, Journal of Applied Physics,* **98**(2005) 1-6.
19. S.Mamedov, M.Takumi, N.Tomoko, N.Nabatova et al. *Characterization of nano-crystalline structureof TiO_2 for Dye-sensitized Solar Cells by Raman spectroscopy and spectroscopic ellipsometry, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1578** (2013)1-4.
20. D.Bersani, P.P.Lotticia, Xing-Zhao Ding. *Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO_2 nanocrystals, Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 73-75.
21. А.А.Гончаров, А.Н.Добровольский, Е.Г.Костин и др. *Оптические, структурные и фотокаталитические свойства наноразмерных пленок диоксида титана, осажденных в плазме магнетронного разряда, Журнал технической физики*, **84** (2014) 98-106.

ETLİLEN GLİKOL ƏSASLI FTOR TƏRKİBLİ ELEKTROLİTLƏRDƏ TİTANIN ANODDA OKSİDLƏŞDİRİLMƏSİ

Ş.O.EMİNOV, X.D.CƏLİLOVA, Samira H.ABDULLAYEVA, N.N.MUSAYEVA, C.TREVİSİ, Ə.Ə.RƏCƏBLİ, İ.S.HƏSƏNOV, C.A.QULİYEV, T.İ.İBRAHİMOV, G.H.MƏMMƏDOVA

Anodda oksidləşdırmə üsulu ilə titan lövhələrinin səthində nanoməsaməli TiO_2 təbəqələrinin alınması metodikası təsvir edilmişdir. Alınmış təbəqələrin rentgenfaza analizi, Raman spektroskopiyası, skanedici elektron (SEM) və atom qüvvə mikroskopiyası (AQM) üsulları ilə tədqiq edilməsi termik işlənmənin təbəqələrin quruluşuna və onlardakı kristallitlərin ölçülərinə təsirini müəyyən etməyə imkan vermişdir. AQM təsvirləri təbəqələrin səthinin yetərincə hamar olmasını, SEM təsvirlərinin isə nizamlanmış məsaməli quruluşa malik olaraq məsamələrin diametrlərinin 10÷20nm ölçüdə olmasını təsbit edir. Oksidləşmə prosesindən bilavasitə sonra təbəqələrin qismən amorf fazada olduğu, hava mühitində 300÷500°C temperaturlarda termiki işlənmədən sonra isə anatazın polikristallik quruluşa çevrilməsi müəyyən edilmişdir.

300°C-də termiki işlənmə nəticəsində təbəqədə kristallitlərin ölçülərinin 5÷6nm , 500°C-də isə 10nm qədər böyüdüyü müəyyən edilmişdir .

ANODIC OXIDATION OF TITAN IN ETHYLENE GLICOL BASED FLUORIDE ADDED ELECTROLITES

Sh.O.EMINOV, Kh.D.JALILOVA, Samira H.ABDULLAYEVA, N.N.MUSAYEVA, G.TREVISI, A.A.RAJABLI, I.S.HASANOV, J.A.GULIYEV, T.I.IBRAHIMOV, G.H.MAMEDOVA

The method of fabrication of TiO_2 nanoporous layers on the surface of titanium substrate by anodization technique has been described. The effect of thermal processing on both the structure of layers and the size of crystallites in them has been investigated by XRD, Raman spectroscopy, the both SEM and AFM. AFM images indicate that the surface of the layers has been sufficiently brittle, while SEM images demonstrated the nanoporous structure with the pore diameter of 10÷20nm. After oxidation, the layers have been partially in the amorphous phase, whereas after the annealing in air at 300÷500°C temperatures they have obtained a polycrystalline structure. After annealing at 300°C, the size of TiO_2 crystallites has been 5÷6nm, and after annealing at 500°C, they have increased and reached 10nm.

.

УДК 525.45; 544.08; 537.9

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ И ПОРОГОВОЕ НАПРЯЖЕНИЕ ЭФФЕКТА ФРЕДЕРИКСА СМЕКТИЧЕСКОГО А ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

Т.Д.ИБРАГИМОВ, А.Р.ИМАМАЛИЕВ, Г.Ф.ГАНИЗАДЕ

Институт Физики НАН Азербайджана
AZ1143, Баку, пр. Г.Джавида,13I
tdibragimov@mail.ru

Получена: 21.06.2019
Принята к печати: 01.09.2019

РЕФЕРАТ

Исследуется влияние фуллеренов C_{60} на пороговое напряжение, диэлектрические и проводящие свойства смектического А жидкого кристалла 4-нитрофенил 4'-децилоксибензойной кислоты. Показано, что добавка фуллеренов приводит к увеличению поперечной составляющей реальной части диэлектрической проницаемости при уменьшении ее продольной составляющей. При этом максимум диэлектрического поглощения смещается в высокочастотную область. Присутствие фуллеренов увеличивает проводимость на низких частотах, оставляя неизменной на высоких частотах. Зарождение новых дефектов (центров), способствующих росту гомеотропных областей, понижает пороговое напряжение эффекта Фредерикса. Основные экспериментальные результаты объясняются на основе теории Майера-Мейера для анизотропных жидкостей, а также участием фуллеренов в ионной проводимости жидкого кристалла.

Ключевые слова: жидкий кристалл, фуллерен, диэлектрическая проницаемость, электрическая проводимость, частота, пороговое напряжение

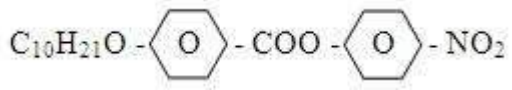
ВВЕДЕНИЕ

Добавление наночастиц в жидкие кристаллы (ЖК) может привести к существенным изменениям их свойств, так как они распределяются между молекулами ЖК при низкой концентрации. Фуллерены имеют сферическую форму и определенный размер около 1нм. В настоящее время существует небольшое количество работ, посвященных жидкокристаллическим коллоидам на основе чистых фуллеренов. В частности, в работе [1] исследовано влияние напряжения смещения на жидкокристаллический коллоид на основе чистых фуллеренов. Результаты влияния лазерного излучения на электрооптические свойства подобных коллоидов представлены в работе [2]. Изменения диэлектрических параметров нематического ЖК исследованы в работе [3].

Целью настоящей работы является изучение влияние фуллеренов C_{60} на диэлектрические и проводящие свойства, а также пороговое напряжение смектического А жидкого кристалла 4-нитрофенил 4'-децилоксибензойной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве смектика А использован жидкий кристалл 4-нитрофенил 4'-децилоксибензойной кислоты со структурной формулой



Частицы фуллеренов C_{60} (фирма Shandong, Китай) смешивались с жидким кристаллом при температуре 80^0C (изотропная фаза) в

весовом процентном соотношении 0,5%. Взвешивание производилось на аналитических весах марки ADAM PW 24 фирмы Adam Equipment (Англия) с точностью 0,1мг. Затем перемешивались с помощью ультразвукового диспергатора марки Ultrasonic Cleaner NATO CD-4800 (Китай) в течение 1 часа.

Все измерения проводились в электрооптической ячейке, представляющей собой два проводящих стекла с покрытием из окиси индия или свинца. Толщина ячеек составляла 18мкм и фиксировалась тефлоновой прокладкой. Для получения планарной ориентации молекул ЖК использовалась натертая в одном направлении полиамидная пленка, нанесенная на проводящую поверхность подложки. Гомеотропная ориентация молекул была достигнута механическим способом, т.е. сдвигом одной подложки относительно другой при частоте 50Гц в течение нескольких минут в заполненной жидким кристаллом или коллоидом ячейке. Чистый ЖК и коллоид заполнялся в ячейку капиллярным методом в изотропной фазе.

Измерения диэлектрических и проводящих параметров проводились на приборе 1920 Precision LCR meter (США) в частотном диапазоне от 20Гц до 1МГц. При этом напряжение, подаваемое на ячейку с обеими ориентациями молекул ЖК, составляла 1В. Ячейка с наполнителем помещалась в сконструированную печку с терморегулятором марки GL-100 (Китай). Питание печки осуществлялся источником постоянного напряжения ТЕС-9. Температура ячейки измерялась медь-константановой термопарой с точностью $0{,}1^0$ С.

Установка для измерений электрооптических параметров была собрана на основе поляризационного микроскопа модели 720 фирмы Carl Zeiss (Германия). Источниками электрического напряжения служили генератор синусоидального напряжения Г3-109 и генератор электрических импульсов специальных форм Г6-15. Электрическое напряжение прикладывалось к ячейке с помощью прижимных серебряных или медных контактов. Изменение интенсивности света, прошедшего через ячейку, фиксировалось фотодиодом СФ-3, сигналы которого поступали на цифровой запоминающий осциллограф модели 6022BE фирмы Hantek (Гонг-Конг), показания которого выводились на персональный компьютер. Пороговое напряжение электрооптического эффекта определялось по зависимости интенсивности прошедшего света от напряжения, подавая на ячейку медленно меняющееся пилообразное напряжение. Кроме того, пороговое напряжение контролировалось посредством изменения текстуры под поляризационным микроскопом. Измерение порогового напряжения проводилось при температуре 58^0 С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно [4] частицы не нарушают поля директора жидкого кристалла, если параметр сцепления $\zeta=WR/K_{ij}$ намного меньше 1, где W - энергия сцепления молекул жидкого кристалла с поверхностью частиц, которая имеет порядок величины $10^{-4}\div10^{-6}$Дж/м^2; K_{ij} - компоненты тензора упругости ЖК, имеющие порядок 10^{-12}Н; 2R - размеры частиц, которые для фуллеренов составляет около 10^{-9}м. Элементарные расчеты показывают, что параметр сцепления находится в пределах $10^{-1}\div10^{-3}$, что намного меньше единицы. Таким образом, частицы не нарушают поля директора, тем более при такой концентрации.

Наблюдения под поляризационным микроскопом показали, что точка просветления уменьшается от 76,8°С до 75,2°С. Сферические частицы фуллеренов внедряются между молекулами жидкого кристалла, уменьшая взаимодействие между ними. При этом происходит разупорядочение направления молекул и, соответственно, уменьшение параметра порядка S. В результате происходит понижение температуры $T_к$ перехода из изотропной в смектическую фазу согласно соотношению [5]

$$T_к=(1-f_o)T_ч, \qquad (3)$$

где f_o - объемная концентрация частиц, $T_ч$ - температура просветления чистого жидкого кристалла.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости как чистого ЖК, так и соответствующе-

го коллоида при гомеотропной конфигурации и температуре 58°C представлены на Рис.1. Как видно, значение ε' для коллоида меньше, чем для чистого ЖК на всех частотах. Эти значения незначительно изменяются до 10^5Гц, затем они резко уменьшаются. Значение ε' равно 17,71 для чистого ЖК, тогда как оно соответствует 16,42 для коллоида при 10кГц. Наличие фуллеренов уменьшает значение ε''. В этом случае максимум диэлектрического поглощения смещается в высокочастотную область от 400кГц до 500кГц.

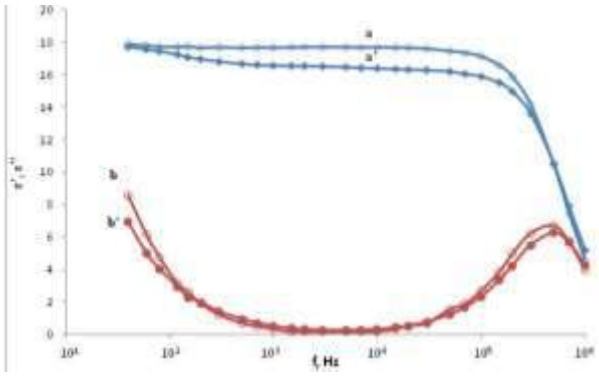


Рис.1

Частотная зависимость реальной ε' и мнимой ε'' компонент диэлектрической проницаемости при гомеотропной конфигурации (температура 58°C):
(a) ε' чистого ЖК, (a ') ε' коллоида,
(b) ε'' чистого ЖК, (b') ε'' коллоида.

Известно, что время релаксации молекул жидкого кристалла, которое характеризуется переворотом молекул с одного на противоположное направление, определяется следующим образом

$$\tau = \frac{1}{2\pi f},$$

где f - частота приложенного электрического поля.

Добавка фуллеренов уменьшает время релаксации с $4{,}0\cdot10^{-7}$ с до $3{,}2\cdot10^{-7}$ с при 58°C. Очевидно, это связано с уменьшением взаимодействия между молекулами смектического ЖК.

Частотные зависимости действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости чистого ЖК и коллоида при планарной конфигурации и температуре 58°C представлены на Рис.2. Как видно, значение ε' для коллоида больше, чем для чистого ЖК при всех частотах. Реальная часть диэлектрической проницаемости остается почти неизменным для коллоида и чистого ЖК на средних частотах. В этом случае ее значение равно 7,39 для чистого ЖК, в то время как оно соответствует 7,93 для коллоида при 10кГц. Значение ε' резко уменьшается после 10^5Гц.

Следует отметить, что диэлектрическая анизотропия чистого ЖК равна 10,32 при средних частотах, тогда как для коллоида эта величина составляет 8,49. Другими словами, добавка частиц уменьшает диэлектрическую анизотропию.

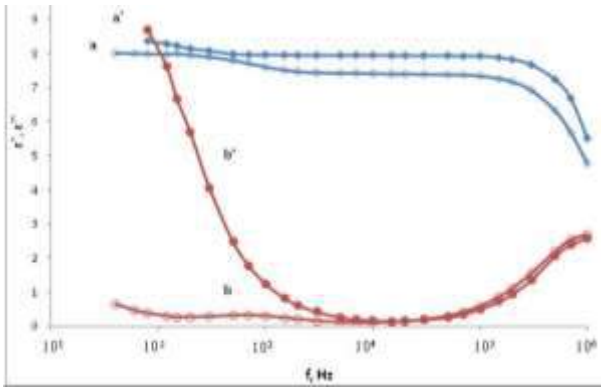


Рис.2

Частотная зависимость действительной ε' и мнимой ε'' компонент диэлектрической проницаемости при планарной конфигурации (температура 58°C):
(a) ε' чистого ЖК, (a') ε' коллоида,
(b) ε'' чистого ЖК, (b') ε'' коллоида.

Экспериментальные факты могут быть объяснены теорией Майера-Мейера для анизотропных жидкостей, согласно которой выражения для компонент диэлектрической проницаемости определяются следующим образом [6]

$$\varepsilon'_{//} = 1 + \frac{NHF}{\varepsilon_0}\left\{\gamma_{av} + \frac{2}{3}S\Delta\gamma + F\frac{{p_e}^2}{3k_BT}\left[1 - \frac{1}{2}\left(1 - 3\cos^2\beta\right)S\right]\right\}$$

$$\varepsilon'_{\perp} = 1 + \frac{NHF}{\varepsilon_0}\left\{\gamma_{av} - \frac{1}{3}S\Delta\gamma + F\frac{{p_e}^2}{3k_BT}\left[1 + \left(1 - 3\cos^2\beta\right)S\right]\right\}$$

Диэлектрическая анизотропия представляет собой разность этих величин

$$\Delta\varepsilon' = \frac{NHF}{\varepsilon_0}\left[\Delta\gamma - F\frac{p_e^{\,2}}{2k_BT}\left(1-3\cos^2\beta\right)\right]S$$

где $\gamma_{av}=(\gamma_{II}+2\gamma_{\perp})/3$ - скалярная величина поляризуемости молекул ЖК; $\Delta\gamma=\gamma_{II}-\gamma_{\perp}$ - анизотропия поляризуемости; N - концентрация молекул ЖК; S - параметр порядка; β - угол между точечным молекулярным диполем p_e и осью максимальной поляризуемости; H - безразмерная величина, характеризующая форму лоренцовской полости; F - поле реакции, которое изменяет результирующее поле в лоренцовской полости; ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума; k_B - постоянная Больцмана; T- абсолютная температура.

Поскольку концентрация коллоида очень мала, количество внедренных частиц на единицу объема также мало. То есть количество молекул ЖК на единицу объема N незначительно уменьшается. Другое дело, параметр порядка S, который определяется следующим образом [7]

$$S = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle$$

где усреднение производится по всем молекулам.

Внедренные частицы увеличивают мгновенный угол θ между отдельными молекулами и их преимущественным направлением. В связи с этим параметр порядка значительно уменьшается. Второе слагаемое в фигурных скобках выражений для составляющих диэлектрической проницаемости, содержащих параметр порядка, имеет разный знак. Оно имеет положительный знак для продольной компоненты, поэтому эта компонента уменьшается при добавлении частиц, а поперечная компонента увеличивается из-за отрицательного знака указанного члена. Кроме того, диэлектрическая анизотропия прямо пропорциональна параметру порядка. Следовательно, она также уменьшается. Все это согласуется с нашими экспериментальными данными.

Частотные зависимости удельной проводимости чистого ЖК и коллоида приведены на Рис.3.

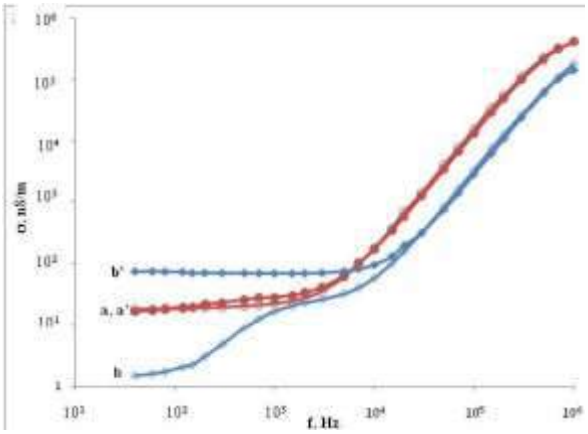


Рис.3

Частотная зависимость компонент удельной проводимости при температуре 58°C:
(a) σ_{II} чистого ЖК, (a') σ_{II} коллоида,
(b) $\sigma_{\perp}$ чистого ЖК, (b') $\sigma_{\perp}$ коллоида.

Как видно, продольная составляющая удельной проводимости практически не изменяется при добавлении фуллеренов. Она равна $1{,}67\cdot10^{-8}$См/м при 40Гц и немного увеличивается до частоты 5кГц, затем резко возрастает, достигая $4{,}19\cdot10^{-3}$См/м на частоте 1МГц. Поперечная составляющая удельной проводимости больше для коллоида, чем для чистого ЖК на низких частотах вплоть до 20кГц, затем их значения уравниваются. В частности, поперечная составляющая удельной проводимости коллоида равна $7{,}55\cdot10^{-8}$См/м, а ее значение для чистого жидкого кристалла соответствует $1{,}46\cdot10^{-9}$См/м. Они имеют одинаковое значение при высоких частотах и достигают $1{,}44\cdot10^{-9}$См/м на 1МГц. Очевидно, что увеличение поперечной составляющей проводимости связано с вовлечением частиц фуллерена в процесс проводимости, поскольку им легче перемещаться между смектическими слоями, имеющими размеры около 2нм. Это сказывается на соотношении составляющих проводимости: поперечная компонента оказывается больше, чем продольная на низких частотах. Отметим также, что фуллерены не могут перемещаться в такт с ионами из-за задержки во времени на высоких частотах, поэтому они не влияют на проводимость на этих частотах.

Омическая проводимость на переменном токе может быть представлена в виде

$$\sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''.$$

Очевидно, что изменение проводимости коррелируется с изменением мнимой части диэлектрической проницаемости и частоты. Поэтому удельная проводимость увеличивается при увеличении указанных параметров. В связи с различием частотных диапазонов дисперсии ε'_{II} и $\varepsilon'_{\perp}$, максимумы ε''_{II} и $\varepsilon''_{\perp}$ наблюдаются на разных частотах и, соответственно, σ_{II} и $\sigma_{\perp}$ начинают увеличиваться на тех же частотах. Добавка фуллеренов сдвигает дисперсию диэлектрической проницаемости в высокочастотную область. При этом, такой же сдвиг происходит с дисперсией удельной проводимости.

Пороговое напряжение планарно-гомеотропного перехода уменьшается от 35 до 28В при добавке фуллеренов. Согласно [7] оно определяется следующим образом

$$U = \sqrt{\frac{Wd}{2\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon| \cdot l}},$$

здесь ℓ - длина молекулы, W - сумма упругой энергии и энергии, связанной с образованием дефектов; $\Delta\varepsilon$ - анизотропия диэлектрической проницаемости, d - толщина слоя.

Существенное снижение порогового напряжения не может быть связано с уменьшением диэлектрической анизотропии. По-видимому, это связано с появлением новых дефектов, с которых начинается рост гомеотропных областей. Таким образом, величина W уменьшается, что отражается на значении порогового напряжения.

Таким образом, добавка фуллеренов приводит к увеличению поперечной составляющей реальной части диэлектрической проницаемости при уменьшении ее продольной составляющей. В этом случае имеет место сдвиг максимума диэлектрического поглощения в высокочастотную область. Электропроводность увеличивается на низких частотах и остается неизменной на высоких частотах. Пороговое напряжение планарно-гомеотропного перехода уменьшается от 35В до 28В.

1. S.E.San, M.Okutan, O.K.Aoysal, Y.Yerli. Carbon nanoparticles in nematic liquid crys tals, Chin. Phys. Lett., **25** (2008) 212-215.
2. S.E.San, O.Koysal, M.Okutan. Laser-induced dielectric anisotropy of a hybrid liquid crystal composite made up of methyl red and fullerene C60, Journal of Non-Crystalline Solids, **351** (2009) 2798-2801.
3. M.Okutan, S.E.San, E.Basaran, F.Yakup hanoglu. Determination of phase transi tion from nematic to isotropic state in carbon nano-balls' doped nematic liquid crystals by electrical conductivity-dielectric measurements**,** Physics Letters A, 339 (2005) 461-465.
4. Liquid Crystals beyond Displays. Chemistry, Physics, and Applications / Edited by Li Q. New Jersey, Hoboken: John Wiley and Sons, Inc., (2012) 573.
5. M.V.Gorkunov, M.A.Osipov. Mean field theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles, Soft Matter.,**7** (2011) 4348–4356.
6. L.Blinov. Structure and properties of liquid crystal, New York: Springer, (2011) 439.
7. L.M.Blinov, V.G.Chiginov. Electrooptic ef fects in liquid crystal materials, Springer Verlag, (1994) 488.

SMEKTİK A MAYE KRISTALIN DİELEKTRİK RELAKSASİYASI VƏ FREDERİKS EFFEKTİNİN ASTANA GƏRGİNLİYİNƏ TƏSİRİ

T.C.İBRAHİMOV, A.R.İMAMALİYEV, G.F. GƏNİZADƏ

C_{60} fullerenlərinin smektik A maye kristalın (4'-nitrofenil 4'-desiloksibenzoik turşusu) astana gərginliyinə, dielektrik və keçiricilik xassələrinə təsiri tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, fullerenlərin əlavə edilməsi dielektrik nüfuzluğunun real hissəsinin eninə komponentini artırır, uzununa komponentini isə azaldır. Bu halda, dielektrik udulmasını maksimumu yüksək

tezliklə tərəfə sürüşür. Fullerenlərin olması maye kristalın elektrik keçiriciliynii aşağı tezliklərdə artırır, yüksək tezliklərdə isə, demək olar ki, dəyişmir. Homeotrop ərazilərin böyüməyə başladığı yeni defektlərin (mərkəzlərin) yaranması nəticəsində Frederiks keçidinin astana gərginliyi azalır. Eksperimental nəticələr anisotropik mayelər üçün Mayer-Meyer nəzəriyyəsinin əsasında, həmçinin maye kristalının ion keçiriciliyində fullerenlərin iştirakı ilə izah olunur.

INFLUENCE OF FULLERENES C_{60} ON DIELECTRIC RELAXATION AND THE THRESHOLD VOLTAGE OF FREEDERICKSZ EFFECT OF SMECTIC A LIQUID CRYSTAL

T.D.IBRAGIMOV, A.R.IMAMALIYEV, G.F.GANIZADE

Influence of fullerenes C_{60} on the threshold voltage, dielectric and conductivity properties of smectic A liquid crystal 4-nitrophenyl-4'-decyloxybenzoic acid has been investigated. It has been shown that the addition of fullerenes led to an increase in the transverse component of the real part of dielectric permittivity at decreasing of the longitudinal component. At this case, a maximum of dielectric absorption shifted to the high-frequency region. A presence of fullerenes increased conductivity at low frequencies and reserved it at high ones. An origin of new defects (centers) facilitating the growth of homeotropic areas reduced the threshold of Freedericksz effect. The basic experimental results have been explained on the base of the Maier-Meier theory for anisotropic liquids and also participation of fullerenes in ionic conductivity of liquid crystal.

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ SnTe С ИЗБЫТКОМ ТЕЛЛУРА

Г.З.БАГИЕВА, Г.Д.АБДИНОВА, Н.Б.МУСТАФАЕВ, Т.Д.АЛИЕВА, Д.Ш.АБДИНОВ

Институт физики НАН Азербайджана,
AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 131
bagieva-gjulandam@mail.ru

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.20

Ключевые слова: монокристалл, вакансия, валентная зона, избыточные атомы, дефекты.

РЕФЕРАТ

Исследовано влияние избыточных атомов теллура (до 0,5 ат.%) на электропроводность σ и коэффициент термоэдс α монокристаллов SnTe в интервале температур ~77-300К. Показано, что избыточные атомы Te, создавая акцепторные центры, приводят к росту концентрации дырок и уменьшению их подвижности. Концентрационная и температурная зависимости σ и α могут быть объяснены моделью двух валентных зон, разделенных энергетическим зазором.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид олова кристаллизуется со значительным отклонением от стехиометрии, что обуславливает наличие электрически активных вакансий в подрешетках олова и теллура с концентрацией до ~10^{20}см$^{-3}$ [1-3]. Поэтому введением избыточных атомов теллура или олова можно варьировать концентрацией вакансий и носителей тока и, следовательно, электрическими параметрами этих кристаллов.

Теллуриды IV группы, в том числе SnTe и твердые растворы на его основе, являются эффективными материалами для электронных преобразователей, и в них наблюдается ряд интересных явлений [4-7]. Однако, влияние концентрации избыточных атомов теллура, а также электрически активных вакансий на электрические свойства кристаллов этих материалов почти не исследовано.

Поэтому с целью получения информации о механизме действия избыточных атомов теллура и концентрации структурных вакансий на электрические свойства кристаллов SnTe в данной работе выращивались монокристаллы SnTe с избытком теллура до 0,5ат.% и исследовались их электропроводность σ и коэффициент термоэдс α.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез SnTe проводили прямым сплавлением исходных компонентов (олово марки ОСЧ-000 и теллур марки Т- сЧ, предварительно очищенный от примесей методом зонной плавки), взятых в стехиометрическом соотношении в вакуумированных до ~10^{-2}Па кварцевых ампулах при температуре ~1135К в течение 6ч. Внутренняя поверхность ампул предварительно графитизировалась. В процессе синтеза применялось постоянное перемешивание расплава. Избыточные атомы теллура в количестве 0; 0,005; 0,01: 0,05; 0,1; 0,5ат.% вводились при синтезе. Монокристаллы SnTe с избытком теллура были выращены методом Бриджмена [8]. Из монокристаллических слитков для исследования вырезались образцы. Удаление нарушенного слоя, образующегося на поверхности образцов при резке, осуществлялось электрохимическим травлением. Отжиг образцов проводился в среде спектрально чистого аргона при температуре ~ 773К в течение 120ч. Дифрактограмма кристаллов, полученная на дифрактометре XRD Bruker ADVANCE, подтверждает однофазность и высокий уровень кристалличности образца. Уточненный

нами параметр элементарной ячейки SnTe составляет 6,318(1)Å.

Электрические параметры измеряли при постоянном токе зондовым методом вдоль слитка в интервале температур ~ 77÷300К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости электропроводности σ и коэффициента термоэдс α показаны на Рис.1. Видно, что зависимость σ от температуры образцов носит металлический характер.

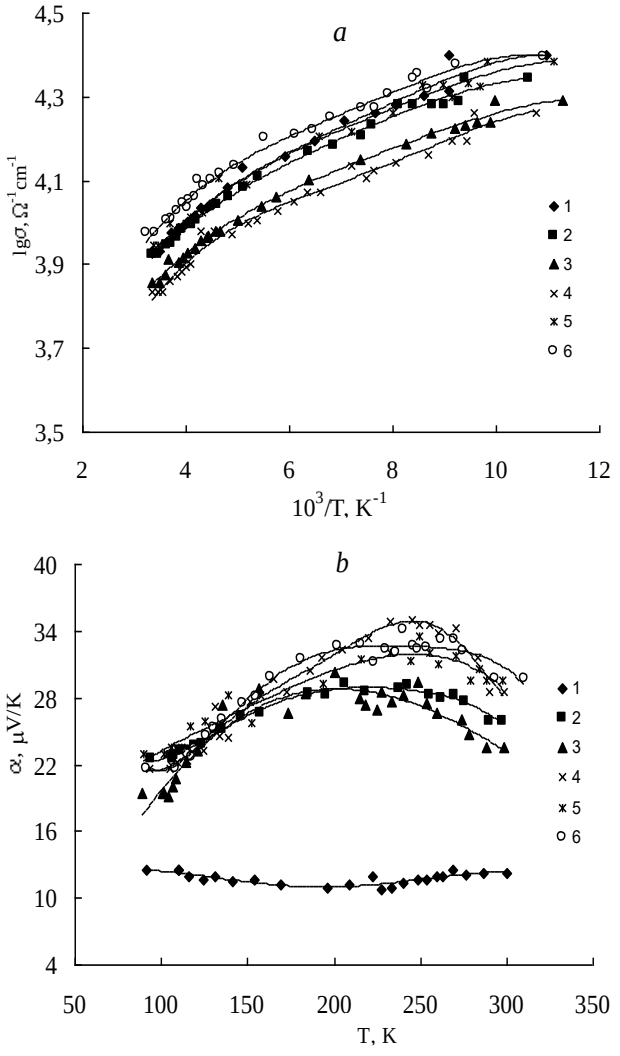


Рис.1

Температурные зависимости: *a*-электроповодности, *b*-коэффициента термоэдс. Концентрация избыточного теллура, ат.%: 1-0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5.

Температурная зависимость коэффициента термоэдс образца SnTe, полученного их стехиомерического состава, имеет минимум в области ~200К, что хорошо согласуется с данными работ [2,9].

Значение σ образцов при 77 и 300К с ростом концентрации избыточного теллура вначале уменьшается, достигает минимума при ~ 0,05ат.% Te, а затем растет (Таблица). Значение α при этом с ростом концентрации избыточного теллура растет.

Таблица

Электропроводность σ ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$) и коэффициент термоэдс α (μV/K) образцов монокристаллов SnTe с избытком теллура

Содержание избыточного теллура, ат.%	при ~ 77 К		при ~ 300 К	
	σ	α	σ	α
0	25078,4	12,5	8537,3	12,3
0,005	22055,1	22,5	8381,0	25,9
0,01	19501,1	19,4	7184,6	23,6
0,05	18285,7	21,7	6808,5	28,6
0,1	24213,1	23,0	8804,8	29,6
0,5	24958	21,7	9478,1	29,7

Для теллуридов четвертой группы, в том числе для SnTe, характерна аномальная концентрационная зависимость коэффициента термоэдс [2,9,10]. Для объяснения этой особенности в SnTe была предложена модель двух валентных зон, разделенных энергетическим зазором при наличии межзонного рассеяния [9,10]. В образцах, приготовленных методом горячей прессовки с последующим гомогенизирующим отжигом, показано, что [9] коэффициент термоэдс при концентрациях дырок меньше $2\cdot10^{20}см^{-3}$ падает с ростом концентрации. При концентрации равной $2\cdot10^{20}см^{-3}$ коэффициент термоэдс растет с повышением концентрации дырок. В образцах SnTe с концентрацией дырок $3,4\cdot10^{19}см^{-3}$ и $1,6\cdot10^{21}см^{-3}$ коэффициент термоэдс с ростом температуры монотонно растет. В случае образца с концентрацией дырок $2,2\cdot10^{20}см^{-3}$ кривая α(T) имеет ярко выраженный минимум.

Эти результаты и данные, представленные на Рис.1 и в Таблице, свидетельствуют о

том, что стехиометрические монокристалличе-ские образцы, исследованные нами, относятся к образцам с концентрацией дырок меньше, чем $2 \cdot 10^{20}$см$^{-3}$. По значению коэффициента термоэдс и по $\alpha(T)$ концентрация дырок, в полученных нами образцах SnTe без избытка теллура, составляет ~$1{,}5 \cdot 10^{20}$см$^{-3}$.

Подобно PbTe, в SnTe каждый избыточный атом олова дает один свободный электрон в зоне проводимости, а один избыточный атом теллура дает одну дырку в валентной зоне. Диаграмма состояния SnTe в области, близкой к стехиометрии, изучена в работе [11,12], где показано, что в системе имеется область гомогенности, лежащая в стороне теллура и имеющая протяженность от 50,1 до 50,9ат.%. Эти факты дают основания выдвинуть следующий механизм действия избыточных атомов теллура на электропроводность и коэффициент термоэдс кристаллов SnTe.

Стехиометрический состав SnTe кристаллизуется с избытком теллура, т.е. содержит до одного процента избыточных атомов теллура. Поэтому вклад дырок, созданных нововведенными избыточными атомами теллура, при малых концентрациях (до 0,05ат.%) в общей концентрации носителей тока и в проводимости мал. Однако, эти атомы теллура, создавая дополнительные дефекты рассеивающие носители тока, приводят к уменьшению проводимости. При концентрациях выше 0,05ат.%, вклад новосозданных дырок в общей концентрации носителей тока, становится ощутимым, что приводит к росту электропроводности образцов. Концентрация дырок в образцах с 0,05ат.% избыточных атомов теллура достигает ~$2 \cdot 10^{20}$см$^{-3}$. Поэтому, согласно [9,10], в образцах с избытком теллура с ростом концентрации избыточного теллура коэффициент термоэдс растет.

Можно было предположить, что часть избыточных атомов теллура, введенных в процессе синтеза, при кристаллизации располагаются в вакансиях подрешетки олова и создают антиструктурные дефекты. Кроме того, избыточные атомы теллура, располагаясь в структуре, могли бы создать новые вакансии в подрешетке олова. Однако, в первом случае, как и в случае PbTe или $Pb_{1-x}Mn_xTe$ [5,13], должна была наблюдаться перемена знака α от положительного на отрицательный, а во втором случае - рост концентрации дырок и электропроводности, который в экспериментах не наблюдался.

Температурные зависимости α образцов с избытком теллура существенно отличаются от таковых для стехиометрического образца. Для стехиометрического образца кривая $\alpha(T)$ имеет минимум при 200К. Для образцов с избытком теллура α с ростом температуры до ~200-250К растет, а затем уменьшается.

В [9,10] для объяснения особенностей электрических свойств кристаллов SnTe была предложена модель двух валентных зон, разделенных энергетическим зазором. Согласно этой модели, валентные зоны SnTe при ~100К разделены энергетическим зазором. Энергетический зазор между краями легких и тяжелых дырок при 100К равен ~0,03эВ. Легкие дырки имеют эффективную массу $0{,}4m_0$, подвижность ~3500см^2/В·с, а тяжелые дырки - эффективную массу $3m_0$ и подвижность ~50см^2/В·с. С ростом температуры зазор между двумя максимумами валентных зон уменьшается, что обусловлено смещением края зоны легких дырок с температурой. В связи с этим, с ростом температуры вклад тяжелых дырок в проводимость и в термоэдс растет. Для стехиометрического образца до температуры, соответствующей минимуму на зависимости $\alpha(T)$, основную роль в σ и α играют легкие дырки. Начиная с этой температуры вклад тяжелых дырок в σ и α постепенно превалирует, в результате чего α с температурой растет, а зависимость σ от температуры усиливается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены монокристаллы SnTe с избытком теллура до 0,5ат.%. На полученных кристаллах исследованы электропроводность σ и коэффициент термоэдс α в интервале температур ~77-300К. Выяснено, что избыточные атомы теллура, создавая акцепторные центры, приводят к росту концентрации дырок и

уменьшению подвижности носителей тока. Наблюдаемые особенности зависимостей σ и α кристаллов от температуры и концентрации избыточных атомов теллура удовлетворительно объясняются моделью двух валентных зон, разделенных энергетическим зазором.

1. А.С.Охотин, А.А.Ефимов, В.С.Охотин, А.С.Пушкарский. *Термоэлектрические генераторы, М., Атом издат.*(1976) 320.
2. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства кристаллов SnTe, Неорган. матер.,* **53** (2017) 351-353.
3. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Электрические свойства монокристаллов SnTe с избытком олова, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXXVIII** №5 (2018) 105-109.
4. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении и халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS, М., Наука,* (1968) 384.
5. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с избытком теллура, ФТП,* **48** (2014) 149-151.
6. Н.Б.Мустафаев, Г.З.Багиева, Г.А.Ахмедова, З.Ф.Агаев, Д.Ш.Абдинов. Неоднородность электрических *свойств монокристаллов PbTe в направлении роста, ФТП,* **43** (2009) 149-151.
7. А.В.Дмитрев. *Термоэлектрические характеристики сильнолегированного теллурида свинца p-типа при разной глубине зоны тяжелых дырок, ФТП,* 5**3** (2019) 441-449.
8. З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов. *Выращивание и электрические свойства кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, Неорган. материалы,* **39** (2003) 543-545.
9. В.И.Кайданов, И.А.Черник, Б.А.Ефимова. *Исследование зонной структуры и механизма рассеяния носителей тока в теллуриде олова, ФТП,* **1** (1967) 869-879.
10. R.F.Brebrick, A.J.Strauss. *Anomalous Thermoelectric Power as Evidence for Two-Valence Bands in SnTe, Phys. Rev.*, **131** (1963) 104-110.
11. Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Байкина, Л.В.Порецкая, Е.В.Скуднова, Л.Е.Шелимова. *Полупроводниковые соединения, их получения и свойства, М., Наука,* (1967) 196.
12. Л.Е.Шелимова, Н.Х.Абрикосов. *Система SnTe в области соединения SnTe, ЖНХ,* **8** (1964)1879-1882.
13. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, ФТП,* **47** (2013) 289-292.

TELLUR ARTIQLIQLI SnTe MONOKRİSTALLARININ ELEKTRİK XASSƏLƏRİ

G.Z.BAĞIYEVA, G.C.ABDİNOVA, N.B.MUSTAFAYEV, T.C.ƏLİYEVA, C.Ş.ABDİNOV

Tellur atomları artıqlıqlı (0,5at.%-ə qədər) SnTe monokristallarında elektrikkeçiriciliyi σ və termehq əmsalı α ~77÷300K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, artıq tellur atomları akseptor mərkəzləri yaradaraq deşiklərin konsentrasiyasının artmasına yürüklüyünün isə azalmasına səbəb olur. Elektrikkeçirmə və termoehq-si əmsalının artıq tellur atomlarının konsentrasiyasından və temperaturdan asılılığı iki valent zonalı model ilə izah olunur.

ELECTRICAL PROPERTIES OF SnTe SINGLE CRYSTALS WITH EXCESS TELLURIUM

G.Z.BAGIYEVA, G.D.ABDINOVA, N.B.MUSTAFAYEV, T.C.ALIYEVA, D.Sh.ABDINOV

The effect of excess tellurium atoms (up to 0.5at.%) on electrical conductivity σ and thermoelectric coefficient α of SnTe single crystals in the temperature range of ~77-300K has been investigated. It has been shown that excess Te atoms, creating acceptor centers, has lead to an increase in the hole concentration and a decrease in their mobility. The concentration and temperature dependences of σ and α could be explained by the model of two valence bands separated by an energy gap.

УДК 54.546.6-548.7

$TlGaTe_2$ KRİSTALININ KEÇİRİCİLİYİN VƏ DİELEKTRİK NÜFUZLUĞUNUN TEMPERATUR ASILILIQLARININ TƏDQİQİ

A.İ.NƏCƏFOV *,, N.A.ƏLİEVA**, G.R.MAHMUDOVA*, E.S.TAPDIQOV***

*AMEA Fizika İnstitutu**
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 131a
*AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu***
AZ 1143, Bakı, B.Vahabzadə 9
a.najafov@mail.ru

Daxil olub: 12.06.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: elektrikkeçiriciliyi, dielektrik nüfuzluluğu, ion keçriciliyi

REFERAT

$TlGaTe_2$ kristallarının müxtəlif tezliklərdə 290÷600K temperatur oblastında dielektrik nüfuzluluğunun və elektrikkeçiriciliyinin temperaturdan asılılığı tədqiq edilmişdir. Dielektrik nüfuzluluğunun və elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığı əyrilərində 320÷340K və 470÷514K temperaturlarda anomaliyalar müşahidə olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, aşağı temperaturlarda müşahidə olunan anomaliyalar kristallik quruluşda Tl alt qəfəsinin əriməyə başladığı hala uyğundur, 470÷514K temperaturda keçiriciliyin 4 tərtib artması ilə müşahidə olunan anomaliya isə Tl alt qəfəsinin "əriməsi" nəticəsində ion keçriciliyinə keçidlə bağlıdır.

GİRİŞ

$TlBC_2$[6] tip (B=In, Ga; C-S, Se, Te) üçlü birləşmələr əsasən iki quruluşda kristallaşırlar: $TlGaSe_2$, $TlInS_2$ birləşmələri monoklin *Cc; C2/c* [1], $TlInSe_2$, $TlInTe_2$,$TlGaTe_2$ birləşmələri isə tetraqonal *I4/mcm* fəza qrupunda kristallaşırlar [2].

$TlGaSe_2$, $TlInS_2$ birləşmələri aşağı temperaturlarda (T≈180-216 K) seqnetoelektrik xassələrə malikdirlər [3-4], $TlInSe_2$,$TlInTe_2$,$TlGaTe_2$ kristallarında isə yuxarı temperaturlarda (T>300K) ion keçiriciliyi müşahidə olunur [5]. Hər iki halda (seqnetoelektrik və ion keçiriciliyi) dielektrik funksiyasının $\varepsilon^*(\omega)$ və keçiriciliyin $\sigma^*(\omega)=i\omega\varepsilon^*(\omega)/(4\pi)$ faza keçidlərinə uyğun temperaturlarda (T_f və T_{ic}) anomaliyası müşahidə olunur. Bu zaman aşağı tezlikli impedans ölçmələrindən təyin olunan ion keçiriciliyi temperaturunda dielektrik sabiti seqnetoelektrik faza üçün olan qiymətdən böyük olur $\varepsilon_{ic}(\omega,T_{ic})>>\varepsilon_f(\omega,T_f)$, bu qəfəsdə kationun aktivasiyası zamanı özəyin böyük dipol momentinin yaranması ilə əlaqədardır: $d=q\Delta r$ (burada q-kationun yükü, Δr-kationun sürüşmə məsafəsidir).

Aşağı temperaturlarda ion keçiriciliyinə malik bəzi kristallarda (gümüş xalkogenidlərində Ag_2S və Ag_2Se) ion keçiriciliyi aktivləşdikdə aşağı tezlikli $\varepsilon_{ic}(\omega,T_{ic})\sim10^{10}\varepsilon_0$ qiymətini alır. Yüksək dielektrik nüfuzluğuna malik belə kristallar praktik olaraq bərk kimyəvi enerji mənbələri kimi əhəmiyyət kəsb edir. İon keçiricilərinin əsas xüsusiyyətlərindən biri bərk fazada keçiriciliyinin yüksək ($1\cdot10^{-5}\div1 Om^{-1}\cdot sm^{-1}$), aktivasiya enerjisinin qiymətininin isə kiçik (0.3-0.4 eV) olmasıdır. Belə maddələrdən biri də $TlGaTe_2$ üçlü birləşməsi sayılır.

$TlGaTe_2$ tetraqonal sinqoniyada (struktur tipi TlSe, fəza qrupu *I4/mcm*) kristallaşan $TlBC_2$[6] tipli birləşmələrin nümayəndəsidir və aşağıdakı kristalloqrafik parametrlərə malikdir: a=8,429Å; c=6,865Å; Z=4; *d*=7,21q/sm^3 [2]. $TlGaTe_2$ kristalındakı kimyəvi əlaqə ion-kovalent tip əlaqədir [6]. Quruluşda Tl^+-Te arasındakı məsafə 3,6 Å, In^{3+}-Te isə 2,82 Å-dır. $TlGaTe_2$ kristalları havada davamlıdırlar, konqruent ərimə xarakterinə malikdirlər və ərimə temperaturu 1046 K təşkil edir.

İon keçiricilərinin xassələri materialın quruluş xüsusiyyətlərindən və qəfəsdə olan vakansiyalarının konsentrasıyasından asılıdır [7]. $TlBC_2$[6] bir-

ləşmələr sinifinə daxil olan kristallarda vakansiya tipli deffektlər mövcuddur və deffektlərin konsentrasiyası ~10^{18}÷10^{20}sm^{-3}-ə çatır [8], yəni qəfəs düyünlərində boşluqlar var və bu boşluqlar isə aktıvasiya olunmuş ionun bir düyündən digərinə sıçramasını asanlaşdırır. Ədəbiyyat nəticələrinə görə $TlGaTe_2$ kristallarında ion keçirici halına aktivasiya enerjisinin qiyməti kiçikdir və müxtəlif kristalloqrafik istiqamətlərdə $\Delta E_{a\perp}$= 0,092 eV, $\Delta E_{a\parallel}$=0,0165eV təşkil edir. Göstərilir ki, ion keçiriciliyi halına keçid $TlGaTe_2$ kristallarında Tl^+ alt qəfəsinin "əriməsi" ilə müşayət olunur [5], lakin bu hala keçidlə bağlı istilik effektləri tədqiq edilməmişdir.

Təqdim olunan işdə $TlGaTe_2$ kristallarının ion keçiriciliyinin 290÷600K temperatur intervalında müxtəlif kristalloqrafik istiqamətlədə və müxtəlif ölçü tezliklərində tədqiqi nəticələri verilmiş və alınan nəticələr müzakirə edilmişdir.

NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI VƏ ÖLÇMƏ METODLARI

Elektrikkeçriciliyi və dielektrik nüfuzluğunun tədqiqi monokristallik kütlədən kəsilmiş nümunələr üzərində aparılmışdır. $TlGaTe_2$ monokristalları 10^2Pa qalıq təzyiqə qədər vakuumlaşdırılmış kvars ampullarda istiqamətləndirilmiş kristallaşdırma üsulu ilə yetişdirilmişdir.

Kristallaşma zonasındakı temperatur platin-platinorodium termocütü ilə idarə olunmuşdur. Ərimə zonasında temperatur VTR-3 həssas termotənzimləyicilərin köməyi ilə ±1K dəqiqliyi stabilləşdirilmişdir. İlkin maddə kimi birbaşa sintez metodu ilə müvafiq elementlərdən sintez edilmiş $TlGaTe_2$ polikristal nümunələrindən istifadə edilmişdir. Sintez prosesi aşağıdaki qaydada həyata keçirilmişdir. İçərisində maddə olan kvars ampul elekrik sobasında ~ 50 K/saat sürətlə T=1150K-ə qədər qizdırılmış, bu temperaturda iki saat saxlandıqdan sonra ~100K/saat sürətlə otaq temperaturuna qədər soyudulmuşdur.

Nümunələrin rentgenfaza analizi «XRD D8 ADVANCE» qurğusu vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir. Qurğuda CuK_α şüaları istifadə olunaraq və difrakoqramlar $4^\circ<\theta<35^\circ$ bucaq intervalında çəkilmiş və qəfəs parametrlərinin təyini ±0,001Å dəqiqliyi ilə həyata keçirilmişdir.

Nümunələrin diferensial-termik analizi (DTA) kalorimetrik dəqiqliyi ±2% olan «Perkin Elmer STA 6000» qurğusunda aparılmışdır. Təcrübələr arqon atmosferində 290÷750K temperatur intervalında qızma və soyuma əyrilərinin çəkilməsi vasitəsi ilə aparılmışdır. Təcrübələr zamanı qızma və soyuma prosesinin sürəti ~20K/dəq olmuşdur.

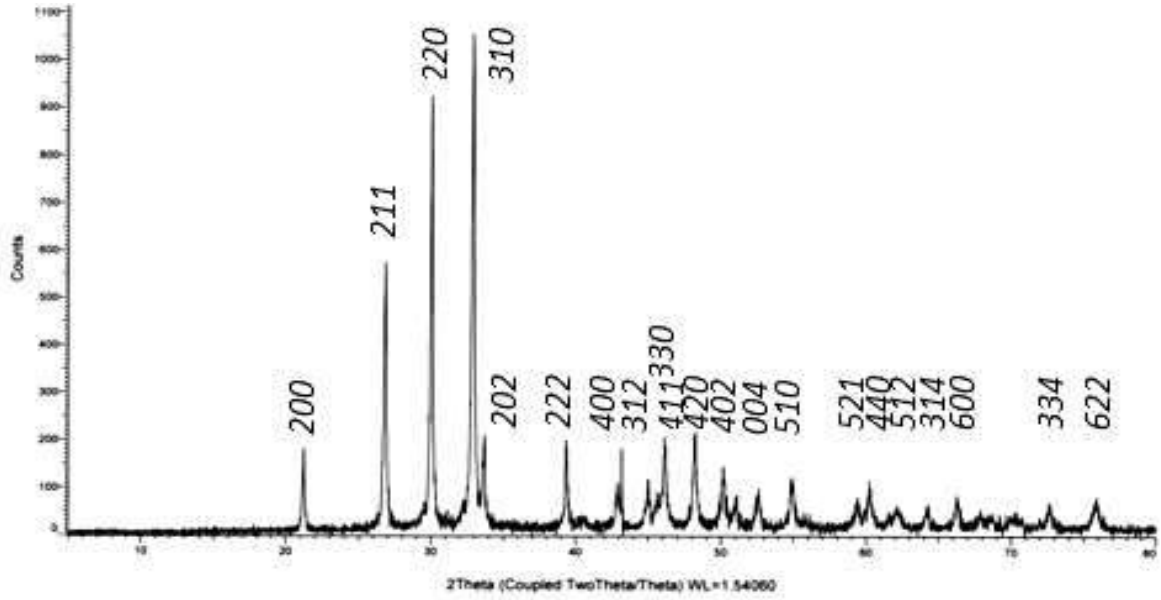
Elektrik və dielektrik xassələri monokristal nümunələrdə 10^3÷10^6Hs tezlik və 290÷750K temperatur intervallarında öyrənilmişdir. Tədqiqatlar müxtəlif kristoqrafik istiqamətlərdə E7-20 rəqəmsal impedans ölçü cihazı vasitəsi ilə aparılmışdır. Tədqiqat üçün hazırlanmış nümunələrə kontaktlar gümüş pastası ilə çəkilmişdir. Kristallara tətbiq olunan elektrik sahəsinin intensivliyi Volt-Amper xarakteristikasının omik hissəsinə uyğun götürülərək 0,1 V/sm təşkil etmişdir.

TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

$TlGaTe_2$ nümunəsinin difraktoqramının (Şəkil 1) təhlili nəticəsində kristal qəfəsin parametrləri müəyyən edilərək (a=8,420Å; c=6,865Å) alınan nəticənin ədəbiyyat məlumatları ilə uyğun olduğu müəyyən edilmişdir [2].

$TlGaTe_2$ polikristal nümunələrindən çəkilmiş termoqramlarının qızma və soyuma əyriləri üzərində bərk fazada istilik effektləri müşahidə olunmuşdur. Qızma əyrisində bərk fazada müəyyən edilmiş endotermik effekt 498±1K temperaturunda baş verir və istilik effekti ΔH=20kal/mol (85,63C/mol) təşkil edir.

Soyuma əyrisində isə bu effekt temperatur şkalasında 3-5 dərəcə aşağıya doğru sürüşən ekzotermik effekt şəklində müşahidə olunmuşdur. Bundan başqa termoqramlara əsasən kristalda 673K temperaturda baş verən ikinci endotermik effekt şəkilində faza keçidinin olması da müəyyən edilmişdir. Bu halda istilik effektinin qiyməti 12kal/mol (50,2C/mol) təşkil edir. Qeyd edək ki, istilik effektləri TlSe strukturunda (*I4/mcm*) kristallaşan $TlInTe_2$ birləşməsində də müşahidə edilmişdir. Lakin 300÷750K temperatur intervalında TlSe strukturunda (*I4/mcm*) kristallaşan InTe və $TlInSe_2$ kristallarının DTA əyriləri üzərində hər hansı bir istilik effekti müşahidə olumamışdır.



Şəkil 1
$TlGaTe_2$ kristallarının 300K-də çəkilmiş difraktoqramı.

$TlGaTe_2$ nümunələrinin (həmçinin $TlInTe_2$) termoqramlarında 498K temperaturda müşahidə edilən termik effektlərin tellur ionları ilə aşağı enerjili ion əlaqəsində olan tallium atomlarının termik aktivləşməsinə gətirib çıxarması və nəticədə Tl alt qəfəsinin pozulmasının baş verdiyini güman etmək olar. Aparılan təcrübələr xarici elektrik sahəsinin tətbiqi zamanı belə kristalın artıq ion keçirici halına keçdiyini göstərir.

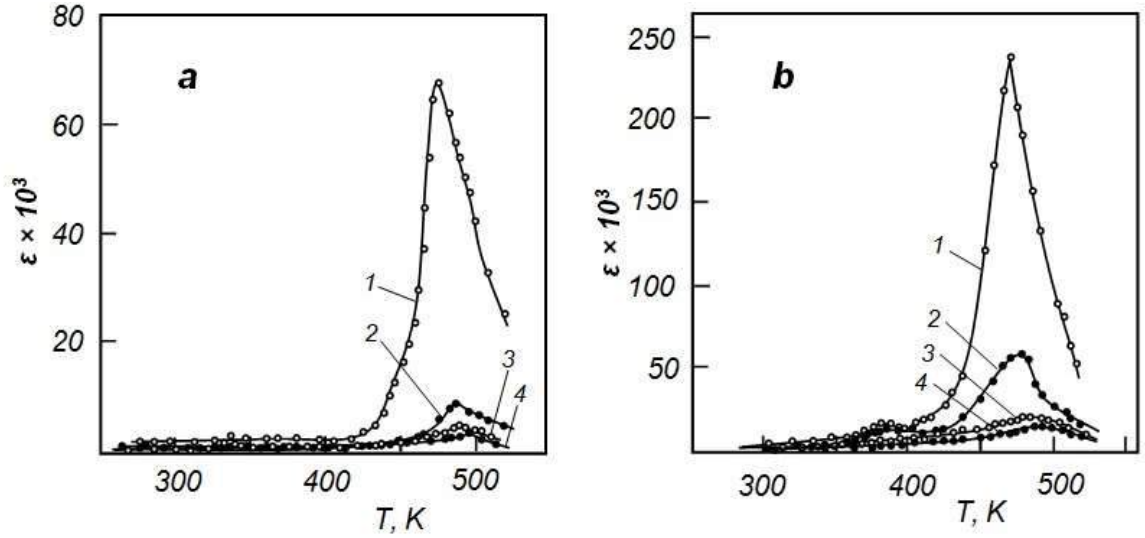
$TlGaTe_2$ kristalının dielektrik nüfuzluluğu və elektrikkeçiriciliyi 100÷600K temperatur intervalında və $10^3 \div 10^6$Hs tezliklər oblastında tədqiq olunmuşdur.

Dielektrik nüfuzluluğunun müxtəlif kristalloqrafik istiqamətlərdə ölçü tezliyindən və temperaturdan asılılığı Şəkil2-də verilmişdir. Şəkil 2(a,b) göründüyü kimi, $TlGaTe_2$ kristalının dielektrik nüfuzluluğunun temperatur asılılığı əyriləri mürəkkəb xarakterlidir və temperaturun artması ilə dielektrik nüfuzluğunun qiymətində anomaliyalar baş verir. Temperaturun artması ilə dielektrik nüfuzluğunun qiyməti artır və faza keçidi temperaturunda maksimum qiymətə çatır, temperaturun növbəti artması ilə dielektrik nüfuzluğunun qiymətində relaksasiya xarakterli azalma müşahidə olunur.

Şəkil 2 (a)-dan göründüyü kimi, kristalın tetraqonal "c" oxuna perpendikulyar istiqamətdə dielektrik nüfuzluluğunun temperaturdan asılılığında iki maksimum müşahidə olunur. 340K-də müşahidə olunan anomaliyanın intensivliyi ölçü tezliyinin qiyməti artdıqca azalır. Ölçmə sahəsinin tezliyinin artması ilə dielektrik anomaliyasının maksimuma uyğun qiyməti azalır və anomaliyanın maksimumu yuxarı temperatur oblastına tərəf sürüşür. 475K-də baş verən anomaliya üçün isə ölçmə sahəsinin tezliyinin 10kHs-dən 1MHs-dək dəyişdikdə c oxuna perpendikulyar istiqamətdə dielektrik nüfuzluluğu anomaliyalarının maksimumları yuxarı temperatura tərəf 15K sürüşur. Şəkildən göründüyü kimi, aşağı tezliklərdə dielektrik anomaliyasinin qiyməti ~10^4 tərtibində olur.

Şəkil 2 (b)-də müxtəlif tezliklərdə "c" oxu istiqamətində dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılıqları əyriləri göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, bu istiqamətdə baş verən dielektrik anomaliyalarının temperaturu DTA nəticələrinə uyğundur. Dielektrik anomaliyalarının maksimumlarının qiyməti isə uyğun tezliklərdə "c" oxuna perpendikulyar istiqamətdə dielektrik nüfuzluluğunun qiymətindən ~3 dəfə böyükdür. Müxtəlif tezliklərdə "c" oxu istiqamətində baş verən dielektrik anomaliyalarının temperaturları tezliyin 10kHs-dən 1MHs-dək artması ilə 17K artır.

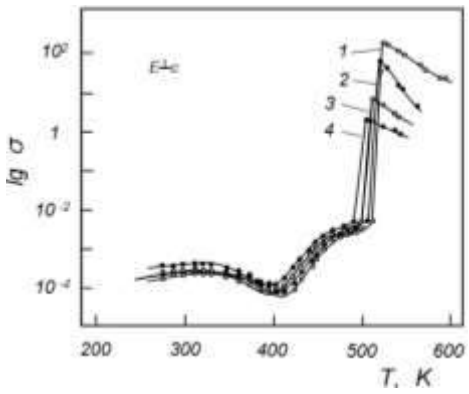
$TlGaTe_2$ kristalının 290÷600K temperatur intervalında elektrikkeçiriciliyinin temperaturdan (σ(T)) asıllığı Şəkil 3 və 4-də verilmişdir.



Şəkil 2

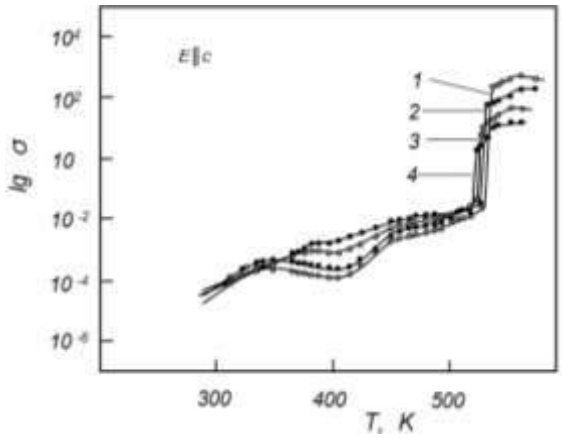
$TlGaTe_2$ kristalının dielektrik nüfuzluluğunun müxtəlif tezliklərdə temperatur asılılıqları (1-10 kHs, 2- 100 kHs, 3-500 kHs, 4-1 MHs). a- E⊥c; b- E ‖ c.

Şəkillərdən göründüyü kimi, keçiriciliyin temperaturdan asıllığında temperaturun müəyyən kritik qiymətində keçiriciliyin qiymətində bir neçə tərtib artma müşahidə olunur. Keçiriciliyin belə xarakterli artımı kritik temperaturdan yuxarda ion keçiriciliyinin başlanması ilə bağlıdır. Kristalın tetraqonal "c" oxuna perpendikulyar istiqamətdə 490÷514K, "c" oxu istiqamətində isə 519÷527K temperatur oblastlarında ion keçiriciliyi halına faza keçidi baş verir. Şəkil 3 və 4-dən göründüyü kimi, 10kHs və 100kHs tezliklərdə keçiriciliyin qiymətində 4 tərtib, 500kHs və 1MHs tezliklərdə isə 2 tərtib artma müşahidə olunur.



Şəkil 3

$TlGaTe_2$ kristalının "c" oxuna perpendikulyar istiqamətdə elektrikkeçiriciliyinin müxtəlif tezliklərdə temperatur asılılıqları (1-10 kHs; 2- 100 kHs; 3-500 kHs; 4-1 MHs).



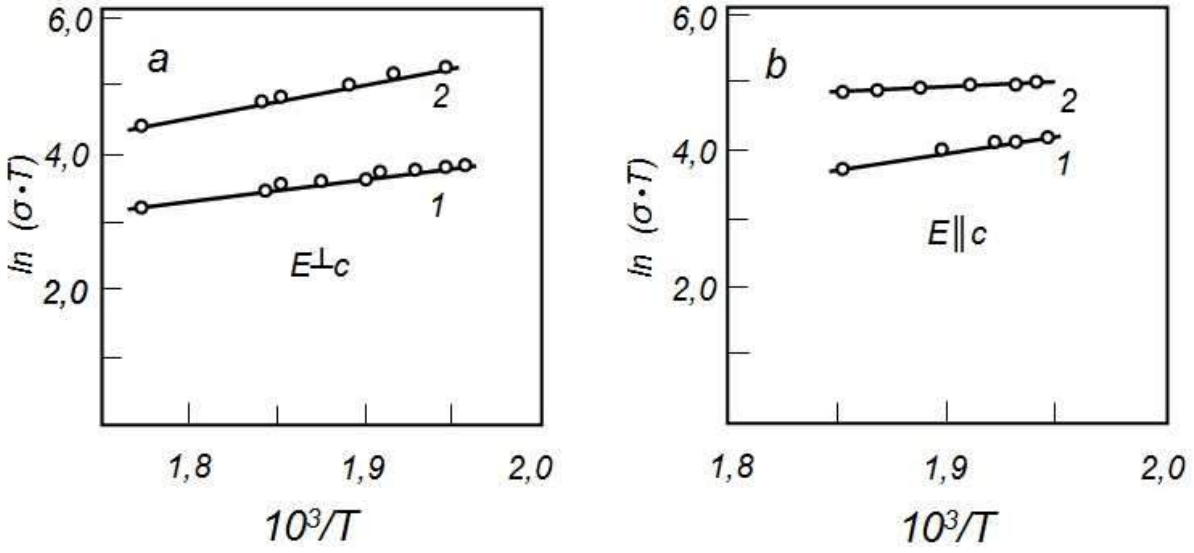
Şəkil 4

$TlGaTe_2$ kristalının "c" oxu istiqamətində elektrikkeçiriciliyinin müxtəlif tezliklərdə temperatur asılılıqları (1-10kHs; 2- 100kHs; 3-500kHs; 4-1MHs).

Şəkil 5 (a və b)-də ion keçiriciliyi üçün əsas şərt olan ln(σ,T)-nin 1/T asılılığı verilmişdir.

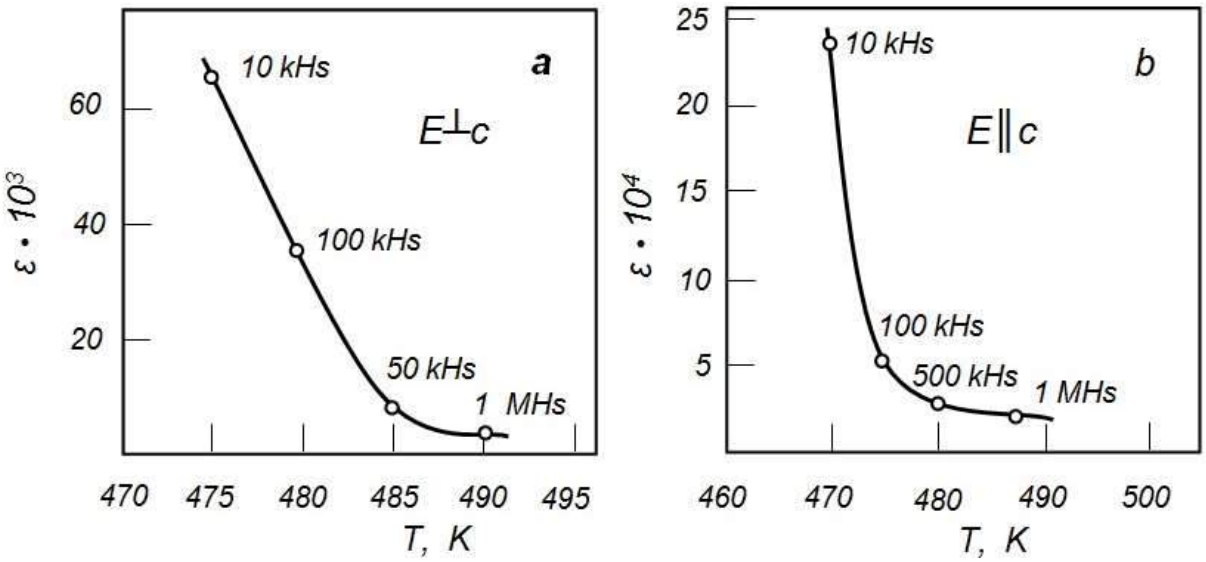
Şəkil 5-dən göründüyü kimi, ion keçiriciliyinin müşahidə olunduğu oblastda bu asılılıq xətti qanunauyğunluğa tabe olur. Bu da ion keçirici materiallar üçün əsas şərtlərdən biridir.

Şəkil 6(a,b)-da $TlGaTe_2$ kristalının müxtəlif tezliklərdə dielektrik nufuzluğu maksimimlarının temperatur asılılıqları göstərilmişdir. Hər iki şəkildən göründüyü kimi, bu asılılıq eksponensial xarakterlidir.



Şəkil 5

$TlGaTe_2$ kristalının ion keçiriciliyi oblastında ln(σ·T)-nin 1000/T-dən asılılıqları (a-$E \perp c$; b-$E \parallel c$; 1-10kHs, 2- 100kHs).



Şəkil 6

$TlGaTe_2$ kristalının müxtəlif tezliklərdəki dielektrik nüfuzluğu maksimumlarının temperatur asılılıqları. a- $E \perp c$; b- $E \parallel c$.

Beləliklə, Şəkil 2 və 3-dən göründüyü kimi, dielektrik nüfuzluluğunun müxtəlif tezliklərdə temperaturdan asılılığında uyğun olaraq 320÷340K temperaturda müşahidə olunan anomaliyalar elektrikkeçiriciliyinin temperaturdan asılılığında da müşahidə olunmuşdur. Fikrimizcə 320÷340K temperaturda müşahidə olunan anomaliyalar alt qəfəsin əriməyə başlandığı hala uyğun olaraq izah oluna bilər [7]. Müxtəlif ölçü tezliklərində elekrtik keçiriciliyinin temperat asılılıqlarında 470÷520K temperaturlarda müşahidə olunan keçiriciliyin 4 tərtib artması isə Tl alt qəfəsinin "əriməsi" nəticəsində kristalın ion keçriciliyi halına keçidi ilə bağlıdır.

$TlGaTe_2$ nümunələrinin müxtəlif ölçü tezliyində dielektrik nüfuzluluğunun və elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqlarının tədqiqi nəticəsində alınmış nəticələr $TlInTe_2$ nümunələrində eyni adlı asılıqların tədqiqi nəticələri ilə oxşardırlar [9]. Bu oxşarlıq hər iki kristalın eyni qəfəs quruluşunda kristallaması, qəfəsin əsasını təşkil edən [$GaTe_4$] və [$InTe_4$] tetraedlərinin davamlı olması və ion keçiriciliyi hadisələrində iştirak etməməsi, müşahi-

də etdiyimiz faza keçidlərinin qəfəsdə tomson kublarında yerləşmiş və Te ionları ilə zəif ion əlaqəsində olan Tl atomları ilə əlaqədar olması ilə bağlıdır. Alınan nəticələr göstəriri ki, 485K-dən yuxarı temperaturda bu əlaqələr sınır və yaranan Tl ionları keçiriciliyin sıçrayışla artmasına səbəb olur.

Fikrimizcə, $TlGaTe_2$ və $TlInTe_2$ kristallarının müxtəlif ölçü tezliklərində ε(T) və σ(T) asılılıqlarında 320÷340K temeraturda müxtəlif kristalloqrafik istiqamətlərdə müşahidə edilən anomaliya Tl-Te əlaqələrinin zəifləməsi və polyarlaşması, 475÷490K temperaturlarda baş verən anomaliya isə Tl^+ ionlarının qəfəs düyünlərini tərk etməsi və kristalın ion keçriciliyi halına keçməsi ilə əlaqədardır.

1. D.Muller, F.E.Poltman, H.Hahn. *Zur struktur ternare chalcogenide des Thallium mit Aluminium, Gallium und Indium, Z.Naturforsch,* **29** (1974) 117-118.
2. D.Muller, G.Eulenberger, H.Hahn .*Uberternäre Thalliumchalkogenidemit Thallium selenidstruktur, Z. anorg. Allg. Chem.,* **398** (1973) 207-220.
3. А.А.Волков, Ю.Г.Гончаров , Г.В.Козлов и др. *Структурные фазовые переходы в кристалле $TlInS_2$,ФТТ,* **12** (1983) 25 3583-3585.
4. А.А.Волков, Ю.Г.Гончаров, Г.В.Козлов, Р.М.Сардарлы. *Расщепление мягкой моды в кристалле $TlGaSe_2$, Письма в ЖЭТФ,* **7** (1984) 39 293-295.
5. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.П.Абдуллаев, Ф.Т.Салманов, И.И.Асланов, Р.Ш.Агаева, С.Ф.Самедов, Н.А.Алиева. *Ионная проводимость кристаллов $TlGaTe_2$, облученных γ – квантами. Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXXII** №2 (2012) 49-54.
6. Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, Л.В.Порецкая, Е.ВСкуднова, С.Н.Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды исплавы на их основе, М. Наука,* (1975) 219.
7. А.К.Иванов-Щиц, И.В.Мурин. *Ионика твердого тела, Изд-во Санкт-Петербургского университета,* **1** (2000) 616.
8. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.И.Наджафов, А.П.Абдуллаев, Э.А.Зейналов, Д.Г.Джаббаров. *Анизотропия прыжковой проводимости в монокристалле $TlGaTe_2$, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXV** №5 (2005) 45-50.
9. A.İ.Nəcəfov, O.Z.Ələkbərov, N.Ə.Əliyeva, G.R.Mahmudova. *$TlInTe_2$ kristalının keçiriciliyinin və dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılıqlarının tədqiqi. Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXXVIII** №5 (2018) 35-40.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF PERMITTIVITY AND ELECTRIC CONDUCTIVITY OF $TlGaTe_2$ CRYSTALS

A.I.NAJAFOV, N.A.ALIYEVA, G.R.MAHMUDOVA, E.S.TAPDIQOV

Temperature dependence of permittivity and electric conductivity of TlInTe2 crystals at different frequencies in the 100÷600K temperature range has been studied. Anomalies have been observed at the temperature of 320÷340K and 530K in the temperature dependence of permittivity and electric conductivity. It has been determined that, the anomalies observed at low temperatures correspond to the state which Tl sublattice begining to melt in crystalline structure, anomalies at 470÷514K has been connected with ionic conductivity with the transition as a result of the ”melting” of Tl sublattice, wherein in conductivity has been observed conduction jump with 4 order increase.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $TlGaTe_2$

А.И.НАДЖАФОВ, Н.А.АЛИЕВА, Г. Р.МАХМУДОВА, Э.С.ТАПДЫГОВ

При разных частотах измерительного поля исследована температурная зависимость диэлектрической проницаемости и электропроводности кристаллов $TlGaTe_2$. Обнаружены аномалии в кривых зависимости $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$ при 320÷340K и 470÷514K. Показано, что аномалия $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$ при 320-340K соответствует состоянию «предплавления», а аномалии при температуре 470÷514K состоянию «плавления» подрешетки таллия. При этом наблюдается скачок проводимости кристалла на 4 порядка.

PACS: 81.05. Gc

SAMARİUM VƏ DİSPROZİUMLA LEGİRƏLƏNMİŞ QEYRİ-STEXİOMETRİK $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ ŞÜŞƏVARİ TƏRKİBİNDƏ BİRİNCİ KƏSKİN DİFRAKSİYA PİKİNİN TƏDQİQİ

R.İ.ƏLƏKBƏROV

AMEA-nın Fizika İnstitutu
Az 1143, Bakı, H.Cavid pr. 131
Rahim-14@mail.ru

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

REFERAT

Xalkogenid şüşəvari $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ (x=0, 2.5, 5at%) tərkibləri sintez olunmuş və neytronların difraksiyası metodu ilə nanometr ölçülü oblastlarda lokal quruluşun parametrlərinə (kvaziperiod və korrelyasiya məsafəsi) samarium və disprozium atomlarının təsiri tədqiq edilmişdir. Nəticələr qeyri-stexiometrik şüşəvari $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ tərkibin amorf matrisasını əmələ gətirən quruluş elemetlərində və kimyəvi rabitələrdə samarium və disprozium atomlarının yaratdığı dəyişikliklərlə izah olunmuşdur

Açar sözlər: xalkogenid şüşə, amorf, orta nizam.

GİRİŞ

Xalkogenid şüşəvari yarımkeçirici maddələr (XŞY) yüksək fotohəssaslıq, spektrin yaxın infraqırmızı oblastında yüksək şəffaflıq, qeyri-xətti optik xassələr kimi nadir fiziki xüsusiyyətləri ilə xarakterizə olunurlar. Seçilmiş tədqiqat istiqamətində mövcud elmi əsərlərin kompleks təhlili göstərir ki, bu maddələr həmçinin bir sıra fiziki, texnoloji üstünlükləri - aşağı enerjili fononlara, yüksək sındırma əmsalına, sadə alınma texnologiyasına və kimyəvi davamlılığa malik olmaları kimi səciyyəvi xüsusiyyətləri ilə digər yarımkeçirici maddələrdən fərqlənir. Qeyd olunanların nəticəsi olaraq son illərdə qeyri-kristal yarımkeçiri maddələrin tədqiqi ilə məşğul olan elmi tədqiqatçıların XŞY materialların öyrənilməsinə marağı artmışdir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlarda XŞY maddələrin müxtəlif təyinatlı qurğularda-holoqrafiyada, fotolitoqrafiyada, fiber optikada tətbiqinə imkan verən xüsusiyyətləri aşkar olunmuşdur[1-3].

Məlumdur ki, qeyri-kristal yarımkeçiricilərin makroskopik xassələri onların mikroquruluşu ilə yəni atomların düzülüşündə meydana çıxan yaxın və orta nizamın xüsusiyyətləri ilə müəyyən olunur. Məhz buna görə, müasir təcrübi metodların və komputer simulyasiya proqramları (modelləşmələr) sayəsində binar və kompleks (3, 4 və.s komponentli) xalkogenid şüşəvari yarımkeçiricilərin lokal quruluşunun tədqiqi böyük maraq kəsb edir. Bu isə lokal quruluş və o cümlədən atomların düzülüşündəki yaxın və orta nizam haqqında dolğun informasiya əldə etməyə imkan verir.

Qeyri-kristal yarımkeçirici maddələrdə atomların düzülüşündəki uzaq nizamlılığın(UN) olmaması onların elektron xassələrinin kristallar üçün mövcud olan təkmil nəzəriyyələr və təsəvvürlər əsasında izahına imkan vermir. Bu maddələrin quruluşu koordinasiya ədədi, rabitə uzunluğu, rabitə növü və rabitə bucağı ilə müəyyən olunan birinci koordinasiya sferasını əhatə edən oblastlarda atomların düzülüşündəki yaxın nizamla (YN) xarakterizə olunur. Lakin, lokal quruluşa dair elmi işlərin müfəssəl təhlili göstərir ki, onları təşkil edən quruluş elementlərinin yerləşməsində bir neçə nanometr tərtibli ölçüləri əhatə edən müəyyən nizam mövcuddur ki, bu elmi ədəbiyyatda orta nizam oblastı (ONO) adlanır. Qeyd edək ki, Rentgen və neytron şüalarının difraksiya səpilmə intensivliyinin paylanmasında müşahidə olunan birinci kəskin diffraksiya piki (BKDP) və bu paylanmadan müəyyən olunan quruluş faktorları, korrelyasiya funksiyasındakı təkrarlanan maksimumlar [4-7], o cümlədən işığın kombinasiyalı səpilmə spektrinin

aşağı tezliklər(akustik tezliklər) oblastında müşahidə olunan "bozon piki" [8-11] birmənalı olaraq XŞM-də orta nizam oblastının (ONO) mövcudluğunu təsdiq edir.

Qeyri-stexiometrik təkibli XŞY maddələrdə quruluş əmsalının (S(Q)) spektral paylanmasının tədqiqinə həsr olunan eksperimentlərin analizi göstərir ki, halkogen atomları arasındakı rabitələr hesabına yaranan korrelyasiya uzunluğu və ya orta nizamın ölçüsü (L), lokal quruluşun nizamsızlıq səviyyəsini xarakterizə edən BKDP-nin yarımeni (ΔQ) və mövcud nanoboşluqların diametri (D) kimyəvi tərkibdən və müxtəlif aktivatorların (Sm^{+3}, Dy^{+3}) konsentrasiyasından asılı olaraq idarə oluna bilər. Qeyd olunan proseslərin mexanizmlərinin müəyyənləşdirilməsi müxtəlif aktivatorların fiziki xassələrə təsirini izləməyə və xassələri təkrarlanan XŞY maddələrin alınmasına imkan yarada bilər.

Təqdim olunan məqalənin əsas məqsədi nadir torpaq elementi aktivatorlarının (Sm^{+3}, Dy^{+3}) qeyri-stexiometrik tərkibli xalkogenid şüşəvari $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$-ün yaxın və orta nizam parametrlərinə təsir mexanizmlərinin müəyyənləşdirilməsidir.

TƏCRÜBƏNİN METODİKASI VƏ NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI

Xalkogenid şüşəvari $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ (x=0, 2.5, 5at%) tərkiblərinin sintezi ortasından tilinə perpendikulyar istiqamətdə yerləşən ox ətrafında fırlanan silindrik soba üsulu ilə yerinə yetirilmişdir. Sintez üçün tərkibə daxil olan xüsusi təmiz (təmizlik dərəcəsi 99,9999%) elementlərdən müvafiq miqdarda elekton tərəzidə çəkib götürməklə, daxili diametri 14÷16mm və havası 10^{-4}tor. təzyiqə qədər sorulmuş kvars ampulalara doldurulmuşdur. Fırlanan soba üsulunun seçilməsi alınmış məhlulun homogenliyini artırmaq məqsədi ilə nəzərdə tutulmuş və sintez prosesi 950°C temperaturda edilməklə 12 saat ərzində aparılmışdır. Belə yüksək temperatur tərkibə daxil olan bütün komponentlərin mümkün qədər az özlülüklə bir-birinə qarışmasını təmin etmək məqsədilə yaradılmışdır. Sintez prosesinin sonunda xəlitənin soyudulması sobanın sönmə rejimini etdikdən sonra havada yerinə yetirilmişdir.

Neytron difraksiyasından alınan məlumatlar termal neytronlu Budapeşt Tədqiqat reaktorunda iki oxlu monoxromatik neytron difraktometrinin (dalğa uzunluğu λ_0=1.068Å və səpilmə vektoru Q=0.45-9.8$Å^{-1}$) köməyi ilə əldə edilmişdir[12]. Tədqiqat zamanı istifadə olunan maddələr təqribən 3÷4q miqdarında toz şəklinə salınaraq diametri 8mm, hündürlüyü 50mm divarının qalınlığı 0.07mm olan vanadium tərkibli silindrik qablara doldurulmuşdur. Ölçmə otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir. Quruluş faktorları (S(Q)) xüsusi paket proqramların köməkliyi ilə neytron difraksiya ölçmələrindən alınmış təcrübi məlumatlar əsasında qiymətləndirilmişdir. Keyfiyyətli spektral informasiyanın (siqnalın) əldə olunması məqsədilə hər bir nümunə üçün neytron difraksiya təcrübəsinə 24-saat sərf olunmuş və təcrübələr otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir.Təcrübədən alınan ilkin nəticələrin korreksiya və normallaşdırılması detektor önündə müxtəlif vəziyyətli cisim bucaqları altında yerləşdirilən boş silindrik vanadium küveytlərinin udulma nəticələri əsasında edilmişdir. Xüsusi paket proqramlardan istifadə edərək neytron difraksiyası təcrübələrindən alınan ilkin məlumatlar əsasında tədqiq olunan nümunələr üçün quruluş əmsalları (S(Q)) qiymətləndirilmişdir. Neytron difraksiya eksperimentləri əsasında qiymətləndirilən quruluş əmsalları (S(Q)) atomların yerləşməsində yaxın və orta nizam düzülüşü haqqında məlumat əldə etməyə imkan verir

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

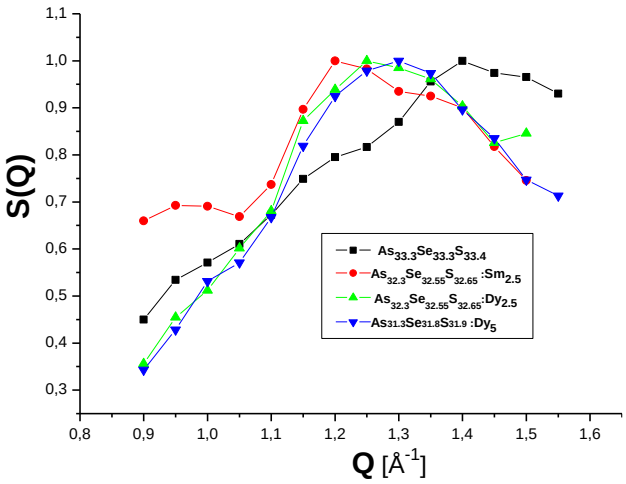
Şəkil 1-də $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ (x=0, 2.5, 5at%) tərkiblərində quruluş əmsalının səpilmə vektorundan asılılığı (Birinci kəskin difraksiya pikinin müşahidə oblastında) təsvir olunmuşdur.

Göründüyü kimi, birinci kəskin difraksiya piki səpilmə vektorunun Q=1÷1.6$Å^{-1}$ intervalında dəyişir ki, bu kovalent rabitə dominantlıq təşkil edən amorf maddələrdə müxtəlif müəlliflərin tədqiqatlarına əsasən orta nizamın varlığı ilə əlaqələndirilir [13]. Təqdim olunan difraksiya əyrilərindən BKDP-ni və o cümlədən lokal quruluşun orta nizamını xarakterizə edən parametrlər aşağıda ifadə olunan Bregg (1) və Şerrer (2) düsturlarına və Elliott-un məlum boşluq klaster modelinə əsasən

təklif olunan (3) - münasibətinə əsasən nanoboşluqların diametri (D) hesablanaraq Cədvəl 1-də təsvir olunmuşdur

$$d = 2\pi/Q_0, \quad (1)$$
$$L=2\pi/\Delta Q_0, \quad (2)$$
$$Q_0=1{,}75\pi/D, \quad (3)$$

burada d - quruluşun "kvaziperiodu", Q_0 - BKDP maksimumuna uyğun səpilmə vektorudur.

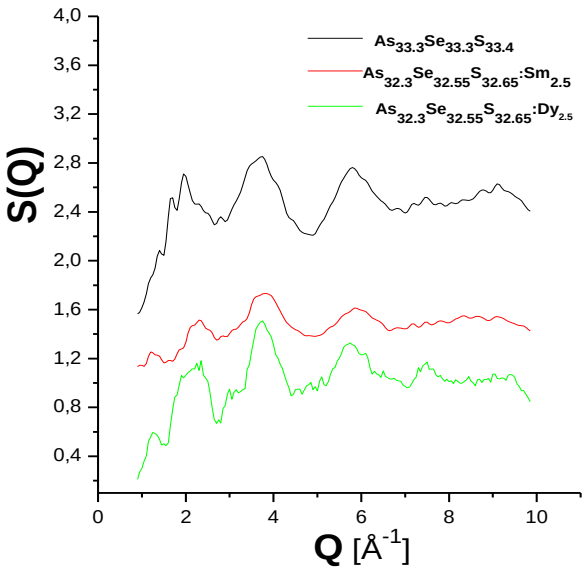


Şəkil1

$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ (x=0, 2.5, 5at%) şüşəvari maddələrində quruluş əmsalının səpilmə vektorundan asılılığı.

Cədvəldən göründüyü kimi, qeyri-stexiometrik $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ tərkibinə samarium və disprozium atomlarının təsiri oxşar mənzərə ilə müşahidə olunur. Hər iki halda BKDP-nin maksimumunun vəziyyəti (Q_0) və yarımenin qiyməti (ΔQ) azalır, amplitudun qiyməti isə artır. BKDP-nin parametrlərində qeyd olunan dəyişikliklər orta nizam oblastının genişlənməsini "kvaziperiod"un artmasını göstərir. Cədvəldən görünür ki, tərkibində samarium olan nümunələrdə orta nizam ölçüsünün və ya korrelyasiya uzunluğunun L=14.95 - qiymətindən 20.9Å-ə qədər, disprozium olduqda isə L=14.95Å-dən 27.3Å-ə qədər artması ilə nəticələnir.

NTE atomlarının $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ tərkibində amorf matrisanı əmələ gətirən quruluş elementlərinə və orta nizamın yaranmasına səbəb olan kimyəvi rabitə növlərinə təsirinə dair müəyyən məlumatlar almaq üçün neytron difraksiyasından alınan təcrübi nəticələrə Əks Monte Karlo (ƏMK) modelləşməsi tətbiq olunmuş və həm təmiz, həm də samarium və disprozium əlavə edilmiş tərkiblər üçün yekun quruluş əmsalının səpilmə vektorundan asılılığı (S(Q)) hesablanmış və alınan nəticələr 2-ci Şəkildə verilmişdir.



Şəkil 2

$As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_{2.5}$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_{2.5}$ şüşəvari maddələrində quruluş əmsalının səpilmə vektorundan asılılığı.

Cədvəl 1

$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ (x=0, 2.5, 5at%) şüşəvari maddələrində orta nizam oblastını xarakterizə edən parametrlər.

Nümunə	d (Å)	L(Å)	Q_0 (Å)	ΔQ_0 (Å)	D(Å)	Amplitude
$As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$	4.48	14.95	1.4±0.02	0.42±0.03	3.92	0.19±0.04
$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_{2.5}$	5.23	20.9	1.2±0.02	0.3±0.01	4.579	0.3±0.01
$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_{2.5}$	5.024	26.6	1.25 ±0.02	0.236±0.07	4.396	0.36±0.01
$As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_5$	4.83	27.3	1.3 ±0.02	0.23±0.03	4.226	0.43±0.02

Şəkillərdən görünür ki, NTE atomları əlavə edilmiş nümunələrdə BKDP-nin daha intensiv şəkildə yarandığı müşahidə olunur. Tədqiq olunan qeyri-stexiometrik tərkibli şüşəvari $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ maddəsində amorf matrisanı əmələ gətirən və orta nizamın yaranmasına səbəb olan quruluş elementlərinə və kimyəvi rabitələrə NTE atomlarının təsir mexanizmi haqqında tərəfimizdən aparılan tədqiqatlarda [11,15,16] alınan təcrübi faktlara əsaslanaraq müəyyən mülahizələr irəli sürmək olar. Belə ki, $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$-ün matrisası $AsSe_3$, AsS_3, $AsSe(S)_3$ və s. tipli quruluş elementlərindən və onlar arasında əlaqə yaradan As-As, Se-Se, S-S, As-Se, As-S, Se-S kimyəvi rabitələrdən təşkil olunmuşdur. Digər tərəfdən müəyyən olunmuşdur ki [16], qeyd olunan tərkibdə uzaq nizam əsasən Se-Se rabitələri hesabına formalaşır. Samarium atomlarının əlavə edilməsi As-Sm, Se-Sm, S-Sm, Sm-Sm kimyəvi rabitələrinin yaranmasına səbəb olur [11,15]. Hesab olunur ki, samarium və disprozium atomları yüksək kimyəvi aktivlikləri sayəsində həmin quruluş elementləri arasında əlaqə yaradaraq nizamlılıq dərəcəsini artırır, həm də kiçik ölçülü xalkogen atomlarından ibarət olan zəncirlər arasında rabitə yaradaraq orta nizam oblastının öçüsünü artırır.

XÜLASƏ

Xalkogenid şüşəvari $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}$:$Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}$:$Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}$:$Dy_x$ (x=0, 2.5, 5at%) tərkibləri neytronların difraksiyası metodu ilə tədqiq olunaraq müəyyən olunmuşdur ki, samarium və disprozium atomları yüksək kimyəvi aktivlikləri sayəsində quruluş elementləri arasında əlaqə yaradaraq nizamlılıq dərəcəsini artırır.

1. A.Zakery, S.R.Elliott. *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications IX, Springer,* 9783540710684, (2007) 1-29.
2. J.L.Adam, X.Zhang. *Chalcogenide Glasses, Preparation, Properties and Applications, Woodhead Publishing,* 9780857093561, (2013) 24-32.
3. K.Tanaka, K.Shimakawa. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials, Publ. Springer-Verlag New York,* 9781441995094, (2011) 121-139.
4. J.P.Neufoile, S.C.Moss, S.R.Ovshinsky. *Photostructural transformations in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films, J. Non-Cryst. Solids*, **13** (1973) 191-223.
5. M.Fabian, E.Svab, V.Pamukchieva, et al. *Study of As-Se-Te glasses by neutron, X-ray diffraction and optical spectroscopic methods, J. Non-Cryst Solids,* 358 (2012) 860-868.
6. B.Bureau, X.H.Zhang, F.Smektala, et al. *Recent advances in chalcogenide glasses, J. Non-Cryst. Solids* **345-346** (2004) 276-283.
7. M.Fábián, E.Sváb, V.Pamukchieva, A.Szekeres, S. Vogel**,** U.Ruett**.** *Study of As_2Se_3 and As_2Se_2Te glass structure by neutron- and X-ray diffraction methods,* 253 (2010) 012053**.**
8. V.K.Malinovskii, V.N.Novikov, A.P.Sokolov. *On nanostructure of disordered substances, Usp. Fiz. Nauk,* **163** (1993) 119-124.
9. P.Chen, C.Holbrook, P.Boolchand, et al. *Intermediate phase, network demixing, boson and floppy modes, and compositional trends in glass transition temperature of binary AsxS1-x system, Phys. Rev. B,* **78** (2008) 224208-224215.
10. R.I.Alekberov, G.A.Isayeva, S.I.Mekhtiyeva, et al. *Boson peak and nanostructure of chalcogenide glass-like semiconductors, J Adv. Phys.* **6** (2014) 1259-1262.
11. R.I.Alekberov, S.I.Mekhtiyeva, G.A.Isayev, et al. *Raman scattering in As-Se-S and As-Se-Te chalcogenide vitreous semiconductors, Semiconductors,* **48** (2014) 823-826.
12. E.Sváb, G.Mészáros, F Deák. Neutron powder diffractometer at the Budapest research reactor, Mater. Sci. Forum, **228** (1996) 2247-2252.
13. S.R.Elliot, Medium-range structural order in covalent amorphous solids, Nature (1991) 445-452.
14. A.I.Isayev, S.I.Mekhtieva, N.Z.Jalilov, R.İ.Ələkbərov, V.Z.Zeynalov. *The optical absorption of $Se_{95}As_5$ system doped by atoms of samarium, J. of Optoelectronics and Advanced Materials-RC,* **1** (2007) 368-372.
15. R.I.Alekberov, A.I.Isayev, S.I.Mekhtiyeva, G.A.Isayeva. *Role of samarium atoms in the formation of the structure of As-Se-S chalcogenide vitreous semiconductors, Semiconductors,* **48** (2014) 796-799.
16. R.I.Alekberov, S.I.Mekhtiyeva, A.I.Isayev, M.Fabian. *The local structure of As-Se-S chalcogenide glasses studied by neutron diffraction and Raman scattering, J. Non - Cryst. Sol,* **470** №15 (2017)152-159.

INVESTIGATION OF THE FIRST SHARP DIFFRACTION PEAK IN THE NON-STOICHIOMETRIC $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ GLASS COMPOSITION DOPED BY SAMARIUM AND DYSPROSIUM

R.I.ALEKBEROV

$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ (x=0, 2.5, 5 at%) chalcogenide glasses compositions have been synthesized and the effect of samarium, dysprosium atoms on the parameters the local structure (quasi-period and correlation length) have been investigated by neutron diffraction method in nanometer-sized regions. The obtained results have been explained by the changes created of the samarium and dysprosium atoms in the structural elements and chemical bonds forming the amorphous matrix in non-stoichiometric $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ matter.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВОГО РЕЗКОГО ДИФРАКЦИОННОГО ПИКА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ СОСТАВЕ $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$, ЛЕГИРОВАННОМ САМАРИЕМ И ДИСПРОЗИЕМ

Р.И.АЛЕКБЕРОВ

Синтезированы халькогенидные составы $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ (x=0, 2.5, 5 at%) и исследовано влияние атомов самария и диспрозия на параметры локальной структуры (квази-период и длина корреляции) методом дифракции нейтронов в наноразмерных областях. Полученные результаты объясняются изменениями в структурных элементах и химических связях, образующих аморфную матрицу нестехиометрического $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ вещества, созданными атомами самария и диспрозия.

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.20.Nr, 71.70.Ch

ИМПЕДАНС ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$

Р.М.САРДАРЛЫ, Ф.Т.САЛМАНОВ, Н.А.АЛИЕВА, Р.А.МАММАДОВ

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, ул. Б.Вахабзаде,9
famin-salmanov@rambler.ru

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.2019

РЕФЕРАТ

Исследованы процессы переноса заряда при переменном токе в твердых растворах $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$. Установлено, что в слабых переменных электрических полях имеет место перескоковый механизм переноса заряда по локализованным состояниям в окрестности уровня Ферми. Проведена количественная оценка параметров прыжковой проводимости в рамках теории эффективной среды и приближении Мотта. Методами импедансной спектроскопии исследованы процессы переноса заряда в твердых растворах $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ в диапазоне частот $25\div10^6$Гц при температурах 180, 240 и 300К. Установлено, что при 300К в области низких частот присутствуют ные вклады в проводимость, которые, по всей видимости, связаны с диффузным переносом ионов вблизи границы твердого электролита и электрода. Кривые годографа импеданса в области низких частот и температуре 300К характерны для диффузного импеданса Варбурга.

Ключевые слова: твердый раствор, импеданса, годограф, релаксация, прыжковая проводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Большое практическое и фундаментальное значение имеет изучение явлений переноса в неупорядоченных средах под воздействием внешнего переменного электрического поля. При этом приоритетной задачей является установление механизма переноса заряда, укладывающегося в рамки известных теорий. Среди халькогенидных твердотельных соединений особое место занимают таллиевые халькогениды третьей группы, которые могут быть объединены обшей формулой $TlB_3C_2^6$. Этот класс соединений кристаллизуется в двух пространственных группах C_{2h}^2, это соединения $TlGaSe_2$, $TlGaS_2$ и $TlInS_2$, имеющие слоистую структуру, другая группа $TlInSe_2$, $TlGaTe_2$, $TlInTe_2$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии D_{4h}^{18} и образует цепочечную структуру [1].

Согласно [2], при приложении слабого переменного электрического поля перенос заряда в неупорядоченных средах протекает в рамках одного из следующих механизмов:

- перенос заряда осуществляется посредством возбуждения носителей в проводящую зону, в этом случае проводимость осуществляется по делокализованным состояниям;

- проводимость осуществляется по акцепторным или донорным состояниям, локализованным вблизи краев валентной зоны или зоны проводимости;

- перенос тока осуществляется посредством перескока носителей по локализованным в окрестности уровня Ферми состояниям.

При низких частотах ($\omega<10^6$Гц) проводимость по делокализованным состояниям не испытывает частотной дисперсии. При этих частотах вещественная часть проводимости определяется фононным механизмом, а с ростом частоты бесфононная проводимость начинает преобладать над релаксационной [3].

В случае же проводимости по локализованным состояниям частотная зависимость

проводимости описывается, как $Re\sigma(\omega)\sim\omega^s$, где $0.7<s<1$.

Степенная зависимость указывает на то, что перенос заряда осуществляется посредством прыжков носителей по локализованным состояниям с участием фононов, что характерно для релаксационной проводимости [4]. При низких частотах частотная зависимость действительной части проводимости близка к линейной s~1 [5]. Таким образом, решение задачи, которая связана с определением конкретного механизма переноса заряда, определяется структурными особенностями, а, именно, характером неупорядоченности.

При образовании твердых растворов замещения должны выполняться следующие необходимые условия: изоморфизм возможен только между атомами, ионный радис которых различается не более чем на 10÷15%, близость электроотрицательности элементов, совпадение зарядов ионов и другие. Несоблюдение этих условий приводит к тому, что образующиеся твердые растворы имеют ограниченную растворимость. Для сохранения электронейтральности системы тведых растворов в ней происходит компенсация избыточного или недостаточного заряда, что приводит к образованию точечных дефектов в кристаллической решетке. Эти дефекты, безусловно, влияют на характер электрической проводимости.

В твердых растворах внедрения гостевой ион внедряется в междоузлия кристаллической решетки основного компонента. В этих смешанных кристаллах соблюдение электронейтральности также является необходимым условием возникновения твердых растворов. Это приводит к образованию вакансий и изменению электронной структуры системы. Дефекты, присутствующие в кристаллах всегда, существенно влияют на те или иные физические свойства. Дефекты, возникающие в кристаллической решетке, условно можно квалифицировать как химические примеси, нестехиометрию состава и собственно дефекты решетки.

По Ван-Бюрену все дефекты можно разделить на:

- нульмерные, или точечные, дефекты, к которым относятся вакансии;
- межузельные атомы, сочетания этих фектов, центры окраски и т.п.;
- одномерные, или линейные, дефект дислокации;
- двумерные, или поверхностные, дефекты: границы зерен и двойников, межфазные границы, границы зон роста;
- трехмерные, или объемные, дефекты: пустоты, включения второй фазы и т.д.

В настоящей работе нами исследована особенность частотной зависимости проводимости в широком температурном интервале, который охватывает температурную область существования проводимости по локализованным состояниям и температурную область начала ионного переноса в твердых растворах $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$. Известно, как прыжковая проводимость, так и проводимость связанная с ионным переносом заряда связаны с дефектностью кристаллической решетки.

Согласно вышеприведенной классификации, твердые растворы представляют собой трансляционно разупорядоченные системы. В этом виде неупорядоченности нарушается периодичность в заполнении узлов кристаллической решетки при сохранении трансляционной инвариантности этих узлов. Таким образом, согласно вышеприведенной классификации, дефектность исследованных твердых растворов является нульмерной или точечной.

Целью проведенных исследований было установление механизма переноса заряда в твердых растворах $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ путем изучения природы электрической активности в широком темпертурном и частотном интервалах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые твердые растворы $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ синтезировались в вакуумированных до 10^{-3}Па кварцевых ампулах путем непосредственного сплавления компонентов, взятых в стехиометрическом количестве, соответствующем составу твердого раствора. Завершенность синтеза и гомогенность

полученного состава твердого раствора контролировались методами дифференциально-термического и рентгенофазного анализов.

Каждый полученный слиток, соответствующий определенному составу твердого раствора, измельчался в порошок и загружался в кварцевую ампулу. Затем ампула откачивалась, запаивалась и помещалась в вертикальную двухзонную печь, в которой осуществлялась система управления и стабилизации температуры. Температурный градиент в печи составлял 20К/см. Скорость передвижения ампулы составляла 0.2мм/час. С целью гомогенизации полученных смешанных кристаллов, они выдерживались в нижней части печи, которая охлаждалась со скоростью 4К/час.

Образцы для электрических измерений были получены путем скалывания пластинок из соответствующего состава слитка. В качестве электродов использована серебряная паста. Частотные зависимости модуля импеданса |Z| и угла сдвига фазы φ между током и напряжением измерялись в частотной области $10^2 \div 10^6$Гц, и строились зависимости действительной и мнимой компонент импеданса. Рабочее напряжение в процессе измерения составляла 1V.

При исследовании импедансных характеристик кристаллов со слоистой и цепочечной структурами важным является определение механизмов структурной самоорганизации поверхности на интерфейсе контакт-кристал. Структура поверхности исследуемых образцов является существенной при определении механизма переноса заряда на интерфейсе, который ответственен за релаксационные процессы. На Рис.1 приводится изображение Ван-дер-Вальсовой поверхности естественного скола кристалла $TlGaSe_2$ и $TlInSe_2$. В верхней части рисунка приводятся 3D изображения поверхности кристаллов и их гистограммы. В нижней части рисунка представлены 2D изображения и их профилограммы, аналогичную структуру поверхности имеют все кристаллы исследуемого твердого раствора $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$. Измерения Ван-дер-Вальсовой поверхности естественного скола кристаллов выполнены при комнатной температуре на атомно-силовом микроскопе. Как видно из полученных 3D и 2D изображений и их профилограмм, поверхность характеризуется фрактальным квазипериодическим волновым рельефом. При измерениях использовались серебряные контакты, которые наносились на эту поверхность.

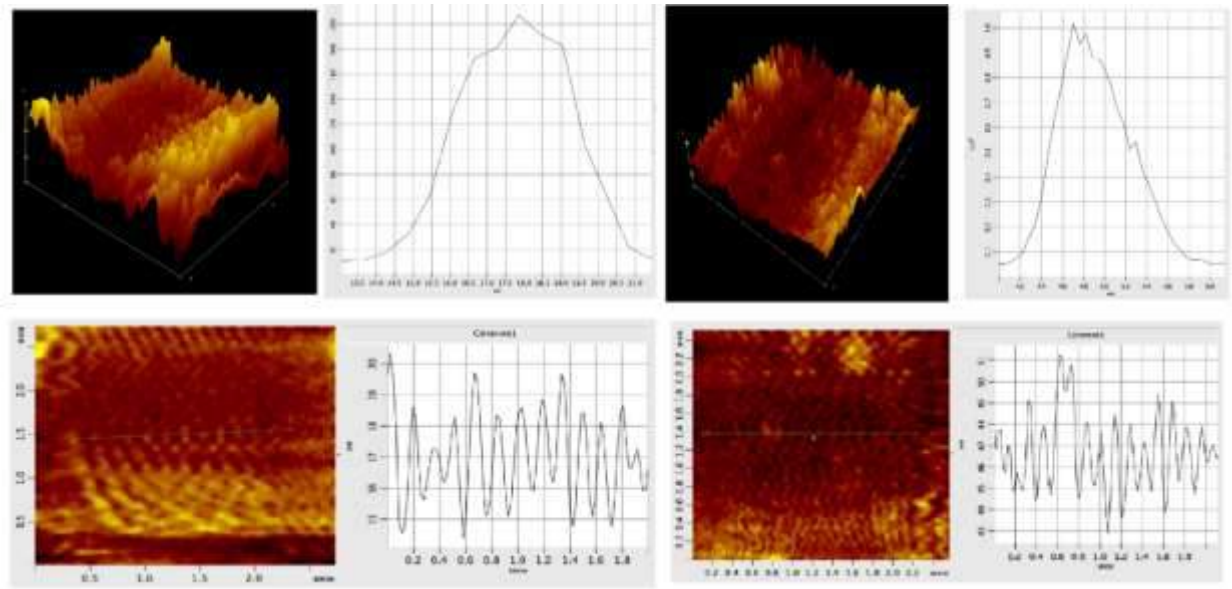


Рис.1

Изображение Ван-дер-Вальсовой поверхности естественного скола кристалла $TlGaSe_2$ и $TlInSe_2$: верхние рисунки 3D изображения и их гистограммы, нижние рисунки 2D изображения и их профилограммы, соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

a. Частотная зависимость Z′(f) и Z″(f)

На Рис.2 представлены зависимости Z′(f) и Z″(f) для образцов твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$. Характеристики, приведенные на рисунках, указывают на наличие дисперсии, которая выражается в уменьшении значений действительной и мнимой частей комплексного импеданса с ростом рабочей частоты измерительного поля. В области низких частот $20 \div 10^3$Гц кривые зависимости Z′(f) и Z″(f) испытывают резкий спад, однако, с дальнейшим ростом частоты в исследуемых спектрах наблюдается ослабление частотной зависимости. Существование дисперсии в спектрах импеданса указывает на наличие электрической релаксации, которую удобно анализировать по кривым годографа импеданса.

При измерениях диэлектрических параметров твердых тел на переменном токе пользуются методами импедансной спектроскопии, при этом, как правило, пользуются понятием комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon=\varepsilon'-j\varepsilon''$, где ε' и ε'' - действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости. Эта методика позволяет получить наиболее полную информацию об особенностях проводимости как в толще объекта исследования, так и на его границе, а также установить характер релаксационных потерь.

b. Импеданс

Для выделения вкладов объемных зарядов, формирующихся в приповерхностной области, в полную проводимость нами использованы методы импедансной спектроскопии. Метод основан на построении и анализе годографов импеданса.

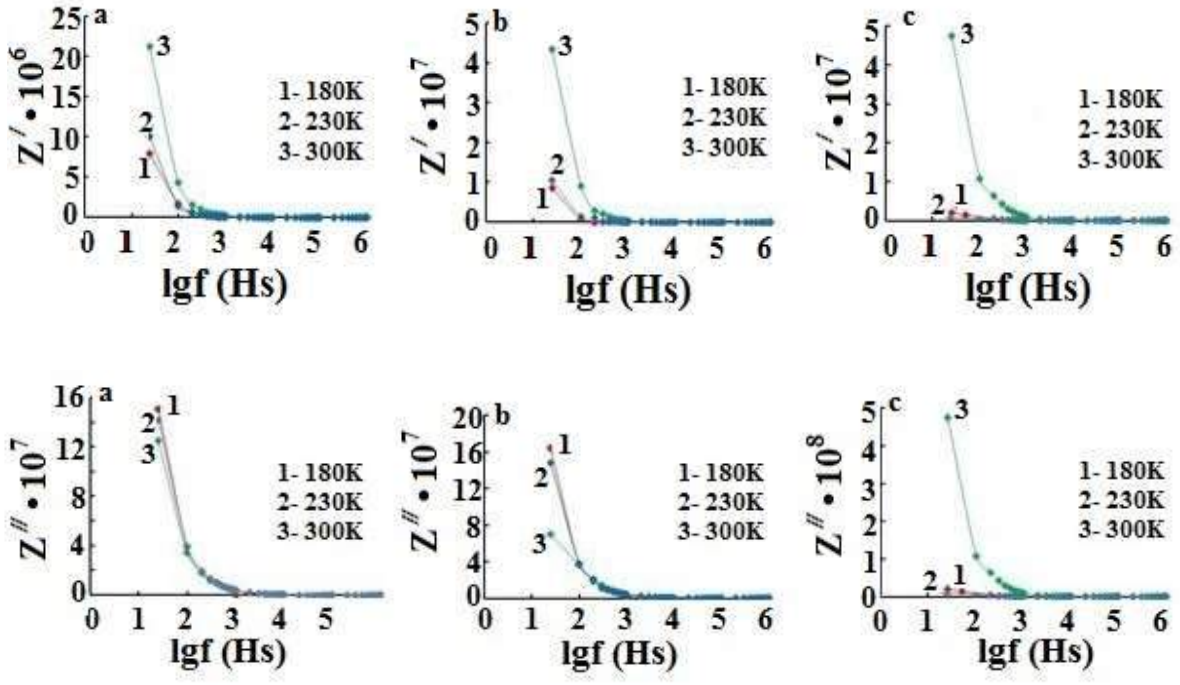


Рис.2

Частотная зависимость активной (верхние рисунки) и реактивной (нижние рисунки) части импеданса твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$: a, b, c соответственно x=0; 0.2 и 0.3. Кривые 1, 2 и 3 измерены соответственно при температурах 180, 230 и 300K.

На Рис.3 показан годограф импеданса твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ в комплексной плоскости для различных температур. Видно, что полученные кривые можно разделить на два участка, которые предполагают наличие двух механизмов релаксации. Высокочастотная область зависимости $Z''(Z')$ связана с релаксационными процессами, происходящими в объеме образцов изучаемых твердых растворов. Механизм же релаксации в низкочастотной области годографа импеданса твердых растворов связан с диффузионным механизмом, который связан с наличием градиента концентрации носителей заряда на интерфейсе. Таким образом, механизм потерь энергии в образцах твердого раствора состоит из потерь, связанных со сквозной проводимостью, так и из потерь, связанных с релаксационной поляризацией.

Как видно из Рис.3 и Рис.4, дуги годографов на комплексной плоскости для данного состава твердого раствора, и температура при высоких частотах описывают кривые близкие к полуокружности, центры которых расположены на действительной оси, при этом процесс переноса заряда характеризуется одним временем релаксации.

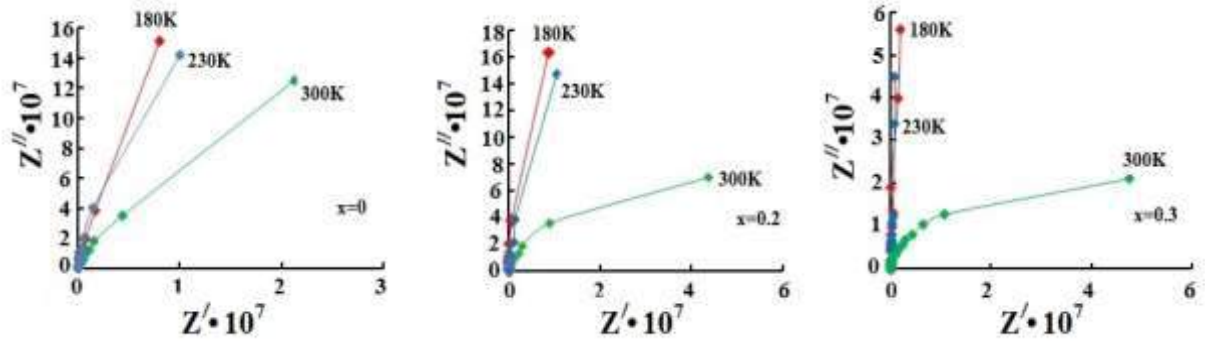


Рис.3

Годограф импеданса твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$: a, b, c соответственно x=0; 0.2 и 0.3. Кривые 1, 2 и 3 измерены соответственно при температурах 180, 230 и 300K.

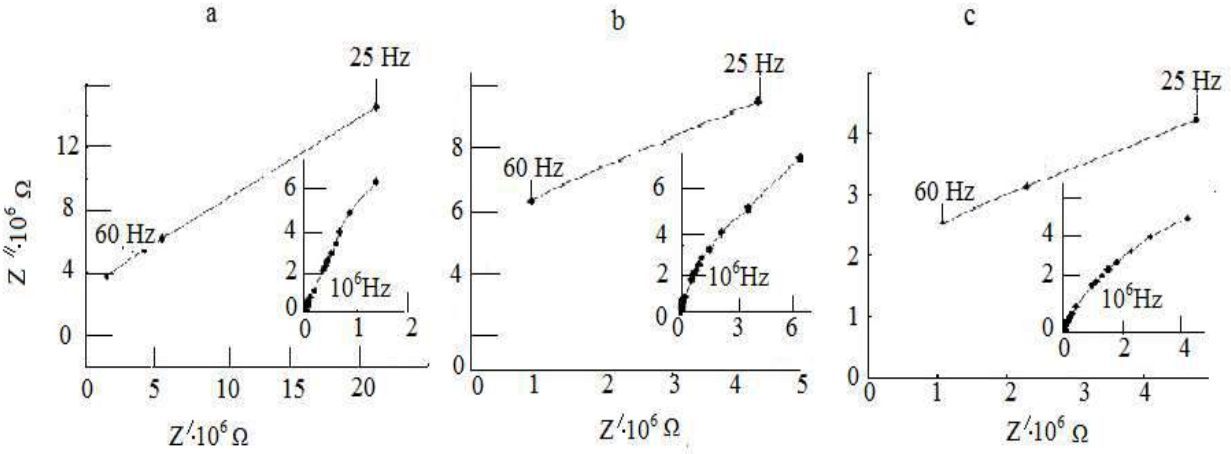


Рис.4

Низкочастотная и высокочастотная (вкладки к рисунку) части годографа для образцов твердого раствора $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$: a, b, c соответственно x=0; 0.2 и 0.3. Измерения выполнены при 300K.

В этом случае годограф импеданса твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ составов 0, 0.2 и 0.3 качественно и количественно описывается в приближении эквивалентных схем при помощи компонентов импеданса модельной электрической цепи. Такой вид годографа соответствует однородному образцу с низкоомным и неблокирующим контактом. Диаграммы на комплексной плоскости (*Z″-Z′*), полученные из измерений в области низких частот, представляют собой лучи в низкочастотной области диаграмм (Рис.3 и Рис.4). Такой вид годографов импеданса, измеренных при 300K в области низких частот, свидетельствует о присутствии дополнительных вкладов в проводимость, которая, по всей видимости, связанна с диффузным переносом ионов вблизи границы твердого электролита и электрода. Наши предыдущие исследования показали, что при температуре выше 300K в кристаллах $TlGaSe_2$ начинает преобладать ионная составляющая в проводимости, связанная с переносом зарядов Tl^{+1} ионами. Лучи на импедансной диаграмме характерны для диффузного импеданса Варбурга, в основе которой лежит идея того, что в частотном диапазоне приложенного синусоидального сигнала диффузия носителей не достигает границы диффузного слоя. Ответственным за возникновение диффузного импеданса Варбурга, по всей видимости, является переход кристалла в суперионное состояние при низких частотах при 300K. Эквивалентная схема импеданса Варбурга на низких частотах приведена на Рис.5b, где $Z_1=R_1$ - активное сопротивление и $Z_2=1/j\omega C$ - импеданс емкости C (j - мнимая единица, ω - частота). Таким образом, импеданс Варбурга моделирует процесс, при котором подаваемое на образец синусоидальное напряжение при одной полярности приводит к диффузии мобильных ионов от электрода к диффузному слою, а при другой полярности - к диффузии мобильных ионов к электроду. При этом процесс не выходит за область диффузного слоя. В этом случае ответственными за возникновение диффузного импеданса Варбурга являются ионы Tl^{+1}, диффундирующие на интерфейсе кристаллов твердого раствора $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ при 300K.

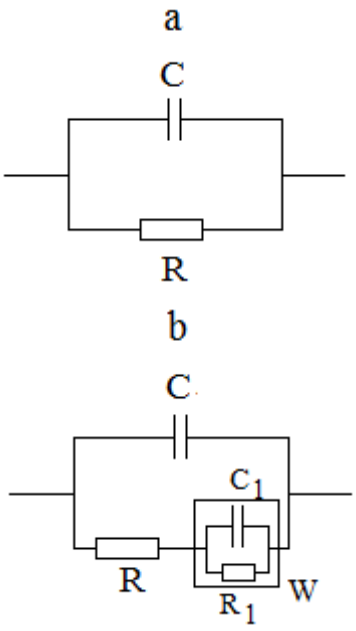


Рис.5

Эквивалентная схема высокочастотной (a) части годографа импеданса Z″(Z′) твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$. b - эквивалентная схема низкочастотной части годографа импеданса Z″(Z′) твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$. W - диффузный импеданс Варбурга, R - сопротивление образца, R_1 - сопротивление интерфейса.

c. ac-проводимость

При приложении слабого переменного электрического поля на обкладки конденсатора, диэлектриком в котором является соединение с неупорядоченной структурой, следует учитывать наличие трех механизмов переноса заряда, реализующиеся в различных температурных и частотных интервалах [7]: перенос носителей заряда за край подвижности по делокализованным состояниям; прыжковый перенос носителей заряда, возбужденных в локализованные состояния вблизи краев подвижности; прыжковый перенос носителей по локализованным состояниям и, преимущественно, ионный перенос заряда (суперионная проводимость). Случай переноса носителей по делокализованным состояниям реализуется при высоких частотах до 10^6Гц. Он характерен для прыжкового механизма переноса заряда в неупорядоченных системах [2, 5]. В работе [4] рассмотрены процессы электрического пере-

носа в переменном поле с широким распределением длин прыжков. В основе этой теории лежит представление о диполе как паре доноров, между которыми происходит перескок электрона. Этот механизм можно представить как туннелирование носителей заряда через потенциальный барьер между локализованными состояниями, сопровождаемый электрон-фононным взаимодействием.
взаимодействием.

В работе [7] предложен анализ прыжковой проводимости на основе метода эффективной среды. В этом методе рассматриваются системы как с ближним порядком, так и случай с неупорядоченным расположением узлов в пространстве. В ней рассматривается частотная зависимость функции $\Psi(\omega)$, при этом не учитывается вклад постоянного тока и высокочастотных процессов. Согласно [7], для трехмерных систем выделяется несколько областей изменения функции $\Psi(\omega)$: прыжки совершаются по бесконечному кластеру, $\Psi(\omega)\sim 1/\omega$; в случае большого, но конечного кластера $\Psi(\omega)\sim n\omega$; в случае кластера с числом узлов больше двух (средний кластер) $\Psi(\omega)$ не зависит от ω; $\Psi(\omega)$ уменьшается с ростом ω при двухузельных перескоках. Таким образом, при исследовании процесса переноса заряда на переменном токе в неупорядоченной среде требуется тщательный анализ экспериментальных данных и подбор наиболее адекватной модели.

При измерениях на образец подавалось измерительное напряжение 1В. Из формул

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \text{ и } \varepsilon'' = tg\delta\varepsilon', \qquad (1)$$

соответственно рассчитывались действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости.

Исследована зависимость действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ для составов x=0; 0,2; и 0,3 при температурах 180, 230 и 300К. Приведенные характеристики обнаруживают дисперсию, которая проявляется в понижении значений компонентов комплексного импеданса с ростом частоты измерительного электрического поля. С ростом частоты от 20 до 10^6Гц ε' уменьшается, причем при сравнительно низких частотах наблюдается резкий спад ε', а при высоких значениях частот ($f>10^3$Гц) ε' слабо зависит от *f*. Эти значения высокочастотной диэлектрической проницаемости для кристаллов твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ являются также значениями оптической диэлектрической проницаемости ε'.

Известно, что активационные процессы в диэлектриках с релаксационной поляризацией приводят к максимуму в частотной зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ε''. Однако, обе компоненты ε монотонно убывают с увеличением частоты. Такое поведение обычно характерно при проводимости по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка и с участием фононов в сильно разупорядоченных системах, поскольку $\varepsilon''\sim \sigma(\omega)/\omega$, тогда можно записать $\varepsilon''\sim\omega^{-(1-s)}$.

Исследованы зависимости тангенса угла диэлектрических потерь твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$, измеренные при температурах 180, 230 и 300К. Для всех составов твердого раствора при 180К наблюдаются две области, где кривая $tg\delta(\nu)$ проходит через максимумы. Одна особенность наблюдается в области низких частот $\nu\sim 10^2$Гц, с ростом температуры максимум кривой $tg\delta(\nu)$ уходит в область низких частот и выходит за рамки измерений наших экспериментальных возможностей. Другой максимум находится в высокочастотной области проводимых измерений $\sim 10^5$Гц. Наблюдаемые особенности в зависимостях $tg\delta(f)$ твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ характерны для частотной дисперсии диэлектрических потерь с учетом вкладов релаксационного механизма и электропроводности образцов. Наличие двух максимумов на кривой $tg\delta(f)$ свидетельствует о существовании двух времен релаксации.

В работе [6] в системе $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ был установлен резкий рост проводимости при T>300K, который был связан с увеличением концентрации ионных носителей заряда. При этом, приложение внешнего электрического поля приводило к тому, что в приэлектронной

области кристалла формировалась область с двойным электрическим слоем. Это и было причиной резкого роста диэлектрической проницаемости вследствие роста приповерхностной емкости. Результаты исследований частотной зависимости проводимости твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ для составов x=0; 0.1 и 0.3, и при T=180, 230 и 300K приведены на Рис.6. Как видно из рисунков, наблюдается две особенности в частотных областях f~10^2 и $10^5 \div 10^6$Гц, которые присутствуют во всех исследованных твердых растворах и при всех температурах за исключением низкочастотной особенности, которая исчезает для всех составов при температуре 300K.

Таким образом, механизм переноса заряда в переменном поле, в нашем случае, будет определяться влиянием следующих внешних факторов:

a - наличием нульмерных, или точечных дефектов, возникающих в исследованных твердых растворах замещения $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ Ga на In (трансляционная неупорядоченность);

b - наличием частотной дисперсии, влияющей на механизм переноса заряда;

c - наличием температурного фактора, который может изменять механизм электропроводности от безфононного по делокализованным состояниям до прыжковой проводимости по локализованным состояниям с участием фононов;

d - наличием блокирующих контактов, которые влияют на характер электропереноса при высоких температурах, т.е. когда ионная проводимость в электропроводности начинает играть существенную роль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в слабых переменных электрических полях имеет место прыжковый механизм переноса заряда по локализованным состояниям в окрестности уровня Ферми. Проведена качественная оценка параметров в рамках теории эффективной среды и приближении Мотта. Методами импедансной спектроскопии исследованы процессы переноса заряда в твердых растворах $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ в диапазоне частот $25 \div 10^6$Гц, при температурах 180, 240 и 300K. Установлено, что при 300K в области низких частот, присутствуют дополнительные вклады в проводимость, которые, по всей видимости, связанны с диффузным переносом ионов вблизи границы твердого электролита и электрода. Кривые годографа импеданса, в области низких частот и температуре 300K, характерны для диффузного импеданса Варбурга.

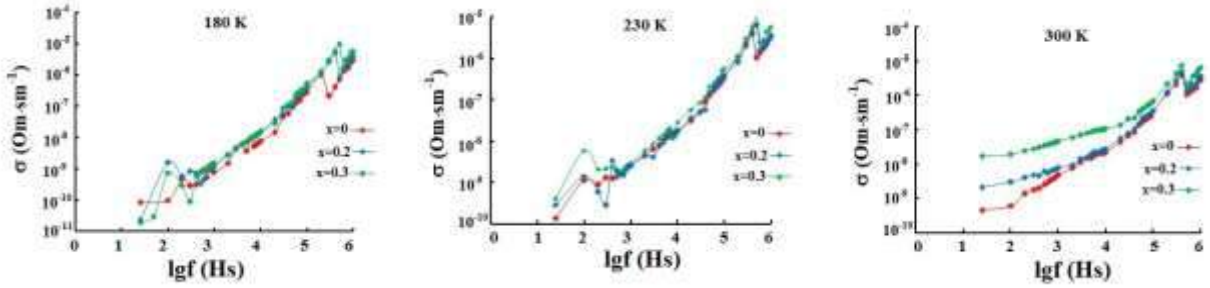


Рис.6

Частотная зависимость проводимости твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ при T=180, 230 и 300K. Кривые 1, 2 и 3 на рисунках соответствуют значениям x=0, 0.2 и 0.3.

1. A.M.Panich, R.M.Sardarly. *Physical Properties of the Low Dimensional A^3B^6 and $A^3B^3C^6{}_2$ Compounds, N.Y., Nova Science Publishers, Inc.,* (2010) 287.
2. Н.Ф.Мотт, Э.А.Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах, М., Мир,* (1982) 368.
3. I.P.Zvyagin. *In: Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics, ed. by S.*

Baranovski, John Wiley & Sons, Chichester, (2006) 339.
4. M.Pollak, T.H.Geballe. *Phys. Rev.*, **122**, (1961) 1741-1746.
5. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников, М. Наука,* (1979) 416.
6. Р.М.Сардарлы, А.П.Абдуллаев, Н.А.Алиева, Ф.Т.Салманов, М.Ю.Юсифов, А.А.Оруджева, *Название, ФТП*, **52.** (2018) 1229–1232
7. В.В.Брыксин, М.Н.Дьяконов, В.М.Муждба, С.Д.Ханин, *Название, ФТТ*, **23** (1981) 1516-1518.

$(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ BƏRK MƏHLULLARDA İMPEDANS

R.M.SƏRDARLI, F.T.SALMANOV, N.Ə. ƏLİYEVA, R.A.MƏMMƏDOV

$(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ bərk məhlullarında dəyişən sahədə yükdaşıma prosessləri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, zəif dəyişən elektrik sahəsində Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış hallar üzrə yükdaşıyıcıların keçiricilik mexanizmi sıçrayışlı xarakter daşıyır. Effektiv mühit nəzəriyyəsi və Mott yaxınlaşması çərçivəsində verilmiş mexanizmin sıçrayışlı keçiriciliyin parametrləri qiymətləndirilmişdir. $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ bərk məhlullarının $25\div10^6$Hs tezlik intervalında və 180K, 230K, 300K temperaturlarda yükdaşınma prosesləri impedans spektroskopiya metodu ilə tədqiq edilərək 300K temperaturda aşağı tezlik oblastında bərk elektrolit və elektrolitin sərhəddinə yaxın oblastda ionların diffuziyası nəticəsində əlavə keçiriciliyin yaranması göstərilir. İmpedans qodoqraf əyriləri aşağı tezliklərdə və 300K temperaturda Varburq tipli diffuz impedansına oxşardır.

IMPEDANCE OF SOLID SOLUTIONS $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$

R.M.SARDARLI, F.T.SALMANOV, N.A.ALIEVA, R.A.MAMMADOV

The processes of charge transport on alternating current in $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ solid solutions have been studied. It has been established that in weak alternating electric fields there has been a hopping mechanism of charge transfer over localized states in the vicinity of the Fermi level. A quantitative assessment of parameters was made in the framework of the effective medium theory and the Mott approximation. The using impedance spectroscopy methods in $(TlGaSe_2)_{1-x}$ $(TlInSe_2)_x$ in the frequency range of 25÷106Hz, at temperatures of 180, 240 and 300K charge transfer proses have been investigated. It has been found that at 300K in the low-frequency region, there have been additional contributions to the conductivity, which, apparently, has been associated with diffuse ion transfer near the boundary of the solid electrolyte and the electrode. Impedance locus curves, at low frequencies and at a temperature of 300K, have had characteristic of Warburg diffuse impedance.

УДК 535.37

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ $EuGa_2S_4:Er^{3+}$

О.Б.ТАГИЕВ[*,], Ф.А.КАЗЫМОВА[*], Г.С.ГАДЖИЕВА[*], Т.Ш.ИБРАГИМОВА[*]**

Институт физики НАН Азербайджана[*]
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 131
Филиал Московского Государственного Университета им. М.В.Ломоносова в г.Баку[**]
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 14
kazimova-f@mail.ru

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.2019

Ключевые слова: электролюминесценция, интенсивность, редкоземельный ион, электровозбуждение, время жизни, энергия активации.

РЕФЕРАТ

Исследована электролюминесценция (ЭЛ) в кристаллах $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ в электрических полях напряженностью $6\cdot10^4\div1\cdot10^5$В/см. Показано, что зависимость интенсивности излучения от приложенного напряжения изменяется как $\ln I\sim1/\sqrt{U}$ и обусловлена ударной ионизацией Eu. Приведены полевая и частотная зависимости интенсивности излучения. Определены энергия активации ловушечных уровней (0,8эВ) и время жизни электронов в них(50мкс).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди сложных широкозонных полупроводниковых материалов особое место занимают соединения типа $AB_2^{III}C_4^{VI}$(где A=Eu, Yb, Sm; B=Al, Ga, In; C=S, Se, Te), к числу которых относится и соединение $EuGa_2S_4$, впервые полученное в [1] и относящееся к тетрагональной сингонии (пространственная группа Fddd) с параметрами кристаллической решетки a=20,716Å, b=20,404Å и c=12,200Å [2]. В кристаллах $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ авторами [3-8] подробно исследована фотолюминесценция (ФЛ) и установлены закономерности зависимости интенсивности ФЛ от температуры, мощности возбуждающего излучения и др. Представляет интерес исследование электролюминесценции кристалла $EuGa_2S_4:Er^{3+}$. Для возникновения длительного свечения, характерного для фосфоресценции, в материал были введены ионы ербия, благодаря которым возникают ловушки, на которых растет время пребывания электронов, чем и определяется продолжительность высвечивания люминофора.

В настоящей работе приводятся результаты исследований электролюминесценции в кристаллах $EuGa_2S_4:Er^{3+}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристаллы $EuGa_2S_4$ синтезировались твердотельной реакцией бинарных соединений EuS и Ga_2S_3. В качестве активатора использовался редкоземельный элемент (РЗЭ) ербий (Er), который вводился в матрицу в виде фторидов ербия (ErF_3). Реакция осуществлялась в вакуумированных кварцевых ампулах. Синтез проводился при 1100°C в течение 5 ч. Затем температура указанной смеси уменьшалась до 800°C, при которой в течение одного часа производился отжиг [7].

«Электролюминесцентный конденсатор» (ЭЛК) на основе $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ представляет собой слоистую структуру, изготовленную следующим образом. На стеклянное основание с проводящим прозрачным слоем (двуокись олова), являющимся одним из электродов, наносили люминесцентный слой толщиной 50÷70мкм (смесь люминофора и диэлектрика-эпоксидная смола) и второй непрозрачный электрод. В качестве материала для второго электрода был использован алюминий, который наносился

путем термического напыления. К электродам подводилось переменное электрическое напряжение, которое возбуждало люминофор. Излучение проходило через прозрачный электрод и стеклянное основание.

Значение возбуждающего напряжения (50÷1000В), приложенного к ЭЛК, зависит от толщины слоя люминофора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 представлены спектры электролюминесценции кристаллов $EuGa_2S_4:Er^{3+}$. Видно, что спектр люминесценции состоит из одной интенсивной широкой полосы излучения с максимумом при 0,55мкм, обусловленной $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ переходом иона Eu^{2+} [7]. Энергетическое положение этой полосы ЭЛ совпадает с энергетическим положением полосы фотолюминесценции [8].

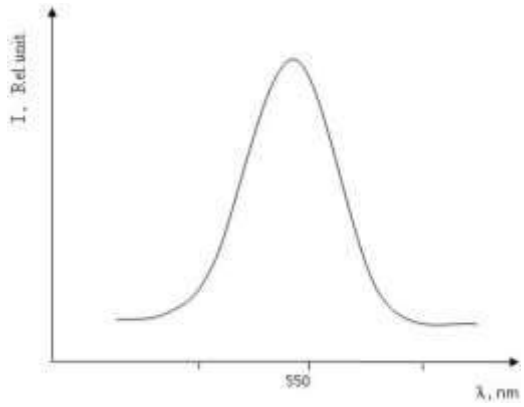


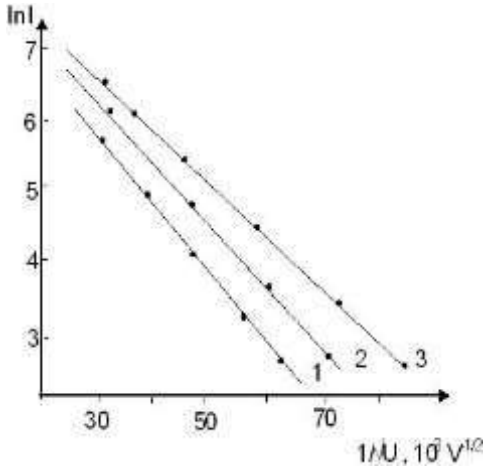
Рис.1
Спектр ЭЛ кристалла $EuGa_2S_4:Er^{3+}$

На Рис.2 (а) дана зависимость интенсивности излучения от напряжения при разных частотах в координатах lnI~1/√U. Экспериментальные точки дают прямую линию в этих координатах, т.е. интенсивность излучения экспоненциально растет с напряжением и подчиняется обычной эмпирической формуле:

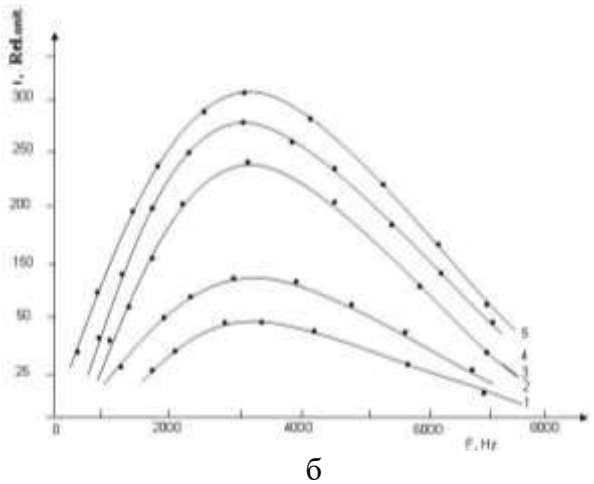
$$I = I_0 \exp(-\frac{b}{\sqrt{U}}), \qquad (1)$$

где I - интенсивность, U - приложенное напряжение, I_0, b - величины, не зависящие от напряжения.

Линейная зависимость lnI~1/√U дает основание считать, что механизм ЭЛ в кристалле $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ обусловлен ударной ионизацией примесных центров носителями заряда, ускоренными электрическим полем. ЭЛ наблюдалась при электрических полях порядка $6\cdot10^4 \div 1\cdot10^5$В/см.



а



б

Рис.2
Зависимость интенсивности излучения от напряжения при разных частотах в кристаллах $EuGa_2S_4$:Er; 1-200Гц, 2-300Гц, 3-400Гц (а), частотная зависимость излучения при разных напряжениях в кристаллах $EuGa_2S_4$: Er, U(В): 1-50, 2-400, 3-600, 4-800, 5-1000 (б).

По данным [9], при увеличении частоты поля интенсивность излучения проходит через максимум или насыщается. Некоторые авто-

ры [10,11] обнаружили, что интенсивность излучения сильно изменяется с частотой возбуждающего напряжения. Частотная характеристика свечения была нами исследована при постоянном значении внешнего переменного напряжения.

На Рис. 2 (б) показана частотная зависимость интенсивности излучения соединения $EuGa_2S_4$: Er^{3+}. Видно, что в спектрах максимум наблюдается при частоте 3000Гц. При низких частотах интенсивность растет с увеличением частоты поля. Для интерпретации частотной зависимости в узком интервале частот существуют несколько теоретических работ [10,12].

Согласно [12], уменьшение интенсивности ЭЛ при больших частотах связано с тем, что неравновесные носители, инжектированные первым импульсом напряжения, до появления второго импульса не успевают рекомбинировать с центрами излучения, вследствие чего эти неравновесные носители находятся в квазиравновесном состоянии. Это приводит к падению интенсивности излучения при высоких частотах.

На Рис.3 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость интенсивности излучения и тока от приложенного напряжения.

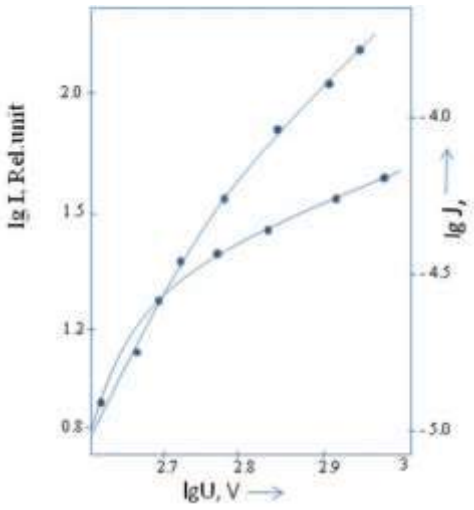


Рис.3

Зависимость интенсивности излучения и тока, проходящего через систему Al-$EuGa_2S_4$:Er-SnO_2 от приложенного напряжения.

График зависимости I(U) идет более круто, чем зависимость J(U). Согласно теории ударной ионизации, интенсивность излучения определяется не только полевой зависимостью числа свободных носителей, но и полевой зависимостью вероятности ударной ионизации α. В работе [13] $\alpha \sim \exp(-nb/E^n)$, где *n* изменяется от 1 до 2 и b постоянная величина. Для такого механизма ЭЛ величина lg(J/I) изменяется линейным образом в зависимости от U^{-n}. На Рис.4 в координатах $\lg(J/I) \sim f(10^3/U)$ построена такая зависимость (I - интенсивности излучения, J - ток). Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на одну прямую при n=1, что указывает на наличие механизма ударной ионизации.

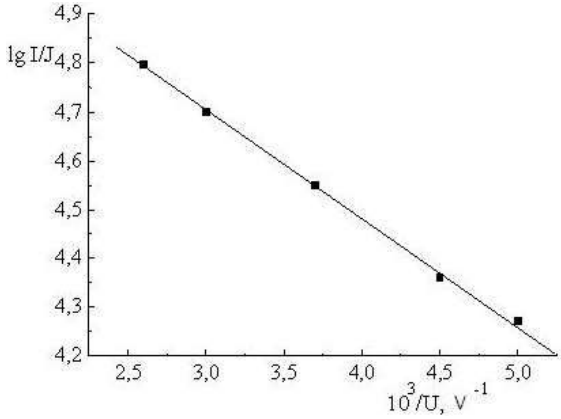


Рис.4

Зависимость lg(I/J)~f(U) в кристаллах $EuGa_2S_4:Er^{3+}$.

Для подтверждения механизма ударной ионизации ЭЛ нами проанализирован механизм прохождения тока в зависимости от напряжения. С этой целью экспериментальные значения тока и напряжения построены в различных координатах. Так как в рассматриваемых структурах между электродом и активным материалом не использованы специальные диэлектрические прослойки, считаем, что прохождение тока обусловлено механизмом термополевой эмиссии. На поверхности материала имеются потенциальные барьеры, способствующие созданию сильного электрического поля, которое может ускорить носители заряда до оптических переходов. Выполнение вышеуказанных закономерностей позволяет заклю-

чить, что электролюминесценция обусловлена ударной ионизацией электронов с Eu^{2+}, образующих решетки $EuGa_2S_4:Er^{3+}$.

Полученные экспериментальные данные также проанализированы в соответствии с [14]. В этой работе дается формула для оценки энергетической глубины ловушек, участвующих в излучательном процессе электролюминесценции и среднее время их жизни. Эти параметры были определены из зависимости интенсивности излучения от частоты внешнего возбуждающего электрического напряжения U

$$I = p\exp(-\frac{q}{F}), \qquad (2)$$

где $p=\frac{n_0}{\tau}\exp(-\frac{b}{\sqrt{U}})$, $q=\frac{1}{4\tau}$ - наклон кривых, F- частота возбуждающего напряжения.

Зная величину наклона прямых $\lg I = f\left(-\frac{1}{F}\right)$, можно оценить среднее время жизни ловушек

$$\tau = \frac{1}{4q}. \qquad (3)$$

Время жизни ловушек выражается через энергию активации следующим образом [13]

$$\tau = \frac{1}{S}\exp(\frac{E}{kT}), \qquad (4)$$

где S - частотный фактор, к - коэффициент Больцмана, Е - энергия активации, Т - температура.

Используя выражения (3) и (4), получаем, что

$$E=2{,}3\kappa T\lg(\frac{S}{4q}.) \qquad (5)$$

По формулам (3) и (5) определены важнейшие параметры ловушек: энергия активации (0,8эВ), время жизни (τ=50мкс).

Яркость ЭЛК, работающего на переменном или постоянном напряжении, со временем постепенно уменьшается. Это явление связано с изменением свойств (старением) люминофоров. Зависимость яркости от времени представлена на Рис.5. Конденсаторы держали под напряжением 220В, при частоте 30кГц в течение 20 часов.

Изменение яркости ЭЛ в процессе непрерывной работы наблюдалось в течение небольшого (порядка десятка часов) времени работы. Спад яркости, во-первых, необратим, а во-вторых, наиболее интенсивен в первые часы работы и замедляется с течением времени.
Изменение яркости ЭЛ со временем описывается следующей эмпрической формулой [15]

$$B = \frac{B_0}{1+(\frac{t}{t_c})^m}, \qquad (6)$$

где B, B_0 соответственно, текущее и начальное значения яркости; t - время, в течение которого измерялось ослабление яркости ЭЛ, t_c - константа, имеющая физический смысл времени, через которое яркость снижается наполовину, что в литературе называется временем полуспада.

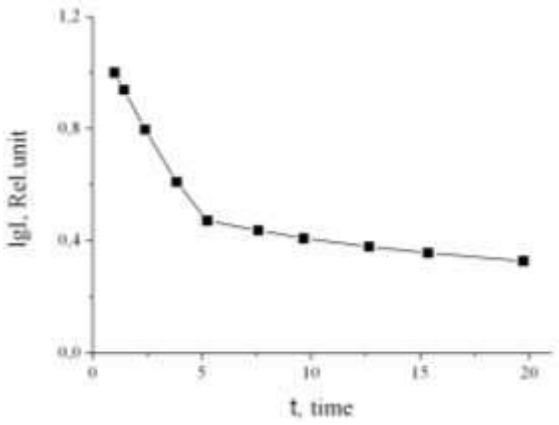


Рис.5
Старение люминофора с зеленым свечением.

Время полуспада зависит от химического состава электролюминофора, конструкции электролюминесцентного конденсатора, природы связующего диэлектрика, режима возбуждения, параметров окружающей среды (температуры и влажности) [16-18].

Для определения m и t_c удобно переписать выражение (6) в следующем виде

$$\frac{B_0}{B} - 1 = (\frac{t}{t_c})^m. \qquad (7)$$

Из (7) следует, что между $\lg(\frac{B_0}{B}-1)$ и lgt существует линейная зависимость, которая дает прямую линию с наклоном q. Типичные значения m, определенные по наклону экспериментальных прямых, лежат в диапазоне 0.5÷1.

Пересечение $\lg(\frac{B_0}{B}-1)=0$ указывает на время полуспада t_c. Использовав этот метод, мы оценили значения m=0.87 и t_c=7.28 часов для ЭЛК с люминофором $EuGa_2S_4$: Er^{3+}. Экспериментальные результаты показывают, что в ЭЛК на основе $EuGa_2S_4$: Er^{3+} такая закономерность выполняется в широком интервале электрических полей и температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что электролюминесценция в исследуемом соединении $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ обусловлена ударной ионизацией центров люминесценции или решетки основания. Установлена закономерность старения люминофора, определены энергия активации (0,8эВ), время жизни (50мкс) ловушек, время полуспада (7.28 часов).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики-Грант № EİF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/01/

1. R.Eholie, O.Gorochov, M.Guittard, A.Mazuzier, J.Flahaut. *Les composesde type $PbGa_2Se_4$; EuM_2X_4; Sr M_2X_4 et PbM_2X_4 (avec M=Al, Ga et X=S,Se), Bull.Cos.Chim. Fr.*, № **3** (1971) 747-1750.
2. R.Roques, R.Rimet, J.P.Declerq, G.Germain. *Determination de la structure crystalline de $EuGa_2S_4$, Acta. Cryst., B*, **35** (1979) 555-557.
3. Г.Б.Абдуллаев, О.Б.Тагиев, Г.М.Нифтиев, О.М.Алиев. *Фотолюминесценция монокристаллов $EuGa_2S_4$, ЖПС*, **53** (1985) 157.
4. O.B.Tagiev, G.M.Niftiev, I.M.Askerov. *The Frenkel thermal-field emission $EuGa_2S_4$, Phys. stat. sol. (a)*, **78** (1983) k43-k46.
5. O.B.Tagiev, Gl.N.Ibragimova. Optical properties of $EuGa_2S_4$, Phys. Stat. sol. (a), **97** (1986) k49-k52.
6. А.Н.Георгобиани, Б.Г.Тагиев, О.Б.Тагиев, С.А.Абушов, Ф.А.Кязимова, Т.Ш.Гашимова, С.Сююнь (Xu Xurong). *Температурные зависимости фотолюминесценции и времени жизни возбужденных состоянии ионов Eu^{2+} в $EuGa_2S_4$ и $EuGa_2S_4:Er^{3+}$, Неорг. мат.*, **45** (2009) 152-158.
7. C.Barthou, P.Benalloul, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev et.al. *Energy transfers between Eu^{2+} and Er^{3+} in $EuGa_2S_4$: Er, J. of Physics: Condensed matter.*, **16** (2004) 8075-8084.
8. А.Н.Георгобиани, С.А.Абушов, Ф.А.Казымова, Б.Г.Тагиев, О.Б.Тагиев, П.Беналоул, К.Бартоу. *Люминесценция $EuGa_2S_4:Er^{3+}$, Неорг. мат.,* **42** (2006) 1304-1307.
9. Frank Matossi Sol. Nudelman. *Time-Average Electroluminescence output of some zinc sulfide phosphor, J. Electrochem. Soc.,* **103** (1956) 34-38.
10. А.Г.Гольдман. *Новый эффект электролюминесценции черного карборунда, ДАН СССР,* **135** (1960) 1108-1110.
11. J.F.Waymonth. Optical measurementso on electroluminescent zinc sulfide, J.Electrochem.Soc., **100** №2 (1953) 81-84.
12. G.G.Harman, R.L.Ragbold. *Measurement of Minority Carrier lifetime in SiC by a novel electroluminescent method, J. Appl. Phys.,* **32** (1961) 216-217.
13. N.A.Vlasenko, Z.L.Denisova, V.S.Khomchenko. *Electroluminescence of SiO_x-LnF_3 Thin film, Phys. stat. sol (a),* **81** (1984) 657-660.
14. R.P.Khare, M.A.Khare. *New method of analysis of traps taking part in the electroluminescence process, J. Phys. stat. sol. (a),* **65** (1981) 725-729.
15. И.К.Верещагин, В.А.Ковалев, В.А.Селезнев. *Старение электролюминофоров с синим свечением, ЖПС,* **32** (1980) 913-916.
16. И.К.Верещагин, Е.В.Волынцева, С.М.Кокин. *Старение электролюминофоров с синим свечением в присутствие влаги, Извест. вузов, Физика,* **10** (1982) 113-114.
17. И.К.Верещагин, С.М.Кокин, В.А.Селезнев. *Старение электролюминофоров, Изв. АН СССР, сер. Физика,* **49** (1985) 1940-1943.
18. И.К.Верещагин. *Электролюминесцентные источники света, М.: Энергоатомиздат*, (1990) 168

$EuGa_2S_4$ Er^{3+} KRİSTALINDA ELEKTROLÜMİNESSENSİYA

O.B.TAĞIYEV, F.A.KAZIMOVA, G.S.HACIYEVA, T.Ş.İBRAHİMOVA

İntensivliyi $6\cdot10^4\div1\cdot10^5$V/sm olan elektrik sahəsində $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ kristallarında elektrolüminessensiya hadisəsi tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, şüalanma intensivliyininverilən gərginliklərdən asılılığı Lnİ~1/U qanunun ilə dəyişir və Eu-nun zərbə ilə ionlaşması ilə baglıdır. Şüalanma intensivliyinin sahə və tezlik asılılıqları verilmişdir. Tələ səviyyələrinin aktivasiya enerjisi (0.8eV), onlardakı elektronların yaşama müddəti (50mks) təyin olunmuşdur.

ELECTROLUMINESCENCE IN $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ CRYSTALS

O.B.TAGIYEV, F.A.KAZIMOVA, G.S.HAJIYEVA, T.S.IBRAGIMOVA

Electroluminescence (EL) in $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ crystals in electrical fields with strength of $6\cdot10^4\div1\cdot10^5$V/cm has been investigated. It has been shown that radiation intensity dependence on applied strength changes as $\ln I\sim1/\sqrt{U}$ and has been due to impact ionization of Er ions. Field and frequency dependences of radiation intensity have been presented. Activation energy (0.8eV) and life time (50ms) of trap levels have been determined.

PACS: 61.80.Ed; 72.80Tm; 72.22Ej

QAMMA ŞÜALANMA İLƏ MODİFİKASİYA OLUNMUŞ POLİETİLEN/CdS NANOKOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ

A.M.MƏHƏRRƏMOV, A.A.ŞÜKÜROVA, M.A.NURİYEV

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143, Bakı, B.Vahabzadə, 9
musa_nuriev@mail.ru

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

REFERAT

Təqdim edilən işdə orientasiya olunmuş aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE) və onun əsasında formalaşdırılaraq alınmış ASPE/CdS nanokompozitləri tədqiq edilmişdir. ASPE/CdS nanokompozitlərinin γ-şüalanmadan əvvəl və sonra dielektrik nüfuzluğunun ε, dielektrik itki bucağı tangensinin tgδ və xüsusi müqavimətin ρ temperatur asılılıqları ölçülmüş və onların müqayisəli analizi aparılmışdır.

Aparilan tədqiqatlar göstərmişdir ki, şüalanmış ASPE/CdS nanokompozitlərində elektrofiziki parametrlərin dəyişməsi tikilmə və destruksiya prosesləri sürətlərinin nisbətindən və radiasiyanın təsirindən sonra həcmdə polimer matrisa ilə CdS nanohissəcikləri arasında adqeziv qarşılıqlı təsirin xarakterindən asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, 50kQr dozada şüalandırılmış ASPE/CdS kompozitləri daha yüksək termik stabilliyə və dielektrik xassələrinə malikdir.

Açar sözlər: Aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE), kadmium sulfid (CdS), nanokompozit, γ-şüalanma

GİRİŞ

Son zamanlar müxtəlif təyinatlı nanomaterialların alınmasına və tədqiqinə maraq xeyli artmışdır. Polimer matrisalı nanokompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsirlərin, kompozitin ayrı-ayrı komponentlərinin strukturunun, səthlərinin aktivliyinin, elektrofiziki, o cümlədən dielektrik parametrlərinin (ε, tgδ) temperatur və tezlik asılılıqlarının tədqiqinin geniş praktiki əhəmiyyəti vardır [1-5]. Bu aspektdən yanaşdıqci genişzolaqlı yarımkeçirici olan CdS bir doldurucu kimi yaxşı fotokatalitik aktivliyə, yüksək kimyəvi və termik stabilliyə malik kompozitlərin alınmasında istifadə oluna bilər [6-10]. Polimer-yarımkeçirici kompozitlərinin tətbiqi ilk növbədə onların fotokatalitik xassələrinə əsaslanan foto- və optik çeviricilərdə, ultrabənövşəyi filtrlərdə və qaz sensorlarında istifadəsini nəzərdə tutur [11-14].

Polimer matrisada müxtəlif təyinatlılı nanodispers doldurucular formalaşdırmaqla onların elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinin idarə olunması məsələsi müxtəlif xarakteristikalı materialların alınması, ümumiyyətlə materialşünaslıq sahəsində geniş imkanlar açır. Ona görə də müxtəlif tərkibli nanokompozit materialların alınması, onların elektrofiziki xassələrinin kənar təsir vasitəsi ilə modifikasiya proseslərinin tədqiqi bugün də aktual olaraq qalır[14-16]. Elektrofiziki xassələr dedikdə materialın elektrik keçiriciliyi, dielektrik nüfuzluğu, dielektrik itkilərinin bucaq əmsalı kimi xarakteristikaları nəzərdə tutulur.

Dünyada polimerlərin radiasion üsullarla modifikasiyasının həyata keçirilməsi çox geniş tətbiq olunur. Polimer və kompozitlərin elektrfiziki xassələrinə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirinin öyrənilməsi, onlarda radiasiyanın təsirindən sonra baş verə biləcək hadisələrin proqnozlaşdırılmasına da imkan verir [14,17-20]. Buna görə də, polimerlərdə və onlar əsasında alınan kompozitlərdə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsiri zamanı baş verən proseslərin araşdırılması vacib məsələlərdəndir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Nanokompozitlərin alınması üçün böyük maraq kəsb edən metodlardan biri əvvəlcədən hazırlanmış məsaməli struktura malik polimer matrisanın məsamələrində yarımkeçirici hissəciklərin formalaşdırılmasıdır [21,22]. Təqdim olunan işdə kürəkşəkilli kəsilmiş polimer təbəqələrdə nanoməsaməli struktur onların adsorbsion aktiv maye (AAM) mühitində biristiqamətli orientasiyalı dartılması üsulu ilə alınmışdır. AAM qismində izopropanol spirtinin suda 30% məhlulundan istifadə olunmuş, orientasiya müxtəlif zaman müddətində, sabit P=7,5MPa dartma qüvvəsinin təsiri altında aparılmışdır.

Tədqiqat obyekti olan nanokompozitlər h~50mkm qalınlıqlı aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE) əsasında alınmış nanoməsaməli struktura malik təbəqələr əsasında formalaşdırılmışdır. Matrisanın məsamələrində nanohissəciklərin formalaşdırılması zamanı nisbi uzanma 300K temperaturda polimer təbəqənin ilkin uzunluğunun ~90-110%-i qədər olmuşdur [22].

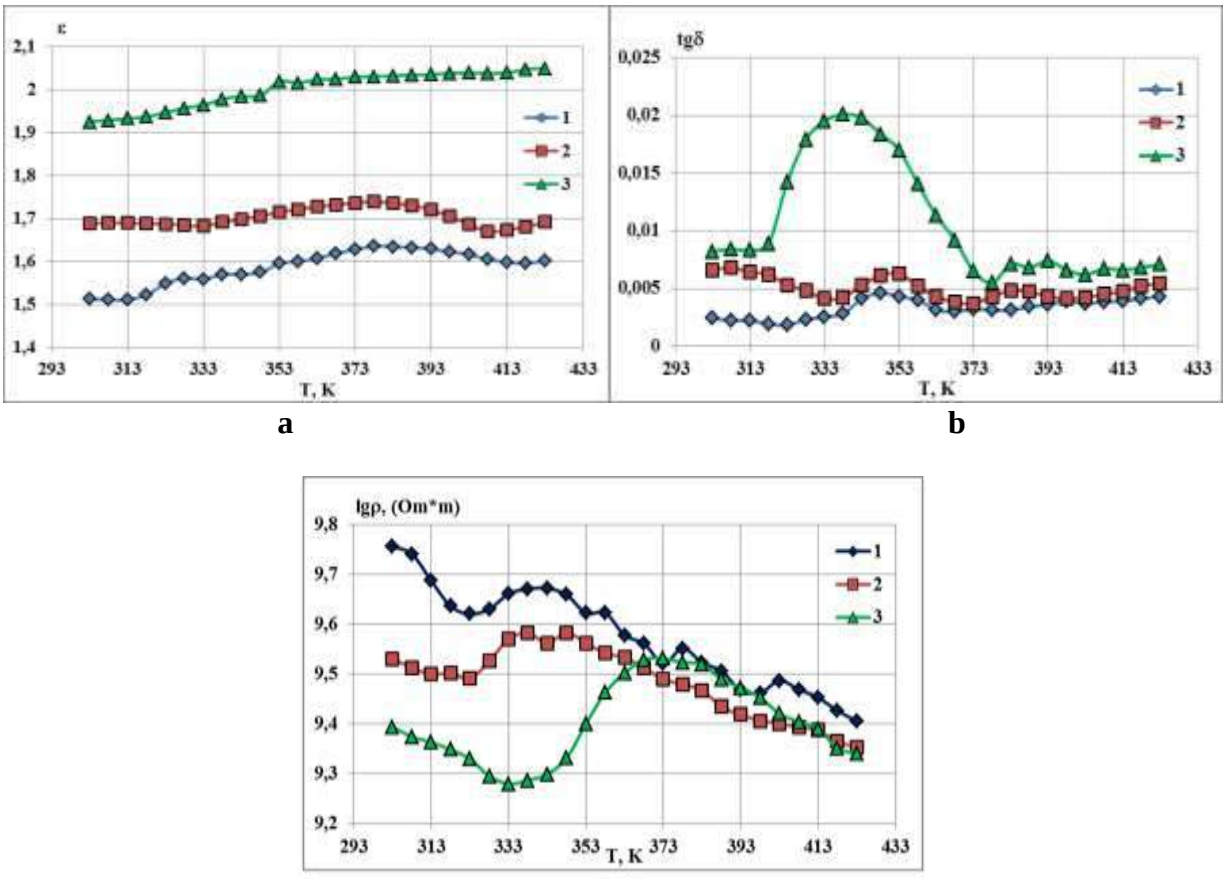
Orientasiya üsulu ilə alınmış məsamələrdə kimyəvi sorbsiyası üsulu ilə təyinatından asılı olaraq müxtəlif birləşmələr formalaşdırmaq olar. Bu üsulla hissəciklərin formalaşması zamanı polimerin məsamələrində ardıcıl olaraq sorbsiya olunmuş anion və kationlar arasında gedən reaksiya səbəbindən uyğun birləşmənin nanohissəcikləri formalaşır. ASPE matrisada CdS nanohissəciklərinin formalaşdırılması zamanı 0,1mol/l qatılıqlı Na_2S duzunun və 0,05mol/l qatılıqlı $CdCl_2$ duzunun məhlulundan istifadə olunmuşdur. Anion və kationların bir dəfə sorbsiya prosesini tsikl adlandırsaq, onda tsikillərin sayını (n) və davam etmə müddətini (t) dəyişməklə polimer matrisada formalaşdırılan nanohissəciklərin miqdarını və ölçülərini idarə etmək olar. Polimer matrisada hissəciklərin formalaşmasına nəzarət hər tsikldən sonra təbəqənin rənginin dəyişməsinə görə aparılmışdır.

AAM-də deformasiya olunmuş nümunələr və onların əsasında alınmış nanokompozitlər destillə olunmuş suda bir neçə dəfə yuyulduqdan sonra quruducu şkafda 30-40^{0}C temperaturda 1 saat müddətində qurudulmuşdur. Təqdim etdiyimiz işdə orientasiya olunmuş ASPE və onun əsasında 3 və 6 tsikldə formalaşdırılaraq alınmış ASPE/CdS nanokompozitləri tədqiq edilmişdir. ASPE/CdS nanokompozitlərinin γ-şüalanmadan əvvəl və sonra dielektrik nüfuzluğunun ε, dielektrik itki bucağı tangensinin tgδ və xüsusi müqavimətinin ρ temperatur asılılıqları ölçülmüş və onların müqayisəli analizi aparılmışdır.

Ölçmələr müstəvi paralel, yayla sıxılmış elektrodlar arasında yerləşdirilmiş nümunələrdə aparılmışdır və təkrar, ikinci ölçmənin nəticələri təqdim edilmişdir. ε, tgδ və ρ_v kəmiyyətlərinin qiymətləri dəyişən elektrik sahəsində E7-20 immitans ölçənlə, 2,5K/dəq qızma sürəti ilə, 293-433K temperatur intervalında ölçülmüşdür. Nümunələrin şüalandırılması Co^{60} izotopu əsasında işləyən MRX-γ-25M markalı qurğuda aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Aşağıda orientasiya olunmuş ASPE və onun əsasında 3 və 6 tsikldə formalaşdırılmış ASPE/CdS nanokompozitlərinin ε=f(T), tgδ=f(T) və ρ=f(T) asılılıqları verilmişdir (Şəkil 1). ε=f(T) asılılığından (Şəkil 1,a) görünür ki, dielektrik nüfuzluğunun qiyməti gözlənildiyi kimi, tərkibdə doldurucunun miqdarı artdıqca artır. ε=f(T) asılılığında müşahidə olunan cüzi artım güman ki, temperaturun təsirindən makromolekulların yürüklüyünün artması ilə əlaqəli olub, doldurucunun miqdarından da asılıdır. Məlumdur ki, dielektrik nüfuzluğunun qiyməti ASPE üçün ~2,1÷2,3 ətrafında dəyişir. Lakin orientasiyalı dartılma ASPE matrisanın həcmində məsaməli struktur formalaşmasına gətirir, nəticədə ε kəmiyyətinin ədədi qiyməti azalır və ölçmə aparılan temperatur intervalında ~1,5÷1,6 arasında dəyişir. Bu qiymət fiziki üsulla formalaşdırılan məsaməli polietilen üçün ε kəmiyyətinin ədədi qiymətinə çox yaxındır [23]. Tsikllərin sayı artdıqca nanokompozitlərdə ε kəmiyyətinin ədədi qiyməti ~1,9 qiymətinə qədər artır. Hesab edirik ki, buna səbəb bir tərəfdən CdS nanohissəciklərinin konsentrasiyasının artması, digər tərəfdən CdS üçün dielektrik nüfuzluğunun yüksək qiymətə (ε_{CdS}~9) malik olmasıdır. tgδ=f(T) asılılığından (Şəkil1,b) göründüyü kimi, öyrənilən temperatur intervalında polimerə məxsus əyridə bir maksimum (1 əyrisi), kompozit halında isə biri çiyin olmaqla iki maksimum (2 və 3 əyrisi) müşahidə olunur.



a **b**

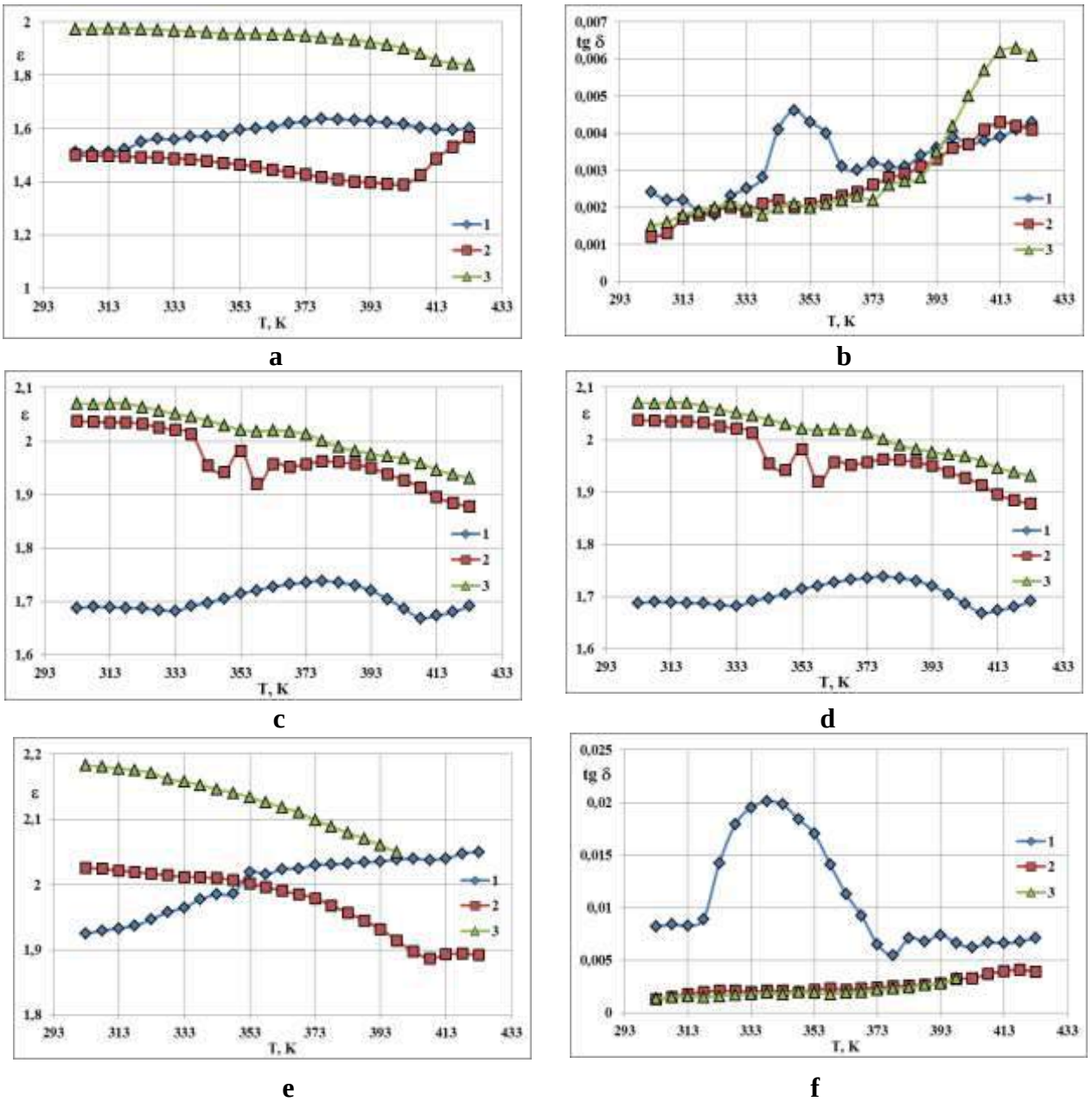
c

Şəkil 1

Orientasiya olunmuş ASPE və ASPE/CdS nanokompozitlərinin ε=f(T) (a), tgδ=f(T) (b) və lgρ=f(T) (c) asılılıqları: 1-ASPE; 2-3tsiklCdS; 3-6tsiklCdS

Dəyişən elektrik sahəsində aparılan ölçmələr zamanı nümunələrin lgρ=f(T) temperatur asılılığında (Şəkii1, c), aşağı temperaturlar oblastında güman ki, çox az miqdarda su molekullarının relaksasiyası ilə əlaqəli minimum müşahidə edirik. Bu minimumun parametrləri ASPE/3tsiklCdS kompozitində təmiz ASPE ilə müqayisədə ancaq müqavimətin qiymətinə görə fərqlənir. ASPE/6tsiklCdS kompozitində isə çox fərqli, yəni daha dərin və geniş temperatur intervalına malik minimum müşahidə edirik. Hesab edirik ki, bunun səbəbi 6 tsikldə formalaşdırılmış nümunələrdə səth və səthə yaxın oblastda formalaşmış CdS nanohissəcikləri konsentrasiyasının yüksək olması və onların H-OH qrupları ilə qarşılıqlı təsir enerjisinin daha geniş diapazonu əhatə etməsi ilə əlaqədardır. Digər tərəfdən, formalaşma tsikli artdıqca məsamələrdə yaranan nanohissəciklərin konsentrasiyası artır, sorbsiya kanallarının ölçüləri isə kiçilir, nəticədə həm sorbsiya, həm də desorbsiya prosesləri çətinləşir və prosesin baş verməsi üçün daha yüksək enerjiyə ehtiyac duyulur.

Bu alınmış strukturların elektrofiziki xassələrinə qamma şüalanmanın təsirinin araşdırılması kompozitlərin elektrofiziki xassələrinin modifikasiya edilməsi baxımından maraq kəsb edən mövzulardan biridir. Bu məqsədlə müxtəlif dozalarda γ-şüalanma ilə işlənmiş orientasiya olunmuş ASPE və onun əsasında formalaşdırılmış ASPE/CdS nanokompozitlərinin elektrofiziki xassələri - dielektrik xarakteristikaları və xüsusi müqavimətinin temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur. ε=f(T) asılılıqlarından göründüyü kimi orientasiya olunmuş ASPE və onun əsasında formalaşdırılmış ASPE/CdS nanokompozitlərinə γ-şüalanmanın təsiri, ölçmə aparılan temperatur intervalında dielektrik nüfuzluğu qiymətinin nisbi artmasına səbəb olur (Şəkil 2).



Şəkil 2.

Orientasiya olunmuş ASPE (a,b) ASPE/3tsiklCdS (c,d) və ASPE/6tsiklCdS (e,f) nanokompozitlərinin ε=f(T) (a,c,e) və tgδ=f(T) (b,d,f) asılılıqları: 1-ilkin; 2-50kQr; 3-100kQr

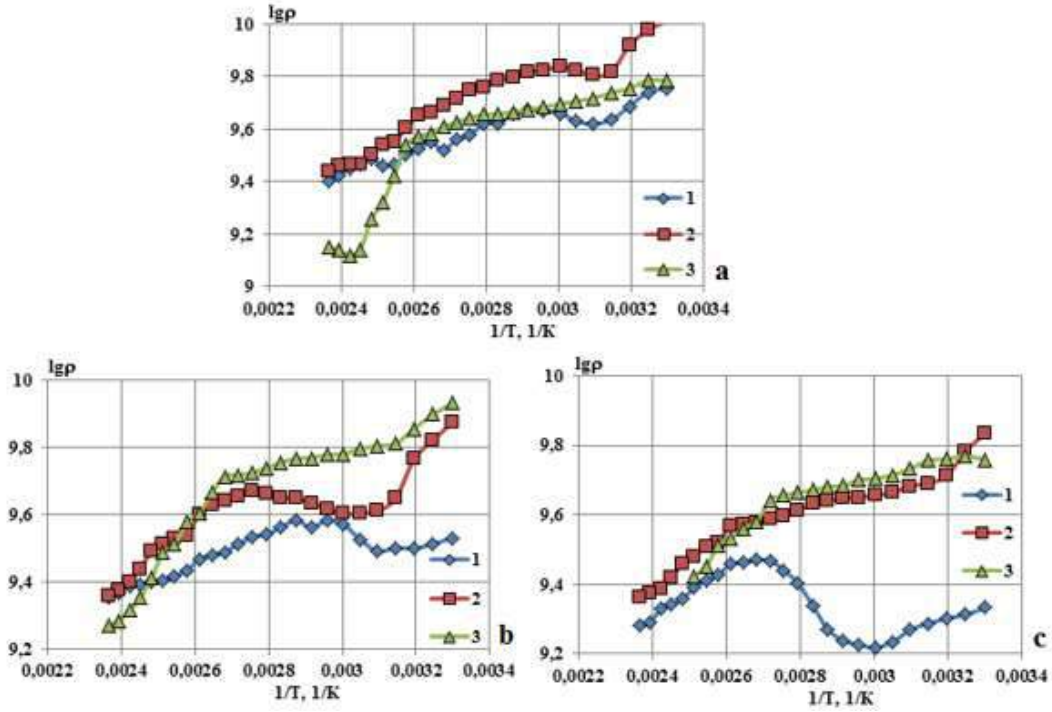
Asılılıqlardan görünür ki, qamma şüalanmanın təsiri ε-nun qiymətinin ASPE üçün ~2,0 və ASPE əsasında hazirlanmış nanokompozitlər üçün isə ~2,2 qiymətinə qədər artmasında özünü göstərir. Hesab edirik ki, ε-nun qiymətinin artması, şüalanmadan sonra polimer matrisada yaranan radiasiya defektləri və polimerin həcmində matrisa ilə CdS nanohissəciklərinin fazalararası sərhəddində Maksvel-Vaqner polyarizasiyasının nəticəsidir [2,3].

Bu nümunələrdə dielektrik itkilərinin tədqiqi göstərir ki, ASPE matrisanın tgδ=f(T) asılılığında aşağı temperaturlar intervalında müşahidə olunan maksimumun amplitud və yarımeninin qiymətində nanohissəciklər daxil edildikdən sonra artma müşahidə olunmuşdur. Məlumdur ki, temperatur asılılıqlarının belə gedişi dipol-relaksasiyası polyarizasiyasına malik materiallara xas xüsusiyyətdir. ASPE qeyri polyar polimer olduğundan dipol polyarizasiyası mexanizminin ona xas olduğunu söy-

ləmək olmaz. Lakin, orientasiya olunmuş polimer təbəqənin həcmində olan nanoölçülü məsamələr və bu məsamələrə sorbsiya olunmuş polyar su molekulları özlərini dipollar kimi apara bilər və sistemin relaksasiyası dipol-relaksasiyası mexanizmi ilə izah oluna bilər və bu zaman söhbət dəyişən elektrik sahəsinin təsiri ilə məsamələrin sərhəddinə yığılmış yüklərin relaksasiyasından getmiş olacaq. tgδ=f(T) asılılığında aşağı temperaturlarda müşahidə olunan maksimum yüklərin məsamələrin sərhəddinə axınının, su molekuluna məxsus dipolların və polimer zəncirlərinin yürüklüyünün dəyişməsinin nəticəsidir. Temperaturun sonrakı artımı ilə müşahidə olunan tgδ-nın cüzi artımı güman edirik ki, ümumi sistemin keçiriciliyinin artması ilə əlaqədardır [3]. Göründüyü kimi doldurucunun konsentrasiyasının artması maksimumun amplitudunun artmasına və yerinin aşağı temperaturlara tərəf sürüşməsinə səbəb olur.

Qamma şüalanmanın təsirindən sonra tgδ=f(T) asılılığında makromolekulların yürüklüyü və relaksasiyası ilə bağlı olan maksimum itir və ölçmə aparılan intervalda tgδ-nın qiymətləri stabilləşir. Bunun səbəbi, güman edirik ki, şüalanma zamanı nümunələrin nisbətən qızması və bu zaman su molekullarının desorbsiyası və radiasion tikilmə prosesləri nəticəsində ASPE və ASPE/CdS kompozitlərində makromolekul zəncirlərinin yürüklüyünün aşağı düşməsidir. Bundan başqa kompozitdə nanodoldurucu ilə matrisa arasında qarşılıqlı təsirin (əlaqənin) güclənməsi polimer zəncirlərinin yürüklüyünün azalmasına, radiasion tikilmə isə su molekullarının təkrar sorbsiyasını çətinləşdirərək tgδ parametrinin stabilləşməsinə səbəb olur.

ASPE və ASPE/CdS kompozitlərinin xüsusi müqavimətinin temperatur asılılıqları da (Şəkil 3.) yuxarıda qeyd etdiyimiz relaksasiya mexanizminin doğru olduğunu təsdiq edir.



Şəkil 3

Orientasiya olunmuş ASPE (a), ASPE/3ts.CdS (b) və ASPE/6ts.CdS (c) nanokompozitlərinin *lgρ=f(1/T)* asılılıqları: 1-ilkin; 2-50kQr; 3-100kQr.

Görürük ki, lgρ=f(1/T) asılılığının yuxarı temperaturlu hissəsində ASPE ilə müqayisədə nanokompozitlərə məxsus əyrilər daha böyük meyl bucağına malikdir. Bu, polimerlə müqayisədə kompozitə məxsus keçiriciliyin aktivləşmə enerjisinin doldurucunun konsentrasiyasının artması ilə artdığını təsdiq edir. Bundan başqa, polimerə məxsus asılılığın aşağı temperaturlar oblastında müşahidə olunan kiçik ölçülü minimumun, ASPE/3tsiklCdS kompozitində dərinliyinin azaldığını və

ASPE/6tsiklCdS-də isə stabilləşdiyini görürük. Qamma şüalanmanın təsirindən sonra kompozitlərin lgρ=f(1/T) asılılığında, aşağı temperatur intervalında görünən nisbi stabilləşmə (minimumun itməsi) polimer matrisanın makromolekulları ilə formalaşdırılmış nanohissəciklərin səthi arasında tikilmənin nəticəsidir. Asılılıqlardan göründüyü kimi ilkin nümunələr üçün meyl bucağının dəyişməsi həm doldurucunun konsentrasiyasının artması (əyri 1, a,b,c), həm də şüalanma dozasının artması ilə artır (əyri 1,2,3). Hesab edirik ki, məsamələrdə nanohissəciklərin konsentrasiya və ölçülərinin artması ilə polimerlə qarşılıqlı təsirdə olan nanohissəciklərin effektiv səthi artır, bu isə yüksək temperaturlarda lgρ=f(1/T) asılılığında (əyri1; a, b, c) termik aktivliyin artması ilə müşayiət olunan meyl bucağının artmasına gətirib çıxarır. Asılılıqların müqayisəsinə əsasən 50 kQr dozada şüalandırılmış ASPE/CdS kompozitlərinin daha yüksək termik stabilliyə və dielektrik xassələrinə malik olduğunu görürük.

NƏTİCƏ

Aparilan tədqiqatların nəticəsində deyə bilərik ki, şüalanmış ASPE/CdS nanokompozitlərində elektrofiziki parametrlərin dəyişməsi tikilmə və destruksiya prosesləri sürətlərinin nisbətindən və radiasiyanın təsirindən sonra həcmdə polimer matrisa ilə CdS nanohissəcikləri arasında adqeziv qarşılıqlı təsirin xarakterindən asılıdır.

1. М.А.Нуриев, А.М.Магеррамов, А.А.Шукюрова, А.И.Гасымова. *Влияние гамма облучения на диэлектрические свойства нанокомпозитов ПЭНП/CdS, Межд. научный форум «Ядерная наука и технологии», Алматы,* (2017)197.
2. Б.Н.Сажин, А.М.Лобанов и др. *Электрические свойства полимеров, Л. Химия*, (1986) 224.
3. Б.М.Тареев. *Физика диэлектрических материалов, М.: Энергоиздат*, (1982).
4. M.A.Nuruyev, A.M.Maharramov, A.A.Shukurova, I.M.Nuriyev. *Influence of heat treatment on the conductivity and radiothermoluminescence of nanocomposites LDPE-CdS obtained by the method of crazing in liquid media, International Journal of Materials Science and Applications*, **3** (6-1) (2014) 7-10.
5. А.Е.Варфоломеев, А.В.Волков, Д.Ю.Годовский, Д.Ф.Зарецкий, Ю.А.Малов, М.А.Москвина. *Оптические свойства полупроводниковых кластеров в полимерной матрице, Письма в ЖЭТФ*, **62 (**1995) 344-348.
6. M.A.Nuriev, A.M.Maharramov, A.A.Шукюрова, I.M.Nuruyev. *Electrical Properties of PLD-CdS Nanocomposites Based on Pre-Irradiated Polymers, International Conf. "Nuclear Science and its Application", Samarkand, september* 25-28, 2012204-206
7. В.В.Голованова, В.Е.Буковский, Б.В.Назарчук, В.В.Голованов. *Исследование структуры и химического состава тонких поликристаллических пленок сульфида кадмия при γ-облучении, Жур. Физики и Инженерии Поверхности,* **13** № 1 (2015) 5-11.
8. Faisal Hamad Antar. *Effect of gamma-ray on structural and optical properties of cadimum sulfide (CdS) thin films, International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM)*, **3** №9 (2014) 89-92
9. К.Ю.Пономарева, И.Д.Кособудский, В.И.Кочубей, Г.Ю.Юрков. *Исследование структуры наночастиц сульфидов кадмия и цинка, синтезированных в матрице полиэтилена высокого давления, Вестник Саратовского гос. техн. унив.,* №2 (24*) вып.1 (2007) 60-65.*
10. D.M.Kulbatski, N.M.Ushakov, G.Yu.Yurkov, V.Ya.Podvigalkin. *Investigation of the Optical Characteristics of Composite Materials Based on Cadmium Sulfide Nanoparticles Stabilized in a High-Pressure Polyethylene Matrix, Optics and spectroscopy*, **106** (2009) 701-705.
11. Э.М.Годжаев, А.М.Магеррамов, С.И,Сафарова, М.А.Нуриев, Р.С.Рагимов. *Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$, Электронная обраб. матер.,* №6 (2008) 66-70.
12. M.B.Muradov, M.A.Nuriev, G.M.Eivazova. *Sensitivity of Composites Based on Gelatin and Nanoparticles Cu2S and CdS to Vapors of Some Organic Compounds, Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **43** (2007) 512–515.
13. И.С.Рез, Ю.М.Поплавко. *Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике, М.: Радио и связь,* (1989) 288.

14. А.М.Магеррамов. *Структурное и радационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов, Баку: Элм*, (2001) 327.
15. В.С.Саенко, В.И.Фельдман, А.П.Тютнев, Р.Ш.Ихсанов, М.О.Нерето, И.А.Баранова. *Роль стабильных свободных радикалов в радиационной электропроводности полиэтилена низкой плотности, Химия Высоких Энергий,* **45** (2011) 51–54.
16. А.А.Кондратюк, О.Ю.Недосекова. *Влияние молекулярной массы и состава полимерных композитов на их удельное объёмное сопротивление, VII Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы машиностроения», Томск, 11-15 Ноября*, (2013) 3-6.
17. Н.В.Жилкина, Ю.Т.Ларин, В.М.Воробьев. *Исследование влияния гамма-излучения на физико-механические характеристики полимерных материалов на основе механической смеси полиэтилена и полипропилена для защитных оболочек оптических кабелей, наука и техника*, **286** №3 (2004) 11-15.
18. Д.Рашидов, С.Табаров, Ш.Туйчиев, А.Мухамад, Ш.Акназарова, Б.М.Гинзбург, Дж.А.Саломов. *Влияние гамма-облучения на структуру и физические свойства полиэтилена, Доклады Академии Наук Республики Таджикистан*, **53** (2010) 474-478.
19. Б.М.Гинзбург, Д.Рашидов, Ш.Туйчиев, С.Табаров. *Влияние фуллерена С60 и излучения на механические свойства и радиационную стойкость полиэтилена низкой плотности, Журнал технической физики*, **85** (2015) 156-158.
20. Ю.Н.Смирнов, С.Р.Аллаяров, В.А.Лесничая, Ю.А.Ольхов, Г.П.Белов, Д.А.Диксон. *Влияние гамма радиации на полимерные композиты на основе термопластичных матриц, ХВЭ,* **43** (2009) 505-511.
21. А.Л.Волынский, Л.М.Ярышева, Н.Ф.Бакеев. *Универсальный метод получения нанокомпозитов на полимерной основе, Наноисследования и разработки*, **2** №3-4 (2007) 58-68.
22. М.А.Нуриев, А.М.Магеррамов, А.А.Шукюрова. *Электропроводность нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности с наночастицами Cu_2S, Электронная обработка материалов,* **53** (5) (2017) 15–20.
23. В.А.Юзова, А.А.Левицкий. *Материалы и элементы электронной техники, Пассивные и активные диэлектрики и элементы на их основе, Конспект лекций, Красноярск, Изд-во СФУ,* (2012)193.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE/CDS NANOCOMPOSITIES MODIFIED BY GAMMA IRRADIATION

A.M.MAHARRAMOV, A.A.SHUKUROVA, M.A.NURIYEV

The temperature dependences of the dielectric constant ε, the dielectric loss tangent tgδ, and the specific resistance ρ of nanocomposites based on low density polyethylene (LDPE) and cadmium sulfide nanoparticles (CdS) before and after gamma irradiation have been investigated.

It has been shown that the change in the electrophysical parameters of irradiated LDPE/CdS nanocomposites depended both on the ratio of the rates of crosslinking and destruction processes, and on the improvement of the adhesive interactions of the polymer matrix with CdS nanoparticles in the polymer after exposure to radiation. It has been also shown that LDPE/CdS composites irradiated at a dose of 50kGy had higher dielectric properties and more thermostable.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН/CdS, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГАММА ОБЛУЧЕНИЕМ

А.М.МАГЕРРАМОВ, А.А.ШУКЮРОВА, М.А.НУРИЕВ

Исследована температурная зависимости диэлектрической проницаемости ε, тангенса угла диэлектрических потерь tgδ и удельного сопротивления ρ нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и наночастиц сульфида кадмия (CdS) до и после гамма облучения.

Проведенные исследования показали, что изменение в электрофизических параметрах облученных нанокомпозитов ПЭНП/CdS зависит как от соотношения скоростей процессов сшивки и деструкции, так и от улучшения адгезионных взаимодействий полимерной матрицы с наночастицами CdS в объеме полимера после воздействия радиации. Показано, что композиты ПЭНП/ CdS облученные при дозе 50кГр обладают более высокими диэлектрическими свойствами и более термостабильные.

УДК 537.311.33

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНОЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $Ge_{1-x}Si_x$ < Ga,Sb,Ni>($0 \le x \le 0,13$) С ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Э.И.ИСЛАМЗАДЕ

Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, пр. Г. Джавида, 131
zangi@physics.ab.az

Получена: 05.07.2019
Принята к печати: 01.09.2019

РЕФЕРАТ

На основе измерения коэффициента Холла и электропроводности в интервале 77÷300К исследованы электротранспортные характеристики сложнолегированных электронных кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$<Ga,Sb,Ni> ($0 \le x \le 0,13$) до и после их легирования никелем и последующей термической обработкой при 770÷1050К. Исходная концентрация мелких примесей (Ga, Sb) в образцах была порядка 10^{16}см$^{-3}$. Установлено существенное влияние термической обработки на подвижность и концентрацию электронов в матрице. Показано, что экспериментальные данные по температурной зависимости подвижности свободных электронов удовлетворительно согласуется с теоретическими результатами с учётом рассеяния на колебаниях решётки, беспорядках сплава, на ионизированных примесях и термоиндуцированных акцепторных комплексах.

Ключевые слова: Ge-Si, примеси, термообработка, электроактивные комплексы, подвижность, механизмы рассеяния.

Основными параметрами, определяющими электротранспортные свойства материала, являются концентрация и подвижность свободных носителей заряда в матрице. При этом, основным физическим параметром, определяющим перенос зарядов в полупроводниках, является подвижность свободных носителей. Величина этого параметра определяется взаимодействием свободных электронов и дырок в матрице с акустическими и оптическими фононами, конкретной зонной структурой полупроводника, а также несовершенствами кристаллической структуры. В отличие от элементарных полупроводников в кристаллах твёрдых растворов имеет место дополнительное рассеяние электронов и дырок на беспорядках сплава, связанных с флуктуациями состава в матрице. Экспериментальные исследования подвижности электронов (μ_e) и дырок (μ_h) в кристаллах твёрдых растворов Ge-Si проводились ранее авторами в ряде работ. Были определены закономерности изменения (μ_e) и (μ_h) от температуры при фононном и сплавном рассеянии свободных носителей заряда в кристаллах Ge-Si [1,2]. Эксперименты проводились с образцами легированными мелкими примесями с концентрацией порядка $10^{14} \div 10^{15}$см$^{-3}$. В работе [3] нами было показано, что в комплекснолегированных кристаллах Ge-Si<Ga,Sb,Ni> с концентрацией примесей порядка 10^{16}см$^{-3}$, подвергнутых термообработке при различных T в интервале 900÷1070К возникают дополнительные акцепторные комплексы (АК), включающие атомы примесей Ni и Ga. С другой стороны, имеет место существенная зависимость равновесной концентрации двукратных акцепторных атомов Ni от температуры отжига образца [3]. В силу этих обстоятельств в сложнолегированных кристаллах Ge-Si<Ga,Sb,Ni>, подвергнутых термообработке, следует ожидать суще-

ственной корреляции между температурой отжига и подвижностью электронов в матрице.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании подвижности электронов в сложнолегированных германиеподобных кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$<Ga,Sb,Ni> ($0<x<0,13$) до и после термической обработки в интервале 770÷1050К и в определении возможности теоретической интерпретации полученных результатов с учётом возникновения дополнительных акцепторных комплексов (АК) и рассеяния на двукратно ионизированных атомах примеси никеля. Ниже, на примере образцов Ge и $Ge_{0.95}$ $Si_{0.05}$, комплекснолегированных примесями галлия, сурьмы и никеля, представлены основные результаты экспериментальных и теоретических исследований в этом направлении. Экспериментальные значения омической подвижности электронов в исследованных нами кристаллах определяли измерением коэффициента Холла и электропроводности в интервале 77÷300К с использованием соответствующих данных по холл- фактору электронов в Ge и Ge-Si [4].

На Рис. 1 и Рис. 2 значками представлены экспериментальные данные по температурным зависимостям омической подвижности электронов в кристаллах Ge<Ga,Sb> и Ge-Si<Ga,Sb> до и после легирования никелем и последующей термообработки образцов при ~1050 и ~770К, учитывающие условия образования и распада дополнительных акцепторных комплексов (АК) в матрицах. Теоретические расчеты представлены сплошными и пунктирными линиями, где μ_f и μ_d - подвижность при рассеянии электронов на колебаниях решётки и беспорядках сплава, соответственно; μ_i (1), μ_i (2) - подвижность при рассеянии на ионах примесей до и после легирования никелем при 1150К; μ_i (3), μ_i (4) - после отжигов при 1050 и 770К; μ_r (1) – μ_r (4) - результирующие подвижности электронов до и после легирования никелем и последующей термообработки. Все образцы до и после легирования никелем и последующей термической обработки обладают электронной проводимостью, обусловленной эффективной концентрацией сурьмы $N^*_{Sb} = N_{Sb} - (N_{Ga} + 2N_{Ni})$. Расчеты для μ_i*(1-4)* проводились при следующих концентрациях:

для Ge<Ga,Sb>: 1 - $N_{Sb}=5.28\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ga}=3.45\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N^*_{Sb}=1.83\cdot10^{16}$см$^{-3}$;

2 - $N_{Sb}=5.28\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ga}=3.45\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ni}=8.0\cdot10^{15}$см$^{-3}$, $N^*_{Sb}=2.3\cdot10^{15}$см$^{-3}$;

3 - $N_{Sb}=5.28\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ga}=3.45\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ni}=2.8\cdot10^{15}$см$^{-3}$, $N_{AK}=2.4\cdot10^{15}$см^{3}, $N^*_{Sb}=1.27\cdot10^{16}$см$^{-3}$;

4 - $N_{Sb}=5.28\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ga}=3.45\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N^*_{Sb}=1.83\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, $N_{Ni}=0$, $N_{AK}=0$;

Для $Ge_{0.95}Si_{0.05}$<Ga,Sb>:1 - $N_{Sb}=5.65\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ga}=4.22\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N^*_{Sb}=1.43\cdot10^{16}$см$^{-3}$;

2 - $N_{Sb}=5.65\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ga}=4.22\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ni}=5.8\cdot10^{15}$см$^{-3}$, $N^*_{Sb}=2.7\cdot10^{15}$см$^{-3}$;

3 - $N_{Sb}=5.65\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ga}=4.22\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ni}=2.8\cdot10^{15}$см$^{-3}$, $N_{AK}=2.4\cdot10^{15}$см$^{-3}$, $N^*_{Sb}=8.7\cdot10^{15}$см$^{-3}$; 4 - $N_{Sb}=5.65\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ga}=4.22\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N^*_{Sb}=1.43\cdot10^{16}$см$^{-3}$, $N_{Ni}=0$, $N_{AK}=0$.

Как видно из Рис. 1 и Рис. 2, подвижность электронов после легирования их никелем, заметно снижается практически во всей представленной области температур. Последующая термическая обработка кристаллов ведет к росту μ_e и финальная обработка при ~770К приводит к фактическому совпадению значений подвижностей электронов с μ_e соответствующих образцов до их легирования никелем.

Интерпретацию совокупности экспериментальных данных, представленных на Рис.1 и Рис.2, проводили с учетом следующих факторов:

- в интервале температур 77÷300К во всех исследованных кристаллах мелкие примеси Ga и Sb полностью ионизированы [1-4];
-примесь никеля в кристаллах является глубоким двукратным акцепторным центром;
- термообработка сложнолегированных кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$<Ni,Ga,Sb> при 1050÷1080К ведет к образованию в них дополнительных

глубоких акцепторных комплексов, включающих атом Ni [3];
- термическая обработка $Ge_{1-x}Si_x$<Ni,Ga,Sb> при ~770К приводит к полному распаду пересыщенного раствора никеля в матрице;
- термическая обработка $Ge_{1-x}Si_x$<Ga,Sb> в интервале 770÷1150К не влияет на электрические свойства кристаллов.

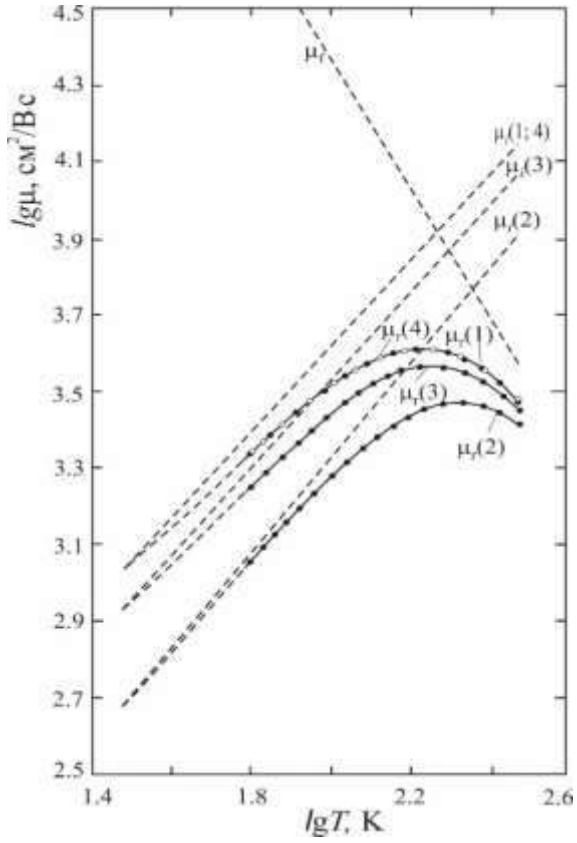


Рис.1

Температурные зависимости омической подвижности электронов (μ) в Ge<Ga,Sb,Ni>.

Значки экспериментальные данные. Сплошные и пунктирные линии расчетные.

Количественный анализ температурных зависимостей μ_e от Т проводили с учетом следующих основных механизмов рассеяния свободных электронов. В кристаллах Ge рассеяние на фононах и ионах примесей, в Ge-Si на фононах, беспорядках сплава и ионах примесей. Строгий подход, требующий решения задачи при определении подвижности свободных носителей заряда при наличии трех указанных механизмов рассеяния, требует выполнения следующих операций [5].

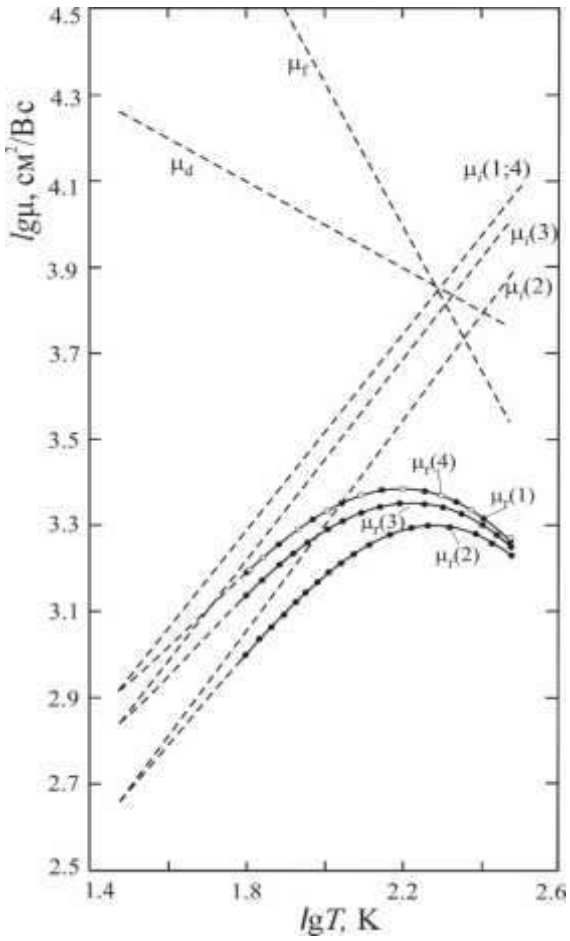


Рис.2

Температурные зависимости омической подвижности электронов (μ) в $Ge_{0.95}Si_{0.05}$<Ga,Sb,Ni>.

Значки - экспериментальные данные. Сплошные и пунктирные линии расчетные.

При совместном действии рассматриваемых механизмов рассеяния результирующее время релаксации определяется выражением

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_i} , \qquad (1)$$

где τ_a, τ_o, τ_d, τ_i - времена релаксации при рассеянии электронов на акустических и оптических фононах, беспорядках сплава и ионах примесей, соответственно. В приближении полупроводников со стандартной зоной, полага-

ющей параболичность зоны и сферичность изоэнергетических поверхностей, для времен релаксации в (1) имеем следующие соотношения [5]:

1. При рассеянии электронов на акустических колебаниях решетки:

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{E_a^2 k \cdot m^{3/2}}{\hbar^4 U_e^2 \rho} T \cdot E^{1/2} , \qquad (2)$$

здесь E_a и E - деформационный потенциал акустических колебаний решетки и энергия электрона; U_e и ρ - скорость распространения акустических волн в матрице и плотность полупроводника.

2. При рассеянии электронов на оптических фононах:

$$\frac{1}{\tau_o} = \frac{1}{\tau_a} \frac{0.5E_o}{E_a} \frac{\Theta}{T} \left\{ (e^{\Theta/T} - 1)^{-1} \left(1 + \frac{k\Theta}{E}\right)^{1/2} + [(e^{\Theta/T} - 1) + 1] \cdot \left(1 - \frac{k\Theta}{E}\right)^{1/2} \right\}, \quad (3)$$

где E_o и Θ - деформационный потенциал оптических фононов и температура Дебая, соответственно.

3. При рассеянии электронов на беспорядках сплава в приближении модели виртуального кристалла для твердых растворов бинарных систем [4]:

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{8\pi^3}{h} \cdot \Delta U \cdot V \cdot m^{3/2} E^{1/2} \cdot x(1-x) , \quad (4)$$

здесь ΔU - энергетический параметр, величиной порядка разницы в ширинах запрещенных зон компонентов твердого раствора; V и x - объем атома и доля второго компонента в матрице.

4. При рассеянии электронов на ионизированных примесях:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{\pi e^4 N_i}{\varepsilon^2 E^{3/2} (2m)^{1/2}} \cdot \left\{ \ln(b_i + 1) - b_i / (b_i + 1) \right\},$$

$$b_i = \frac{2\varepsilon m k T E}{\pi \hbar^2 e^2 n^*} , \quad n^* = n + (n + N_a)\left(1 - \frac{n + N_a}{N_D}\right) , \quad (5)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость полупроводника; N_i - суммарная концентрации ионов примеси.

С учетом соотношений (2) - (5) из (1) после усреднения частот столкновений по всем энергиям, согласно функции распределения Максвелла-Больцмана для результирующей подвижности электронов имеем [4,5]

$$\mu_r = \frac{e\langle v^2 \tau \rangle}{m} = 4e \cdot (3m\pi^{1/2})^{-1} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} e^{-x} dx}{1/\tau_a + 1/\tau_o + 1/\tau_d + 1/\tau_i} , \quad (6)$$

здесь параметр $x = E / kT$ - приведенная энергия свободного носителя заряда.

Интеграл в (6) решается численным методом. Все параметры, входящие в соотношения (2) - (5), связанные с характеристиками конкретных полупроводников, определяются из экспериментальных данных зависимостей подвижности электронов в условиях доминирования одного из механизмов рассеяния электронов. При этом, знание одного из этих параметров позволяет определить и второй из экспериментальных данных зависимости μ от T при одновременном акте обоих механизмов. Так, например, в работе [6] для определения деформационных констант акустических и оптических колебаний решетки в германии была использована следующая процедура. В области низких температур (T<70K), вклад в рассеяние свободных носителей заряда оптических фононов в германии пренебрежимо мал по сравнению с акустическими. В этой области величина μ определяется рассеянием на акустических фононах и ионах примесей. Для максимального уменьшения вклада ионов примеси на рассеяние свободных носителей заряда авторами [6] были использованы кристаллы с концентрацией примеси $\sim 1 \cdot 10^{13}$см$^{-3}$. После учета вклада этой минимальной концентрации ионов неконтролируемых примесей на рассеяние с помощью вышеприведенных формул была определена подвижность, ограниченная акустическими фононами и вычислены значения ее характеристических параметров. При T выше 100K определяющими механизмами рассеяния являются акустические и оп-

тические фононы, и вкладом ионов примесей с концентрациями ~$1\cdot10^{13}$см$^{-3}$ можно пренебречь. В этой области Т, используя экспериментальные данные μ от Т и найденную зависимость μ при рассеянии на акустических фононах, была выделена доля рассеяния на оптических фононах и вычислены её характеристические параметры.

С учетом вышеизложенного перейдем к количественной интерпретации данных, представленных на Рис.1 и Рис. 2. Анализ хода кривых, представленных на этих рисунках, показывает, что во всей области Т эффективными механизмами рассеяния электронов в кристаллах являются как оптические, так и акустические фононы в Ge, а в твердых растворах и беспорядки сплава. Кроме этого, весьма значимую роль в рассеянии принимают ионы примесей, в особенности в области низких Т. Выделение вклада одного механизма на основе экспериментальных данных Рис. 1, Рис. 2 в этом случае оказывается невозможным. Учитывая эти обстоятельства, интерпретацию экспериментальных данных, как и в работах [4,7], проводили в приближении аддитивности различных механизмов рассеяния. Для образцов Ge в учёт принимали рассеяние на колебаниях решетки и ионах примесных центров. В кристаллах Ge-Si дополнительно к этим учитывали рассеяние электронов на беспорядках сплава. В этом приближении результирующая омическая подвижность электронов в матрице определяется уравнением:

$$\frac{1}{\mu_r}=\frac{1}{\mu_a}+\frac{1}{\mu_0}+\frac{1}{\mu_d}+\frac{1}{\mu_i}, \qquad (7)$$

где $\mu_a, \mu_o, \mu_d, \mu_i$ - подвижности при рассеянии на акустических и оптических колебаниях решетки, на беспорядках сплава и ионизированных примесях, соответственно.

В работах [1,4] было показано, что при совместном действии двух рассеивающих механизмов -на акустических и оптических фононах в Ge, в диапазоне температур ~100÷290К результирующая подвижность электронов по экспериментальным данным определяется выражением

$$\mu_{a+o}=4{,}90\cdot10^{7}T^{-1{,}66}см^2/B\cdot c\equiv A_{Ge}\cdot T^{-1.66}см^2/B\cdot c\,, \quad (8)$$

а в германиеподобных кристаллах твердых растворов Ge-Si в этом же интервале температур при доминировании фононного рассеяния электронов в матрице

$$\mu_{a+o}=A_{Ge-Si}\cdot T^{-1.66}см^2/B\cdot c\,, \qquad (9)$$

здесь коэффициент $A_{Ge\text{-}Si}$ - постоянная для каждого состава величина.

Зависимость значения этого коэффициента от состава кристалла, вычисленная в [4] по экспериментальным данным температурной зависимости подвижности электронов, представлена на Рис. 3. Как видно, величина $A_{Ge\text{-}Si}$ существенно зависит от состава кристалла и уменьшается с ростом содержания кремния в матрице в соответствии с моделью виртуального кристалла для твердых растворов. Данные графика и соотношение (9) позволяют определять значения μ от Т при одновременном вкладе в рассеяние электронов акустических и оптических фононов.

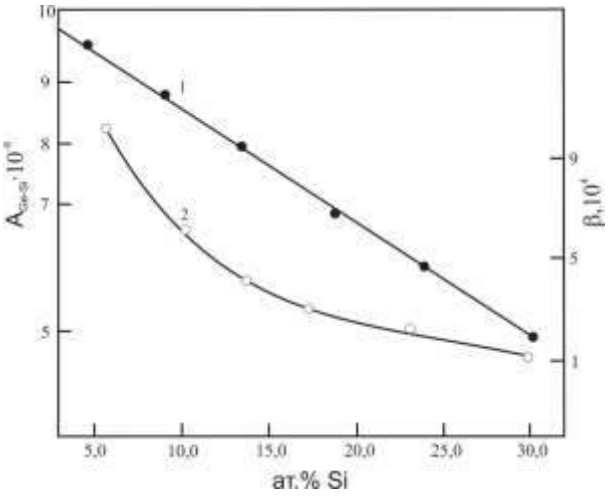


Рис. 3

Зависимость параметров $A_{Ge\text{-}Si}$ (1) и β (2) от содержания кремния в германиеподобных составах электронных кристаллов Ge-Si [4].

Третий слагаемый в уравнении (7), связанный с рассеянием на беспорядках сплава, согласно формуле Брукса, выражается уравнением [8]:

$$\mu_d = T^{-0.5} \cdot \beta . \qquad (10)$$

Постоянный, для заданного состава кристалла, параметр β определяли по данным зависимости этого параметра от состава матрицы [4], представленным на Рис. 3.

Подвижность (μ_i), ограниченную рассеянием электронов на ионизированных примесях, с принятием в учёт экранирования электрического поля иона примеси электронами в зоне проводимости, вычисляли следующей известной формулой Брукса- Херринга [5]:

$$\mu_i = \frac{64\pi^{1/2}\varepsilon^2(2kT)^{3/2}}{(\sum N_i Z_i^2)e^3 m_d^{*1/2}}\left[\ln\frac{24m_e^* k^2 T^2 \varepsilon}{e^2\hbar^2 n}\right]^{-1}, \quad (11)$$

здесь N_i , Z_i - соответственно концентрация и кратность зарядового состояния конкретной примеси (Ga, Sb, Ni) в матрице; m_d^* - эффективная масса плотности состояния электрона в зоне проводимости; ε - диэлектрическая проницаемость материала.

С учетом вышеизложенного материала, перейдем к рассмотрению результатов интерпретации данных Рис.1 и Рис. 2 в приближении аддитивности различных механизмов рассеяния. Представленные на этих рисунках пунктирными линиями зависимости подвижности электронов в кристаллах при рассеянии на колебаниях решетки (μ_f), на беспорядках сплава (μ_d) (для Ge -Si), на ионизированных примесях (μ_i) и результирующие подвижности (μ_r), рассчитаны по соответствующим формулам (7)-(11). Как видно, и для кристалла Ge, и для образцов твердых растворов Ge-Si согласование между расчётными и экспериментальными данными достаточно хорошее после всех технологических этапов обработки кристаллов. Обращается внимание на значительное уменьшение μ_r во всей области Т для всех кристаллов после их легирования никелем при 1150К. Это уменьшение связано с дополнительным рассеянием электронов на двукратно ионизированных атомах никеля. Наибольший спад μ_r имеет место в случае кристалла Ge, что связано с тем, что максимальная растворимость никеля в этом кристалле выше, чем в кристаллах Ge-Si [4]. Дальнейшая термообработка кристаллов при 1050К, ведет к росту μ_r как в Ge, так и в Ge-Si. Повышение подвижности электронов в матрице в этом случае объясняется выпадением части атомов никеля и переходом этой примеси в электрически пассивное состояние. Финальная термическая обработка кристаллов при 770К, ведущая к практическому совпадению μ_r (1) с μ_r (4) (Рис.1 и Рис. 2) обусловлена почти полным выпадением всех атомов никеля и распадом дополнительных АК в матрице исследуемых материалов.

Резюмируя данные по влиянию термообработки Ge и всех составов германиеподобных кристаллов Ge- Si, сложнолегированных примесями Ga, Sb и Ni, на электрические свойства этих материалов, можно сделать следующее заключение:

- Термический отжиг кристаллов в интервале 1150÷770К существенно влияет на концентрацию и подвижность электронов в матрице и создает возможность прецизионно управлять электрическими свойствами материала в широких пределах.
- Весь комплекс экспериментальных данных по электрическим свойствам сложнолегированных кристаллов Ge_{1-x} Si_x <Ga,Sb,Ni>, в интервале 77÷300К до и после термообработки образцов в интервале 700÷1150К удовлетворительно описывается в рамках диаграмм основных энергетических состояний исследуемых примесей и дополнительных глубоких акцепторных комплексов в матрице и их изменениями с Т отжига.
- Экспериментальные данные по омическим подвижностям электронов в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$<Ga,Sb,Ni> до и после термообработок

в интервале 1150÷700К удовлетворительно согласуются с теоретическими в приближении аддитивности различных механизмов рассеяния.

1. G.Azhdarov, N.Agaev, R.Kyazimzade. Electron mobility in Ge- like Ge-Si alloys, Solid State Com., **84** (1992) 445-447.
2. Г.Х.Аждаров, Н.А.Агаев, Р.З.Кязимзаде. Подвижность электронов в твердых растворах германий-кремний при рассеянии на фононах и беспорядках сплава, ФТП, **25** (1991) 760-762.
3. G.Kh.Azhdarov, E.M.Islamzade, Z.A.Agamaliev, Z.M.Zakhrabekova. Deep Acceptor Complex in Thermally Processed Ge-Si⟨Ga,Ni⟩ Crystals, Crystallography Reports, **59** (2014) 623-626.
4. Р.З.Кязимзаде. Основные энергетические состояния примесных центров и электротранспортные явления в $Ge_{1-x}Si_x$: Дис. … док. физ.-мат. Наук, Баку, (1998) 272.
5. Р.Смит. Полупроводники, Москва: Изд. И.Л., (1962) 467.
6. W.Mitchel, P.Hemenger. Temperature dependence of the Hall factor and the conductivity mobility in p-type silicon, J. Appl. Phys., **53** (1983) 6880-6884.
7. З.М.Захрабекова. Кристаллы твердых растворов Ge-Si: Получение и электрические свойства твердых растворов сложнолегированных кристаллов Ge-Si с примесями меди, алюминия и сурьмы, Германия: Lambert Akademic Publishing, (2013) 139.
8. L.Maxowsky, M.Glicksman. Disorder scattering in solid solution of III-V semiconducting compounds, J. Phys. Chem. Solids, **34** (1973) 487-492.

MÜRƏKKƏB AŞQARLANMIŞ N-TİPLİ $Ge_{1-x}Si_x$ <Ga,Sb,Ni>(0≤x≤0,13) KRİSTALLARIN ELEKTRONDAŞINMA XASSƏLƏRİ

E.M.İSLAMZADE

77÷300K intervalında Xoll və elektrik keçiriciliyi ölçüləri əsasında mürəkkəb aşqarlanmış $Ge_{1-x}Si_x$<Ga,Sb,Ni>(0≤x≤0,13) kristallarının elektronəql xassələri tədqiq edilib və 770÷1050K intervalında aparılan termoemalın bu xassələrə təsiri öyrənilib. Nümunələrdə dayaz aşqarların (Ga, Sb) konsentrasiyaları 10^{16}sм$^{-3}$ tərtibində olub. Müəyyən edilib ki termoemal kristallarda elektronların yürüklüyünə və konsentrasiyasına ciddi təsir göstərir. Göstərilib ki experimental təyin edilmiş elektronların yürüklüyünün temperatur asılılıgı onların matrisada fononlardan, ərinti nizamsızlıqlarından, aşqarların və termik emal vasitəsi ilə yaranmış dərin akseptor komplekslərin ionlarından səpilməsi ilə nəzəri izah edilə bilər.

ELECTROTRANSPORT PROPERTIES OF COMPLEXLY-DOPED N-TYPE Ge-Si < Ga, Sb, Ni>(0≤x≤0,13)

E.M.ISLAMZADE

Based on the Hall and conductivity measurements in the temperature range 77÷300K mobility of electrons in crystals Ge_{1-x} Si_x <Ga,Sb,Ni> (0≤x≤0,13) before and after Ni-doping and heat-treatment of the samples at 770÷1050K has been investigated. Concentrations of shallow impurities (Ga, Sb) in the crystals have been in the order 10^{16}см$^{-3}$. Essential influence of heat treatment on the electron concentrations and mobility in the crystals has been determined. It has been shown that the experimental data of the temperature dependencies of electrons mobility in the crystals can be described theoretically satisfactorily by taking in the account scattering of electrons on phonons, alloy disorders and charged impurity atoms and thermo-induced acceptor complexes.

УДК 504.5

INVESTIGATION OF HEAVY METALS IN SEDIMENT SAMPLES TAKEN FROM THE WESTERN PART OF THE CASPIAN SEA

M.M.AHMADOV, F.Y.HUMBATOV, S.Sh.MAMMADZADA, V.S.BALAYEV, N.E.IBADOV

Institute of Radiation Problems of ANAS
Az 1143, Baku, B.Vakhabzade str., 9
amajid@mail.ru

Received: 12.06.2019
Accepted: 01.09.2019

Keywords: Heavy metals, ICP-MS, Caspian sea, sediment

REFERAT

The distribution of heavy metals in sediment samples taken from western part of the Caspian Sea coast (near to the industrial region Sangachal Terminal) were investigated to obtain information about the sources of metal contamination. 43 surface sediment samples were collected and analyzed for major elements (Al, Fe) and heavy metals (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se and Zn). Heavy metal concentrations in sediment samples taken from the sampling locations were measured and order of abundance are Al>Fe>Mn>Ba>Zn>Cr>Ni>Cu>As>Pb>Co>Se>Mo>Cd>Hg. The chemical contamination in the sediments was evaluated by comparison with the sediment quality guideline proposed by USEPA. Multivariate analysis, including Pearson's correlation analysis, principal component analysis (PCA), and cluster analysis (CA) was applied to evaluate the results obtained.

INTRODUCTION

The Caspian is the largest inland body of water in the world, containing some 44% of the globe's inland waters. The Caspian Sea occupies a deep depression on the boundary between Asia and Europe with a water level at present 27m below sea level. It is approximately 1200km long with a maximum breadth of 466km, contains 79,000km3 of water, and has a total coastline of more than 7000km. The Caspian is fed by five major rivers or river groups: in the north the Volga (80% of total inflow) and the Ural (5%); in the west the Terek, Sulak and Samur (4-5%) and the Kura (7-8%); and, in the south, the short mountain rivers from the Iranian Alborz range (4-5%). Azerbaijan has more than 800km of coastline along the Caspian Sea and almost the entire country is part of the Sea's catchment area. Environmental problems of the Caspian Sea are multiple and various in their origin. On one hand, they are caused by the commercial use of the sea; on the other hand, human activity impacts coastal areas, including input from rivers in the Caspian. As the Caspian is an inland water body, anthropogenic (man-caused) impacts on catchment area (about 3.5 million km^2) accumulate here. Anthropogenic impact on the Caspian ecosystem occurs concurrently with various natural endogenous and exogenous processes. It is primarily sea level changes, periodical seismic activity, surges and retreats, mud volcanoes and neo-tectonics. Special features of the Caspian include constant alterations of its area, volume, and configuration of the coastline and water column structure. Anthropogenic activity, as well as a natural impact, can have a chronic (long term) or acute (short term) effect. The sources of pollution are industrial, agricultural and accidental discharges and sewage. The main sources of pollution to the Caspian Sea have generally been considered to be offshore oil production and land-based sources, notably the Volga River.

The presence of oil in the Caspian Sea region has been known since ancient times and the

oil reserves were amongst the first to be exploited in the world. Baku was a centre for oil production at the turn of the 20th century and developed further development during the era of the Soviet Union. Oil production areas cover vast areas of the coastal zone, particularly along the south coast of the Apsheron Peninsula in Azerbaijan. Population growth and industrial development in the Caspian region have generated an immense pollution problem. Ten million people live adjacent to the Caspian Sea and 60 million more live in the Volga River watershed [1-3]. The World Bank estimates that one million cubic meters of untreated industrial wastewater is discharged into the Caspian annually. Soviet oil extraction left behind polluted soil and water, rusty equipment, and well fires that burned for years.

Meanwhile, the five countries surrounding the sea are rushing to exploit still untapped oil deposits. Since the Caspian is an enclosed body of water, it has limited carrying capacity compared to larger and more open bodies of water. Pollution entering the Caspian is either bio geochemically altered, or remains in the Sea for years; none escapes and dilution is limited from external buffering waters. In the former Soviet Union, water and sediment quality measurements were taken on a regular basis and with good coverage. In Azerbaijan, the situation reported to be changing, and the number of monitoring surveys has increased. Within the current situation, over the same period the flux of pollutants into the Caspian has changed, with a drastic reduction in industrial and agricultural activity in Turkmenistan, Kazakhstan, the Russian Federation and Azerbaijan [4-7].

This study was conducted to investigate the heavy metals in sediment samples taken from west side of the Caspian Sea coast (near to the industrial region Sangachal Terminal). The Sangachal Terminal is an industrial complex consisting of a natural gas processing plant and oil production plant, located on the coast of the Caspian Sea, 45km south of Baku, Azerbaijan. The Caspian Sea as a land locked basin, receives heavy metals through natural and anthropogenic processes [8-10]. Main objectives of this study are to evaluate trace metals and major elements in sediments collected from western part of the Caspian Sea and to assess relationships between the elemental concentration levels, total organic carbon, total carbonate and particle size.

MATERIALS AND METHODS

43 sediment samples from the stations were collected by Van Veen Grab fitted with stainless-steel jaws. At each station for metal analysis a sample of approximately 200g was taken from the surface oxic layer of sediment and stored in a container that was frozen on returning to the laboratory.

Sediments were sampled, air dried in the laboratory, disaggregated with a mortar and pestle and passed through a 2mm sieve. Particles larger than 2mm were discarded. Dry samples of size less than 2mm were mixed and kept in labeled plastic containers for further analysis. To determine the analytical and handling errors, two sub-samples were taken from each of these sediment samples and separately digested. Solutions were prepared in deionized water collected from a Milli-Q apparatus (Millipore).

Aliquots of approximately 0.5g of sediment samples were weighed and carried into acid-cleaned TFM vessels and digested with a mixture (9 ml of nitric and 3 ml of hydrochloric acid) in a microwave oven (Milestone Ethos 1 with HPR-1000/10S high pressure rotor) which was operated in a following microwave run program, according to EPA-3051 A method. Total mercury anal analysis was performed using Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CVAAS, AAS SpectrAA-220FS with VGA-77) after acid extraction according to EPA-3051A. An Agilent 7700x ICP-MS system was used to analyze each sample in helium mode, using standard Agilent-recommended auto tuning for robust tuning conditions (around 1.0% CeO/Ce). Before starting the analytical measurements, the plasma instrument was allowed to thermally equilibrate for at least 30 minutes and conducted mass calibration and resolution checks in the mass regions of interest. Multi-element calibration working standard solutions were prepared (in 1% HNO_3) by appropriate dilution of 10mg/L multi-element stock standard solutions - Environmental Calibration Standard - Part #5183-4688 in

5%HNO_3. All chemicals used were at analytical reagent grade. Deionized water was used throughout the experiment. All chemicals used were at analytical reagent grade. Deionized water was used throughout the experiment. Blank and calibration solutions were measured under optimized conditions. The calibration curve was automatically plotted by the instrument. Linear correlation coefficient (r) in all calibration curves were better than 0.9995. Instrument drift and matrix effects during measurement were corrected with the usage of internal standards prepared by appropriate dilution of stock ICP-MS Internal Standard Mix Part#5188-6525. After appropriate dilution, solution added on-line during analysis using a second channel of the peristaltic pump. For quality control purposes, duplicate samples, SRM sample were analyzed.

Grain size analysis was carried out according to [11]. Samples were sieved to separate stones and shells, homogenized by lightly ground in an agate mortar, and prepared for analysis. Total Organic carbon (TOC) in lyophilized and homogenized sediments was determined by element analyzer [12]. One gram lyophilized and homogenized sediment sample was used to determine organic matter (OM) by ignition loss (450°C for 8 hours). The total carbonate (TCO3) content was estimated as described by Molnia [13]. About 5g of dry sample was weighed in a clean dry beaker to which 25ml 3N hydrochloric acid was added and heated to 50÷60°C, left to react, after reaction completed - filtered through glass filter paper, washed repeatedly with distilled water, then dried at 40°C in an oven and the filter paper reweighed till constant weight was measured.

RESULTS AND DISCUSSION

Grain size helps to determine the textural and depositional characteristics of the environment. Particle size distribution in sediments is a function of availability of different sizes of particles in the parent material and the processes operating, where the particles were deposited [14,15]. Grain size, mean diameter, sorting index and wentworth scale of the investigated samples are shown in Table 1. The sediment types in the studied areas vary from coarse silt to very fine sand, with mean grain size ranging from 0.058mm at St.6 to 1.188mm at St.11. The change in a mean of grain size may reflect different erosions and accretions, as well as the influence of shell fragments. Carbonate content of studied stations ranged between 58.46% in St.6 and 95.02% at St.36. Total organic matter of studied stations ranges between 1.86% at St. 38 and 3.86% at St.23.

Table 1

Measured parameters, sorting index and wentworth scale

Lab ID	Mean Diameter	TCO3	TOC	Silt/Clay	Sand	Wentworth Scale	Sorting Index
	X (µm)	%	%	%	%		
St.1	342	68	2.96	7.19	82.80	Medium sand	Poor
St.2	112	60	2.14	34.47	55.94	Very fine sand	Extremely poor
St.3	204	77	2.17	24.11	65.50	Fine sand	Extremely poor
St.4	289	80	2.12	22.58	55.30	Medium sand	Extremely poor
St.5	361	73	3.40	14.88	71.30	Medium sand	Very poor
St.6	58	58	3.17	51.60	40.05	Coarse silt	Extremely poor
St.7	118	63	2.85	35.90	55.95	Very fine sand	Extremely poor
St.8	114	72	2.94	43.47	33.71	Very fine sand	Extremely poor

Table continuation

St.9	150	67	2.99	36.21	48.21	Fine sand	Extremely poor
St.10	111	61	3.28	38.27	49.03	Very fine sand	Extremely poor
St.11	1188	84	2.61	7.25	42.73	Very coarse sand	Very poor
St.12	525	66	3.72	4.62	83.66	Coarse sand	Moderate
St.13	212	78	3.11	26.39	60.04	Fine sand	Extremely poor
St.14	203	78	3.77	36.78	27.14	Fine sand	Extremely poor
St.15	423	85	2.36	20.37	47.32	Medium sand	Extremely poor
St.16	87	60	3.43	36.04	56.97	Very fine sand	Extremely poor
St.17	110	72	3.29	31.50	59.91	Very fine sand	Extremely poor
St.18	138	71	3.49	25.23	67.01	Fine sand	Extremely poor
St.19	129	77	3.12	36.52	46.82	Fine sand	Extremely poor
St.20	184	74	2.58	32.88	44.70	Fine sand	Extremely poor
St.21	120	67	2.61	25.96	66.79	Very fine sand	Extremely poor
St.22	179	79	3.34	19.26	70.90	Fine sand	Very poor
St.23	177	80	3.86	20.49	72.96	Fine sand	Very poor
St.24	154	69	2.65	28.62	56.71	Fine sand	Extremely poor
St.25	154	72	3.12	32.05	53.61	Fine sand	Extremely poor
St.26	119	68	3.02	36.92	43.97	Very fine sand	Extremely poor
St.27	105	72	3.83	35.30	52.35	Very fine sand	Extremely poor
St.28	580	81	2.30	7.02	72.44	Coarse sand	Poor
St.29	358	73	3.24	15.78	68.77	Medium sand	Very poor
St.30	236	68	3.29	24.13	58.94	Fine sand	Extremely poor
St.31	124	76	3.21	41.41	38.36	Very fine sand	Extremely poor
St.32	141	74	2.10	32.20	56.45	Fine sand	Extremely poor
St.33	307	80	3.10	30.14	31.12	Medium sand	Extremely poor
St.34	363	87	2.17	13.20	74.06	Medium sand	Very poor
St.35	204	82	3.41	21.00	69.30	Fine sand	Extremely poor
St.36	917	95	2.37	2.68	68.09	Coarse sand	Moderate
St.37	789	93	1.92	6.91	63.13	Coarse sand	Poor
St.38	502	90	1.86	9.32	71.14	Coarse sand	Very poor

Table continuation

St.39	318	76	2.62	18.40	64.19	Medium sand	Extremely poor
St.40	614	91	2.20	10.45	59.68	Coarse sand	Very poor
St.41	327	84	2.00	21.68	47.85	Medium sand	Extremely poor
St.42	410	87	1.98	15.21	59.19	Medium sand	Extremely poor
St.43	339	84	2.18	21.16	51.58	Medium sand	Extremely poor
MIN	58	58	1.86	2.68	27.14		
MAX	1188	95	3.86	51.60	83.66		
AVERAGE	293	76	2.83	24.55	57.34		

Descriptive statistics of the measured parameters for sediment samples including mean, maximum, minimum and also standard deviation are shown in Table 4. The concentrations of the analyzed elements in Caspian sea sediment samples were as following: Al: ranged between 4962 and 31127mg/kg, average concentration 18277mg/kg, Ba: ranged between 104 and 914mg/kg, average concentration 442mg/kg, As: ranged between 9.37 and 25.26mg/kg, average concentration 17.37mg/kg, Cd: ranged between 0.231and 0.322mg/kg, average concentration-0.268mg/kg, Co: ranged between 3.16 and 10.37mg/kg, average concentration 7.16mg/kg, Cr: ranged between 7.62 and 43.28mg/kg, average concentration 26.43mg/kg, Cu: ranged between 8.05 and 29.83mg/kg, average concentration 18.98mg/kg, Fe: ranged between 7729and 24873mg/kg, average concentration 16582mg/kg, Hg: ranged between 0.010 and 0.068mg/kg, average concentration 0.035mg/kg, Ni: ranged between 7.98 and 31.73mg/kg, average concentration 20.38mg/kg, Pb: ranged between 9.59 and 19.17 mg/kg, average concentration 15.15mg/kg, Mn: ranged between 366 and 561mg/kg, average concentration 457mg/kg, Zn: ranged between 22.00 and 68.44mg/kg, average concentration 47.74mg/kg, Mo: ranged between 0.531 and 3.25mg/kg, average concentration 1.696mg/kg, Se: ranged between 1.153 and 2.5031mg/kg, average concentration 1.777mg/kg and V: ranged between 18.84 and 71.27mg/kg, average concentration 46.42mg/kg (Table 2). The results showed that the concentrations of these heavy metals in sediments vary at different sampling locations. Average concentrations of these heavy metals at the same sampling location followed the order of Al>Fe>Mn>Ba>Zn>Cr>Ni>Cu>As>Pb>Co>>Se>Mo>Cd>Hg.

Since the EPA-3051A method is not intended to accomplish total decomposition of the Al in sample, the extracted analyte concentration may not reflect the total content of Al in the sample.

Table 2

Measured concentrations and descriptive statistics of the measured parameters of sediment samples

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Ba	Pb	Hg
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
St.1	7100	23.90	10.75	561	9664	4.72	10.21	11.12	22.96	20.10	1.493	0.998	0.292	193	9.59	0.023
St.2	22572	55.99	33.19	501	20635	9.20	25.82	22.85	56.87	16.27	2.245	2.005	0.250	605	14.85	0.032
St.3	20450	52.13	28.67	467	19300	8.62	23.25	22.24	50.16	20.53	2.123	2.149	0.280	343	16.29	0.032
St.4	22990	55.83	32.53	451	19815	8.47	24.28	23.36	57.67	16.37	1.940	1.772	0.248	474	16.03	0.041
St.5	16583	46.21	23.18	445	16780	7.16	19.22	18.96	41.59	23.21	1.770	1.688	0.287	258	14.34	0.027

Table continuation

St.6	18320	48.47	25.38	465	17512	7.29	19.96	19.18	43.67	21.46	1.962	1.858	0.280	337	14.89	0.030
St.7	19340	47.88	27.15	443	17122	6.80	21.04	19.26	44.49	17.85	1.718	1.944	0.258	368	13.97	0.032
St.8	29602	67.10	42.50	465	22294	8.54	28.90	25.89	65.04	10.77	2.013	2.453	0.239	550	15.73	0.043
St.9	30593	68.62	42.77	489	23234	8.87	29.73	26.99	64.66	11.94	2.248	2.262	0.232	399	14.94	0.030
St.10	31127	71.27	43.28	532	24873	10.37	30.89	28.92	67.32	16.27	2.503	2.226	0.272	462	17.26	0.032
St.11	8444	25.71	12.25	443	10416	4.07	10.73	11.71	25.90	19.04	1.224	0.727	0.253	160	9.98	0.020
St.12	29797	67.93	42.34	494	23692	9.72	31.73	29.83	63.99	16.08	2.289	3.250	0.307	332	16.48	0.030
St.13	21154	51.77	31.10	451	18954	8.15	23.24	23.88	57.89	18.42	1.877	1.725	0.258	568	17.73	0.038
St.14	24586	56.25	35.52	466	18990	7.19	26.08	22.37	59.03	9.79	1.831	2.435	0.266	569	15.72	0.068
St.15	15867	38.77	23.65	408	13957	6.57	19.38	17.29	45.73	11.10	1.521	1.114	0.231	487	14.55	0.054
St.16	21414	52.36	31.03	467	18129	8.35	23.15	22.26	51.49	16.04	2.124	2.806	0.272	574	17.09	0.027
St.17	17001	42.81	23.41	473	14767	6.81	18.00	17.58	39.15	18.00	1.768	1.884	0.286	343	12.99	0.016
St.18	16885	41.67	24.12	417	13610	6.42	18.00	18.02	41.41	14.78	1.752	2.470	0.283	367	13.30	0.024
St.19	21494	51.53	30.27	465	16681	7.39	21.80	18.74	51.41	13.71	1.769	1.996	0.278	536	14.37	0.030
St.20	27885	65.66	39.77	477	22533	9.10	28.76	24.52	63.10	13.11	2.330	2.392	0.251	540	16.00	0.032
St.21	16323	48.11	24.68	502	17715	8.46	19.38	17.39	48.38	25.26	2.153	1.959	0.289	455	16.59	0.024
St.22	11308	30.63	16.09	437	10371	5.70	12.96	13.84	33.17	17.16	1.698	1.928	0.306	249	12.91	0.022
St.23	10771	32.14	15.37	465	10660	5.10	12.55	12.42	31.92	20.37	1.612	1.294	0.318	272	12.56	0.019
St.24	18957	54.87	27.99	558	21106	9.08	23.25	21.24	55.52	24.24	2.074	1.657	0.292	521	18.05	0.049
St.25	24724	60.81	36.67	495	22284	9.10	27.56	27.03	68.44	16.29	2.110	1.807	0.265	796	19.17	0.043
St.26	23088	58.30	34.13	498	20872	8.77	25.25	23.34	65.09	14.60	2.014	1.640	0.247	914	17.81	0.043
St.27	18693	44.20	26.83	407	14388	6.62	19.37	19.08	47.47	9.86	1.619	2.583	0.248	527	13.12	0.035
St.28	8542	29.60	12.31	410	11644	5.22	11.72	11.05	28.16	24.65	1.235	0.858	0.261	176	13.20	0.024
St.29	16219	45.23	23.98	468	16966	7.47	19.55	18.44	49.15	23.37	1.715	1.193	0.274	486	17.49	0.043
St.30	20079	51.17	29.64	475	18567	7.90	22.27	21.32	59.39	18.12	1.755	1.323	0.256	732	18.19	0.051
St.31	23606	55.25	35.08	474	19179	7.41	25.66	21.69	58.71	10.27	1.825	1.818	0.261	614	15.52	0.062
St.32	25939	61.07	36.95	514	22134	9.69	29.01	26.12	61.12	17.27	2.160	2.044	0.278	434	16.59	0.035
St.33	23332	54.73	34.72	453	18806	7.17	24.80	22.40	58.66	9.37	1.766	1.812	0.243	656	15.96	0.062
St.34	12443	36.40	18.15	403	13770	6.13	15.80	16.14	38.39	22.88	1.446	1.193	0.264	325	15.09	0.032
St.35	12534	33.82	18.51	461	11721	5.27	15.65	15.90	36.31	15.04	1.480	2.972	0.322	380	13.46	0.027
St.36	4962	18.84	7.62	472	7729	3.16	7.98	8.05	22.00	19.15	1.171	0.667	0.267	104	10.48	0.010
St.37	7059	22.90	10.23	414	8856	3.69	9.32	9.24	23.28	19.62	1.153	0.531	0.266	148	10.89	0.010
St.38	9462	28.87	13.63	395	11312	5.19	12.01	11.54	29.50	23.10	1.268	0.719	0.262	195	13.82	0.019
St.39	16364	39.72	23.91	390	14040	6.50	17.38	14.94	45.97	14.17	1.555	0.818	0.236	503	16.06	0.041
St.40	11162	33.10	16.23	366	12517	5.30	13.65	11.74	33.37	20.55	1.406	0.826	0.254	302	14.93	0.027
St.41	16657	42.36	24.76	390	14733	7.09	19.17	16.08	50.19	16.50	1.539	1.228	0.257	576	17.49	0.059
St.42	13584	38.21	20.43	405	14669	6.79	17.19	14.79	44.50	21.47	1.513	0.921	0.260	492	17.54	0.049
St.43	16907	43.87	25.67	431	16048	7.33	20.58	17.29	50.39	18.67	1.647	1.002	0.258	694	18.62	0.062
Min	4962	18.84	7.62	366	7729	3.16	7.98	8.05	22.00	9.37	1.153	0.531	0.231	104	9.59	0.010
Max	31127	71.27	43.28	561	24873	10.37	31.73	29.83	68.44	25.26	2.503	3.250	0.322	914	19.17	0.068
Average	18277	46.42	26.43	457	16582	7.16	20.38	18.98	47.74	17.37	1.777	1.696	0.268	442	15.15	0.035
STANDEV	6711	13.25	9.50	43.23	4408	1.69	6.18	5.40	13.14	4.29	0.334	0.667	0.021	180	2.31	0.014

The chemical contamination in the sediments was evaluated by comparison with the sediment quality guideline proposed by USEPA [16]. These criteria are shown in Table 3. Concentration of As in all sites is higher than 8mg/kg which indicates that all sites are heavily polluted with arsenic. Cd, Pb, Zn and Hg concentrations in all stations under investigation belong to unpolluted category. Concentration of Cr is below than 25mg/kg in 20 sites which indicates that they were not polluted with Cr. However, all the other sites were considered as polluted. Results of the measured Cu concentrations showed that sites 8-10, 12 and 25 were moderately polluted and all the other sites were not polluted. Concentration of Ni in sediment samples were less than 20mg/kg in 22 sites (not polluted) and were greater than 20mg/kg (<50mg/kg) in 21 sites (moderately polluted). Concentration of Ba in all sediment samples taken from investigated area was higher than 60mg/kg. All sites were considered as heavily polluted with Ba and contamination is probably related to the oil production in Caspian Sea [10]. Measured concentration of Mn in Caspian Sea sediments taken from Sites 1, 2, 10, 21 24 and 32 were greater than 500mg/kg which indicates heavy pollution. All the other sites were considered as moderately polluted. In 20 Sites concentrations of Fe were less than 17000mg/kg (not polluted). Fe concentrations in the other sites were higher than 17000mg/kg and less than 25000mg/kg which is considered as moderate pollution.

Table 3

EPA guidelines for sediments

Metal	Not Polluted	Moderately Polluted	Heavily Polluted	Present Study	Average
As	<3	3-8	>8	9.37-25.26	17.37
Cd	-	-	>6	0.231-0.322	0.268
Co	-	-	-	3.16-10.37	7.162
Cr	<25	25-75	>75	7.62-43.28	26.43
Cu	<25	25-50	>50	8.05-29.83	18.98
Ni	<20	20-50	>50	7.98-31.73	20.38
Pb	<40	40-60	>60	9.59-19.17	15.15
Zn	<90	90-200	>200	22.00-68.44	47.74
Mn	<300	300-500	>500	366-561	457.3
Hg	<1	>=1	>1	0.01-0.068	0.035
Ba	<20	20-60	>60	104-914	442.2
Fe	<17000	17000-25000	>25000	7729-24873	16582
Al				4962-31127	18277
Mo				0.531-3.25	1.696
Se				1.15-2.50	1.777
V				18.84-71.27	46.42

Multivariate statistical analyses provide important tolls for better understanding of the complex dynamics of pollutants in aquatic ecosystem [17]. Multivariate analyses including Pearson's correlation, cluster analysis (CA), and principal component analysis (PCA) were applied to define the source apportionment of heavy metals. Pearson correlation analysis was performed to determine

the strength of interrelationship between target metals in the sediments and thus have been helpful for understanding the influencing factors as well as the sources of chemical components [18-23]. Correlation is an effect size and so we can verbally describe the strength of the correlation using the guide that Evans [24] suggests for the absolute value of R: 0.00-0.19 "very weak", 0.20-0.39 "weak", 0.40-0.59 "moderate", 0.60-0.79 "strong", 0.80-1.0 "very strong".

CA is helpful in explaining the spatial distribution of heavy metals in sediments [25]. CA is performed to classify elements of different sources on the basis of their similarities and to identify homogeneous variables having similar properties [26]. In this research, hierarchical agglomerative CA was performed using the nearest neighbor method and Pearson correlation as a measure of similarity. Moreover, to further assess the origin of heavy metals in the sediments we applied PCA [27]. The computations and statistical analysis were carried out using Microsoft Office Excel 2007 and IBM SPSS 20 for Windows.

The degree of linear association between any two or more of the sediment quality parameters, as measured by correlation coefficient as called Pearson's correlation coefficients R are shown in Table 4.

Table 4

Coefficient correlation between the measured parameters in sediments of the Caspian Sea.

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Ba	Pb	Hg	TOC	TCO3	Clay/ Silt	Sand
Al	1																			
V	.987**	1																		
Cr	.997**	.987**	1																	
Mn	.418**	.472**	.419**	1																
Fe	.955**	.986**	.958**	.512**	1															
Co	.902**	.944**	.906**	.501**	.962**	1														
Ni	.987**	.989**	.991**	.451**	.977**	.936**	1													
Cu	.969**	.973**	.969**	.491**	.965**	.930**	.980**	1												
Zn	.951**	.960**	.967**	.397**	.952**	.924**	.969**	.944**	1											
As	-.552**	-.434**	-.560**	0.002	-.322*	-0.229	-.488**	-.445**	-.488**	1										
Se	.876**	.910**	.870**	.633**	.909**	.935**	.887**	.898**	.834**	-0.25	1									
Mo	.700**	.676**	.686**	.382*	.602**	.605**	.677**	.719**	.579**	-.475**	.713**	1								
Cd	-0.245	-0.203	-0.261	.335*	-0.21	-0.118	-0.221	-0.148	-0.297	.402**	0.04	0.274	1							
Ba	.624**	.639**	.667**	0.197	.632**	.648**	.662**	.616**	.799**	-.466**	.500**	0.292	-.374*	1						
Pb	.624**	.683**	.654**	0.137	.725**	.777**	.692**	.656**	.793**	-0.057	.585**	0.246	-0.203	.783**	1					
Hg	.447**	.442**	.490**	-0.01	.445**	.414**	.503**	.414**	.606**	-.428**	0.211	0.076	-.401**	.743**	.663**	1				

Table continuation

TOC	0.299	0.27	0.289	.303*	0.18	0.146	0.244	.320*	0.223	-.356*	0.29	.593**	.395**	0.163	-0.023	0.02	1			
TCO3	-.599**	-.634**	-.588**	-.616**	-.630**	-.664**	-.591**	-.634**	-.531**	0.123	-.758**	-.611**	-0.115	-.350*	-0.295	-0.045	-.496**	1		
Clay/ Silt	.703**	.697**	.701**	.333*	.642**	.615**	.670**	.643**	.667**	-.501**	.653**	.575**	-0.19	.601**	.402**	.368*	.353*	-.635**	1	
Sand	-.510**	-.472**	-.523**	-0.035	-.430**	-.303*	-.479**	-.395**	-.518**	.630**	-0.261	-0.176	.562**	-.552**	-0.28	-.591**	-0.058	0.121	-.695**	1

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Correlations between heavy metals may reflect some information of origin and migration about these elements. For example, high correlations between two heavy metals probably mean these two elements share similar pollution sources or they share analogous transformation and migration processes in the certain circumstances.

Pearson correlation revealed that the Al is very strong correlated (R:0.8-1) with Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Se, V, Zn and strong correlated (R:0.6-0.79) with Ba, Mo and Pb. There are also very strong correlation between Co with Cu, Cr, Fe, Ni, Se, V and Zn; between Cu and Cr, Fe, Ni, Se, V and Zn; between Cr and Fe, Ni, Se, V and Zn; between Fe and Ni, Se, V and Zn; between Ni and Se, V and Zn; between Se and V and Zn; and between V and Zn. There are a strong correlation between Co with Ba and Mo; between Cu with Ba, Mo and Pb; between Cr and Ba, Mo and Pb; between Fe and Ba and Mo; between Ni with Ba, Mo and Pb; between Ba with Mo, Pb, Hg, V and Zn; between Mo and Se; between Pb and Hg; between Hg and Zn; between Mn and Se. This result revealed that these metals have the same source of contamination. Furthermore, there are a moderate correlation between Mn with Al, Co, Cu, Cr and Zn; between As and Cd; between Al and Hg; between Se with Ba and Pb. There are moderately negative correlation between Arsenic and Al, Ba, V, Cu, Ni, Pb, Zn; Cd and Hg. Correlation analysis showed a weak and very weak negative relationships between Cd with other components (except As and Mo). TOC has a moderately positive correlation with Mo and Cd, a weak positive correlation with Al, Ba, Co, Cu, Cr Fe, Mn, Ni, V and Zn, a weak negative correlation with As and Pb, very weak negative correlation with Hg. This shows that heavy metals are not controlled by organic carbon content. TCO3 has a strong negative correlation with Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se and V; a moderately negative correlation with Al, Cr, Ni, Zn and total organic carbon, a weak negative correlation with Ba, Pb and Hg, reflecting the terrestrial source of these metals. Only Arsenic has a very weak positive correlation with total carbonate. Clay /silt grain size fraction of sediments has a strong positive correlation with Al, Ba, Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Se, V and Zn; a moderately positive correlation with Mo and Pb; and a weak positive correlation with Mn, Hg and total organic carbon. Clay/silt has a moderately negative relationship with As and a very weak negative correlation with Cd. Only As, Cd and Mn positively correlated with sand (strong, moderate and weak respectively). Other investigated elements negatively correlated with sand fraction of sediments.

By applying the principal component analysis (PCA) on the parameters under investigation; three principal components have been extracted covering approximately 83% of the total variance. PCA was performed using varimax normalized rotation on the dataset. Table 5 shows the principal component coefficients for investigated parameters. Scree plot was illustrated in Fig.1

First component accounts for 60.344% of the total variance. Co, Fe, Se, V, Ni, Cu, Zn, Cr, Al and Pb have a high positive loading (0.978, 0.948, 0.910, 0.906, 0.895, 0.895, 0.887, 0.852, 0.845, 0.803 respectively) in this component which represents that this group of metals are significantly associated with each other. However, moderately positive loading of Ba (0.608), Mn (0.557), Silt/clay (0.518) and moderately negative loading of $CaCO_3$(-0.637) indicates relatively lower links.

The high loading factors indicate natural and anthropogenic sources of pollution [28,29]. Only carbonate correlated moderately negative with PC1. Second component accounts for 14.245% of the total variance. Hg (0.686) has moderately positive; sand(-0.835), arsenic(-0.757) and cadmium (-0.753) have high negative loadings in this component. PC-3 accounts for 8.407% of total variance and TOC (0.824) and Mo (0.728) have high positive loadings in this component. Using the PCA technique, 20 variables were reduced to three independent factors.

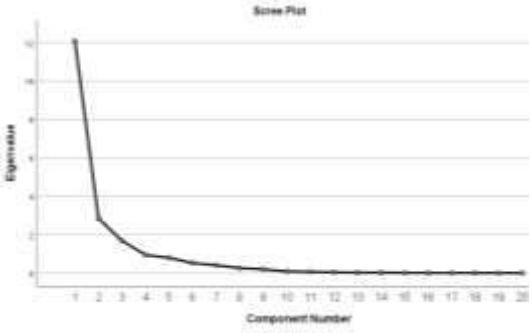


Fig.1

Scree plot showing visual representation of factor analysis of measured parameters in the sediments of the Caspian Sea.

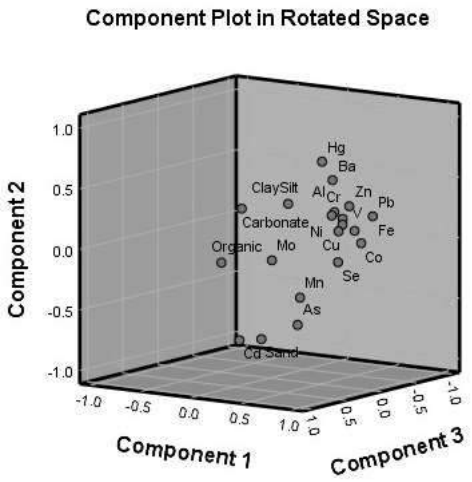


Fig.2

Plot of loading of three principal components in PCA results.

Table 5

Rotated Component Matrix

	Component		
	PC1	PC2	PC3
Co	.978	.115	.096
Fe	.948	.222	.148
Se	.910	-.016	.330
V	.906	.284	.260
Ni	.895	.329	.241
Cu	.895	.235	.300
Zn	.887	.417	.137
Cr	.852	.387	.298
Al	.845	.363	.324
Pb	.803	.260	-.317
TCO3	-.637	.149	-.514
Ba	.608	.581	-.024
Mn	.557	-.339	.365
Clay/Silt	.518	.449	.478
Sand	-.204	-.835	-.173
As	-.087	-.757	-.521
Cd	-.054	-.754	.351
Hg	.385	.686	-.194
TOC	.096	-.030	.824
Mo	.528	.019	.723
Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization. Rotation converged in 8 iterations.			

Hierarchical cluster analysis (HCA) was performed on normalized data by using average linkage, which provides the extent of association of metals on their similarity between chemical properties [30,31]. The heavy metals were grouped into three clusters as depicted in the dendrogram (Fig. 3).Cluster 1 comprised Al, Cr, V, Ni, Cu, Fe, Zn, Co, Se, Pb, Ba, Hg, Mo and clay/silt reflecting their common origin Cluster 2 comprised As, Cd, Mn, $CaCO_3$ and sand, cluster 3 comprised only TOC.

The application of multi-component statistical analysis method to the results shows that Al, Co, Cr, V, Ni, Cu, Fe, Zn and Se are very similar and the Pearson correlation coefficient between these elements is greater than 0.8. Main elements such as Fe and Al have a strong positive correlation with clay/silt fraction of the sediments while having strong negative correlation with total carbonates. Since iron and other elements mentioned above don't have strong correlation with manganese, it can be said that the adsorption of metals on Fe-Mn oxide/hydroxides does not play a decisive role. It can be concluded from that these elements

have same source and they are lithogenic. Same can't be said about Ba, Pb, Hg and Mo. It is most likely that anthropogenic contamination plays a role in the origin of these elements. While As only has a positive correlation with Cd, TCO3 and sand, Cd has a positive correlation with Mn and Mo and also with TOC. Mn is correlated with all parameters except TCO3. This means that they have different sources.

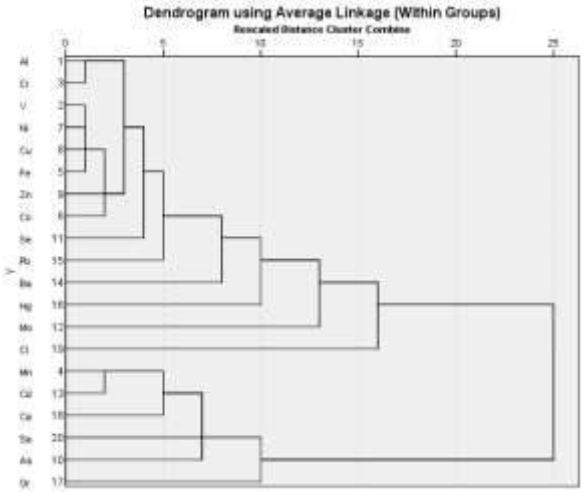


Fig. 3
Hierarchical dendrogram for heavy metals, TOC, TCO3, sand and clay/silts in sediments

CONCLUSION

The chemical contamination in the sediments was evaluated by comparison with the sediment quality guideline proposed by USEPA. Present study showed that, concentration of As in all investigated sites is higher than 8mg/kg which indicates that all sites are heavily polluted with arsenic. Measured concentration values of Cd, Cu. Cr, Fe Ni, Pb, Zn and Hg in all stations under investigation belong to unpolluted class. The concentrations of the Mn in sediments in 6 Sites were greater than 500 mg/kg which indicates heavy pollution and all the other sites were considered as moderately polluted. All stations are heavily polluted with Ba and this is probably related to oil production in Caspian Sea. Sediment types in the studied areas vary from coarse silt to very fine sand. The carbonate content ranged between 58.46% and 95.02 %. Total organic carbon content in studied stations ranges between 1.86% and 3.86%. Multivariate analyses including Pearson's correlation, cluster analysis (CA), and principal component analysis (PCA) were applied to define the source apportionment of heavy metals. Correlation analysis showed very strong correlation (R: 0.6-1) between Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Se-V-Zn at $P<0.01$ level which might be indication of same source. PCA applied to measured parameters and three essential principal components (PC) formed. A significant correlation between the studied variables and three extracted components is obtained with a total variance of approximately 83%. Hierarchical cluster analysis (HCA) showed that the investigated parameters were grouped into three clusters.

1. A.N.Kosarev, E.A.Yablonskaya. *The Caspian Sea, The Hague SPB Academic Publishing*, **XIII** (1994) 274.
2. R.K.Klinge, M.S.Myagkov. *Changes in the water regime of the Caspian Sea, Geojournal*, **23** (1992) 299-307.
3. A.N.Kosarev, V.C.Tuhylkin. *Climatic Thermohaline Fields of the Caspian Sea, Hydrometereological Service of Russia, Moscow*, (1992) 122.
4. L.K.Blinov. *The physico-chemical properties of Caspian waters and their comparable characteristics. Trudi Gos. Okeanograf. Inst. (GOIN),* **68** (1962) 7-28.
5. H.Dumont. *Ecocide in the Caspian Sea, Nature,* **377** (1995) 673-674.
6. F.Peeters, R.Kipfer, D.Achermann, M.Hofer, W.Aeschbach-Hertig, U.Beyerle, D.M.Imboden, K.Rozanski, K.Frokhlich. *Analysis of deep-water exchange in the Caspian Sea based on environmental tracers, Deep-Sea Research I,* **47** (2000) 621-654.
7. H.Agah, M.Hashtroodi, W.Baeyens. *Trace Metals Analysis in the Sediments of the Southern Caspian Sea, Journal of the Persian Gulf (Marine Science),* **6** (2011) 1-12.
8. M.V.Klenova, V.F.Solovev, I.A.Aleksina, N.M.Vikhrenko, L.S.Kulakova, E.G.Maev, V.G.Rikhter, N.S.Skornyakava. *Geological Structure of the Caspian Bottom, USSR Academy of Sciences, Moscow*, (1962) 638.

9. V.N.Kholodov, N.A.Lisitsina. *The Caspian Sea: Sedimentology. Nauka, Moscow*, (1989) 184.
10. S.De Mora, M.R.Sheikholeslami, E.Wyse, S.Azemard, R.Cassi. *An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea, Marine Pollution Bulletin*, **48** (2004) 61-77.
11. R.L.Folk. *Petrology of sedimentary rocks, Austin*, (1974) 184.
12. L.Hellings. *Origin and fate of dissolved inorganic and particulate organic carbon in a highly polluted estuary (The Scheldt) as traced by stable isotopes, Brussel*, (2000) 210.
13. B.F.Molnia. *A rapid and accurate method for the analysis of calcium carbonate in small sample, Journal of Sedimentary Petrology*, **44** (1974) 589-590.
14. Y.A.Ali, A.I.Beltagy, I.H.Lotfy. *Grain size analysis and environmental of deposition of tidal and bottom sediment from Ghardaqa region, Red Sea area, Bull. Inst. Oceanogr. Fish.,* **13** (1987) 147-167.
15. A.M.Mansour, M.S.Askalany, H.A.Madkour, B.Bakheit, B.B.Assran. *Assessment and comparison of heavy-metal concentrations in marine sediments in view of tourism activities in Hurghada area, northern Red Sea, Egypt, The Egyptian Journal of Aquatic Research,* **39** (2013) 91-103.
16. EPA: *Summary of Guidelines for Contaminated Freshwater Sediments*, (1995).
17. O.E.Attia, H.Ghrefat. *Assessing heavy metal pollution in the recent bottom sediments of Mabahiss Bay, North Hurghada, Red Sea, Egypt, Environ. Monit. Assess.*, **185** (2013) 9925.
18. S.P.Decena, M.S.Arguelles, L.L.Robel. *Assessing Heavy Metal Contamination in Surface Sediments in an Urban River in the Philippines, Pol. J. Environ. Stud.*, **27** (2018) 1983-1995.
19. M.S.Dalia, A.Salem, A.Khaled, A.Nemr, A.Sikaily. *Comprehensive risk assessment of heavy metals in surface sediments along the Egyptian Red Sea coast, Egyptian Journal of Aquatic Research*, **40** (2014) 349-362.
20. A.Ketek, H.Lahijani, A.N.Beni, V.Tavakoli. *Heavy metals in coastal sediments of South Caspian Sea: natural or anthropogenic source? Caspian J. Environ.*, **16** (2018) 47-63.
21. Y.Wanga, J.Hua, K.Xiong, X.Huang, S.Duan. *Distribution of heavy metals in core sediments from Baihua Lake, Procedia Environmental Sciences*, **16** (2012) 51-58.
22. R.K.Klake, V.K.Nartey, L.K.Doamekpor, K.A.Edor. *Correlation between Heavy Metals in Fish and Sediment in Sakumo and Kpeshie Lagoons, Ghana, Journal of Environmental Protection*, **3** (2012) 1070-1077.
23. H.O.Hieu, R.Swennen, A.V.Damme. *Distribution and Contamination Status of Heavy Metals in Estuarine Sediments Near Cua Ong Harbor, Ha Long Bay, Vietnam, Geologica Belgica*, **13** (2010) 37-47
24. J.Evans. *Straightforward statistics for the behavioral sciences*, (1996).
25. K.Ra, E.S.Kim, K.T.Kim, J.K.Kim, J.M.Lee, J.Y.Choi. *Assessment of heavy metal contamination and its ecological risk in the surface sediments along the coast of Korea, J. Coastal Res.*, **65** (2013) 105.
26. K.Sekabira, H.O.Origa, T.A.Basamba, G.Mutumba, E.Kakudidi. *Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries, Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **7** (2010) 435.
27. J.Ren, Z.Shang, L.Tao, X.Wang. *Multivariate analysis and heavy metals pollution evaluation in Yellow River surface sediments, Pol. J. Environ. Stud.*, **24** (2015) 1041.
28. F.Ghadimi. *Assessment of the sources of chemical elements in sediment from Arak Mighan Lake, International Journal of Sediment Research*, **29** (2014) 159.
29. H.Zeng, J.Wu. *Heavy metal pollution of lakes along the Mid-Lower Reaches of the Yangtze River in China: Intensity, sources and spatial patterns, International Journal of Environmental Research and Public Health*, **10** (2013) 793.
30. A.Ibrahim, H.Juahir, M.E.Toriman, A.Mustapha, A.Azid, H.A.Isiyaka. *Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques in the Terengganu River Basin, Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **19** (2015) 338.
31. G.Ignatavicius, V.Valskys, I.Bulskaya, D.Paliulis, A.Zigmontienec, J.Satkunas. *Heavy metal contamination in surface runoff sediments of the urban area of Vilnius, Lithuania, Estonian Journal of Earth Sciences*, **66** (2017) 13.

XƏZƏR DƏNİZİNİN QƏRB SAHİL ZONASINDAN GÖTÜRÜLMÜŞ DİB ÇÖKÜNTÜLƏRİNDƏ AĞIR METALLARIN TƏDQİQİ

M.M.ƏHMƏDOV, F.Y.HÜMBƏTOV, S.Ş.MƏMMƏDZADƏ, V.S.BALAYEV, N.Ə.İBADOV

Xəzər dənizinin qərb sahil zonasından götürülmüş dib çöküntüsü nümunələrində (Sanqaçal Terminalı sənaye rayonunun yaxınlığında) ağır metalların paylanması bu metallarla çirklənmənin mənbəyi haqqında informasiya əldə etmək üçün tədqiq edilmişdir. 43 ədəd səth dib çöküntüsü nümunəsi toplanmış əsas elementlərə (Al, Fe) və ağır metallara (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn ,Mo, Ni, Pb, Hg, Se and Zn) görə analiz edilmişdir. Dib çüküntüsü nümunələrində ağır metalların ölçülmüş orta konsentrasiyalarının eyni nümunə götürülmə nöqtələrində azalma sırası belədir Al>Fe>Mn>Ba>Zn>Cr>Ni>Cu>As>Pb> Co>Se>Mo>Cd>Hg. Dib çöküntülərində kimyəvi çirklənmə, USEPA tərəfindən təklif edilmiş dib çöküntüsünün keyfiyyət göstəriciləri ilə müqayisədən qiymətləndirilmişdir. Alınmış nəticələri dəyərləndirmək üçün Pirson korrelyasiya analizi, əsas komponentlərin analizi və klaster analizi kimi çoxkomponentli statistık analiz metodu tətbiq edilmişdir.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБРАЗЦАХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ВЗЯТЫХ С ЗАПАДНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

М.М.АХМЕДОВ, Ф.Й.ГУМБАТОВ, С.Ш.МАМЕДЗАДЕ, В.С.БАЛАЕВ, Н.А.ИБАДОВ

Для получения информации об источниках загрязнения металлами было исследовано распределение тяжелых металлов в пробах донных отложений, взятых с западной части побережья Каспийского моря (недалеко от промышленного района Сангачальский терминал). 43 образца поверхностных отложений были отобраны и проанализированы на наличие основных элементов (Al, Fe) и тяжелых металлов (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se и Zn). Была измерена концентрация тяжелых металлов в образцах отложений, взятых из мест отбора проб и определен порядок содержания: Al>Fe>Mn>Ba>Zn>Cr>Ni>Cu>As>Pb>Co>Se>Mo>Cd>Hg. Химическое загрязнение в отложениях оценивалось путем сравнения с рекомендациями по качеству отложений, предложенными USEPA. Для оценки полученных результатов был применен многомерный анализ, включая корреляционный анализ Пирсона, анализ главных компонентов (PCA) и кластерный анализ (CA).

УДК 621. 315.592

КОЭФФИЦИЕНТ СЕГРЕГАЦИИ КАДМИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ДЫРОК В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ p-InSb, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

Т.Г.ГАРДАШОВА*, Ш.О.ЭМИНОВ , Э.А.ИБРАГИМОВА, Т.И.ИБРАГИМОВ

Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 115
*Азербайджанский Университет Архитектуры и Строительства**
AZ 1073, г.Баку, ул. А.Солтановой, 5
shikhamirem@gmail.com

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.2019

РЕФЕРАТ

Методом жидкофазной эпитаксии из раствора In и Sb на подложке InSb с n- и p-типом проводимости при легировании кадмием Cd (концентрация примеси в жидкой фазе раствора C_L~$1\cdot10^{16}\div1\cdot10^{19}$см$^{-3}$) выращены эпитаксиальные p^+-n and p^+-p структуры InSb. Показано, что предел растворимости кадмия в эпитаксиальных слоях p-InSb составляет $C_s\approx5\cdot10^{19}$см$^{-3}$. Коэффициент сегрегации кадмия K_s в этих слоях при слабом легировании раствора $C_L<1\cdot10^{17}$см$^{-3}$ зависит от типа примеси (Te или Cd), которой легирована подложка InSb. В области $C_L\approx1\cdot10^{17}\div4\cdot10^{18}$см$^{-3}$ K_s~0.30, а при $C_L\approx5\cdot10^{18}\div1\cdot10^{19}$см$^{-3}$ K_s~0.25. Подвижность дырок во всей области их концентраций в слоях ограничивается смешанным механизмом рассеивания на акустических фононах и ионах примеси

Ключевые слова: антимонид индия, ЖФЭ, подвижность дырок, коэффициент распределения, рассеяние носителей заряда

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных ИК-фотоприемников для широкого ряда практических применений является одной из актуальных задач современной фотоэлектроники. Уникальные электрические и фотоэлектрические свойства InSb обусловили его широкое применение в качестве фоточувствительного материалов фотодиодов и фоторезисторов в детекторах ИК излучения в спектральном диапазоне 3÷5мкм и термоэлектрических преобразователях энергии. В последние десятилетия в технологии изготовления ИК-фотоприемных устройств (ФПУ) происходит постепенная замена пластин InSb, вырезанных из объемных монокристаллов, на тонкие эпитаксиальные слои [1,2]. Основными промышленными эпитаксиальными технологиями являются жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) и различные варианты паровой и газовой эпитаксии (МЛЭ, ГФЭ, МО ГФЭ). При ЖФЭ осаждение эпитаксиального слоя происходит из раствора-расплава, который находится в контакте с поверхностью подложки. Для получения заданного типа проводимости эпитаксиального слоя раствор легируется донорной или акцепторной примесью. Этот метод выгодно отличается от других методов низкой себестоимостью продукции, высокой производительностью, высокой чистотой эпитаксиальных слоев и пр. Разработки, направленные на дальнейшее усовершенствование этой технологии, имеют большое практическое значение для создания высокоэффективных ФПУ. Относительно быстрые темпы внедрения эпитаксиальных слоев InSb в технологию изготовления фотоприемников способствовали образованию некоторого разрыва между уровнями разработок высокоэффективных ФПУ на основе эпитаксиальных структур и детальных исследований ряда физических явлений, происходящих в них. Поэтому проведение ком-

плекса исследований по установлению зависимостей электрофизических и фотоэлектрических свойств выращиваемых эпитаксиальных структур на основе InSb от условий эпитаксиального процесса и последующей обработки при изготовлении из них ФПУ с заданными характеристиками является актуальной задачей.

С целью получения эпитаксиальных слоев InSb с заданными свойствами, для повышения эффективности фотоприемных устройств, изготовленных на их основе, нами была поставлена задача экспериментально изучить кинетику легирования эпитаксиальных слоев InSb, выращиваемых методом ЖФЭ, а также рассеяние носителей заряда в них. Решение этой задачи проведено в следующей последовательности:

- разработана методика подготовки поверхности подложек InSb с разным типом проводимости и выращивания на них эпитаксиальных слоев в горизонтальном реакторе ЖФЭ из раствора-расплава индия и сурьмы (In-Sb) с различной концентрацией легирующей примеси кадмия;
- проведены измерения концентрации и подвижности дырок в эпитаксиальных слоях p-InSb, выращенных на подложках InSb с дырочным и электронным типами проводимости, и установлена их зависимость от концентрации Cd в жидкой фазе раствора In-Sb,
- экспериментально полученная зависимость концентрации дырок в эпитаксиальных слоях от концентрации Cd в растворе проанализирована и объяснена в рамках модели диффузионного вхождения атомов примеси в решетку эпитаксиального слоя [6,7], а концентрационная зависимость их подвижности проанализирована в рамках модели рассеяния дырок на ионах примеси, оптических и акустических фононах [11]. По наклонам кривой экспериментальной зависимости концентрации в эпитаксиальных слоях от концентрации кадмия в растворе определены его коэффициенты сегрегации.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эпитаксиальные слои (ЭС) с дырочным типом проводимости выращивались на подложках InSb с разным типом проводимости (производители ФГУП ГИРЕДМЕТ, Москва и Firebirth Co.Ltd., Канада). Для получения эпитаксиальных p^+-p структур использовались подложки p-InSb, компенсированного Ge (марка ИСД-1; $p \approx 5 \cdot 10^{13} см^{-3}$; $\mu \sim 3 \div 5 \cdot 10^3 см^2/В \cdot с$; $\rho \sim 300 Ом \cdot см$). P^+-n структуры выращивались на подложках n-InSb с электронной проводимостью, слабо легированных теллуром ($n \approx 4 \cdot 10^{14} \div 2 \cdot 10^{15} см^{-3}$; $\mu \geq 2.5 \cdot 10^5 см^2/В \cdot с$.). Исходные подложки толщиной 400÷500мкм были ориентированы в плоскости (111) и нарезаны с различной точностью ориентации ($0.5 \div 1^{\circ}$). Ростовой раствор-расплав составлялся из In (6N) и Sb (6N), а в качестве легирующей примеси использовался Cd (5N). Содержание Cd в растворе-расплаве варьировали в пределах 0,001÷1,0ат.%. Перед эпитаксией подложки подвергались химико-механическому полированию и химическому травлению [3]. Рост осуществлялся преимущественно на стороне (111) In подложки. Для выявления именно этой стороны подложки травились в водном растворе $HF:H_2O_2:C_4H_6O_6(27\%)=1:14:20$ на основе винной кислоты [4]. Эпитаксию осуществляли в графитовой сдвиговой кассете с оригинальной конструкцией, разработанной нами [5].

Элементный состав эпитаксиальных слоев исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского спектрального микроанализа (EDAX). Концентрация и подвижность носителей заряда определялась путем измерения поверхностного сопротивления, поверхностной концентрации, проводимости и коэффициента Холла по методу Ван-дер-Пау при 77K в диапазоне магнитных полей 0,1÷1,4Тесла на автоматической установке марки “BIO-RAD Microscience model HL5500”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичный EDAX спектр образца эпитаксиального слоя InSb приведен на Рис1.

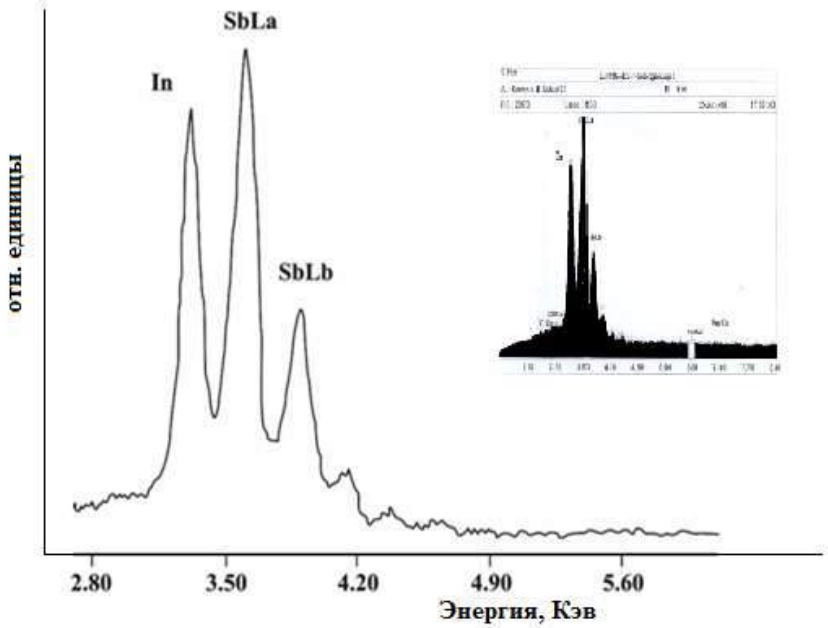


Рис.1

Спектр энергодисперсионного рентгеновского спектрального микроанализа эпитаксиальных слоев InSb. На вставке в верхнем правом углу показана копия оригинального изображения спектра.

В спектре отчетливо проявляются 3 пика, которые связаны с In и двумя энергетическими состояниями La и L_b атомов Sb. Сравнение интенсивностей пиков, соответствующих In и пику L_a(Sb), указывает на высокую степень стехиометрии состава.

Зависимости $p^+(C_{ж})$ концентрации электрически активных дырок в эпитаксиальных слоях, выращенных на подложках с n- и p-типом проводимости, от содержания Cd ($C_ж$) в жидкой фазе раствора-расплава In-Sb в интервале концентраций 0.005÷1%(ат) представлена на Рис.2. Из рисунка видно, что в области относительно малых концентраций кадмия в жидкой фазе (C_L~10^{16}÷10^{17}ат/см$^{-3}$) значения концентрации дырок в эпитаксиальных p-слоях p-n-структуры заметно ниже концентрации дырок в эпитаксиальных p^+-слоях p^+-p структур. Однако с ростом C_L выше ~3 ·10^{17}см$^{-3}$ концентрации дырок для обоих случаев принимают близкие значения. Относительно низкие значения концентрации дырок, полученные в p-nструктурах, связаны с диффузией донорной примеси (теллур) из подложки в раствор и его легированием при контакте с подложкой и ее частичного растворения во время эпитаксии. При слабом легировании раствора кадмием (C_L<2·10^{17}см$^{-3}$) влияние акцепторной примеси в растворе в некоторой степени компенсируется этой донорной примесью. Однако, по мере роста содержания кадмия в растворе воздействие легирования донорами из подложки ослабевает и при концентрациях Cd выше 3·10^{17}см$^{-3}$ оно уже не ощущается. В интервале концентраций C_L≈2·10^{17}÷5·10^{18}cm^{-3} зависимость $p^+(C_{ж})$ для образцов всех типов носит линейный характер с наклоном ½. Начиная с C_L≈2÷5·10^{18} cm^{-3} на кривых наблюдается перегиб, далее на участке C_L≈2÷5·10^{18}÷1·10^{19}cm^{-3} наблюдается наклон с коэффициентом ~0.25, а в области C_L ≥1·10^{19}÷5·10^{19}cm^{-3} - постепенное насыщение зависимости.

На основе анализа этих зависимостей можно прийти к заключению, что предел растворимости кадмия в InSb составляет 5·10^{19}cm^{-3} (C_L≈0,5%ат.). Подобное поведение примеси наблюдается в ряде работ [6-9] по изучению легирования и поведения примесей в материалах группы $A^{III}B^{V}$ и объясняется в рамках модели диффузионного вхождения атомов примеси в решетку эпитаксиального слоя [6,7]. Согласно этой модели при относительно ма-

лых концентрациях C_s легирующей примеси в твердой фазе ($C_s<<p^+$), зависимость $C_s=\kappa_1 C_l$ носит линейный характер. В сильно легированных кристаллах ($C_s>>p_i$) она носит степенной характер ($C_s=\kappa C^{1/2}$) с показателем ½. Поэтому критерием перехода от линейной зависимости к степенной служит условие $C_s=p_i$ (концентрация собственных носителей). При температурах проведения эпитаксии (300÷400ºС) p_i в InSb имеет величину~$3\div5\cdot10^{18}$см$^{-3}$, совпадающую по значению с точкой перегиба на Рис.2. Такое совпадение экспериментальных данных с расчетными свидетельствует в пользу принятой модели.

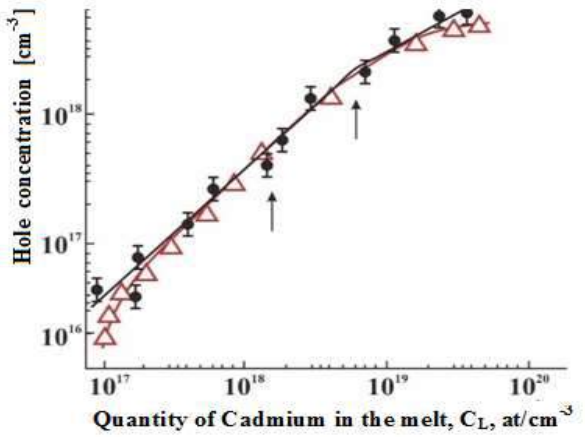


Рис.2

Зависимость концентрации дырок в эпитаксиальных слоях от содержания примеси в растворе-расплаве в подложках с разным типом проводимости; • - слои выращены на подложке p-InSb ; (2)-подложка InSb с n-типом проводимости; стрелками отмечен перегиб при $C_L\approx2\div5\cdot10^{18}$см$^{-3}$ на переходе от линейной зависимости к степенной и начало области насыщения.

Оценка величины коэффициента сегрегации кадмия $K_s = C_s/C_l$ при эпитаксиальном росте из раствора-расплава In-Sb была проведена путем определения величины наклона зависимости p(C_l). Эта величина характеризует процессы кристаллизации в неравновесном состоянии системы при эпитаксиальном росте. K_s - очень важная характеристика примеси и кристаллизирующегося материала [6,7]. Она определяет характер поведения примеси в процессе кристаллизации и характер ее распределения в растущем эпитаксиальном слое и может использоваться для оценки эффективности очистки вещества во время кристаллизации. Как уже отмечено выше, наклоны кривых по всей области концентраций примеси в жидкой фазе (0,001÷1,0ат.%.) имеют переменный характер. В области слабого легирования $C_L<1\cdot10^{17}\div4\cdot10^{18}$см$^{-3}$ величина наклона зависит от типа проводимости подложки, на которой производится эпитаксиальный рост, а точнее, от типа и концентрации легирующей ее примеси (Te или Ge). В эпитаксиальных слоях, выращенных на подложках InSb с n-типом проводимости при малом уровне легирования акцепторной примесью, концентрация электрически активных дырок аномально низка. Это, по-видимому, связано с компенсирующим воздействием донорной примеси Te, поступающей в раствор из подложки и компенсирующей акцепторное легирование кадмием. Это влияние зависит также и от ее концентрации. Поэтому установить истинную величину K_s для этой области концентраций затруднительно. В области концентраций акцепторной примеси $C_L\approx1\cdot10^{17}\div4\cdot10^{18}$см$^{-3}$ получено значение Ks~0.30. В области концентраций $C_L\approx5\cdot10^{18}\div1\cdot10^{19}$см$^{-3}$, в которой наблюдается уменьшение наклона линейной зависимости, эта величина составила Ks~0.25. Значения величины коэффициентов распределения примесей в объемных кристаллах InSb, выращенных по Чохральскому и легированных Cd в области концентраций $C\approx 2.5\cdot10^{17}\div1.1\cdot10^{18}$, представлены в [8,9,12]. В работе [8] и [9] получены значения Ks~0.26, а [12] - значение 0.33. Значения Ks~0.25 и Ks~0.30, полученные нами, удовлетворительно согласуются с этими данными.

Вместе с этим следует отметить, что данными по K_s надо пользоваться осторожно, так как их значения зависят от большого числа трудно контролируемых условий. Величина K_s в росте объемных кристаллах зависит от природы примеси и основного вещества, типа фазовой диаграммы соответствующей системы, условий кристаллизации, интенсивности перемешивания, скорости перемещения расплавленной зоны и т.п. В эпитаксиальных слоях она может зависеть еще и от дополнительных факторов: ориентации поверхности подложки,

концентрации доноров в подложке, толщины слоя раствора-расплава, времени контакта подложки с раствором, температуры эпитаксии, скорости роста эпитаксиального слоя и пр. Наибольшие различия наблюдаются между значениями K_s на кристаллографических фасеточных гранях {111} и значениями на других участках поверхности раздела. Поэтому в кристаллах и эпитаксиальных слоях, растущих на поверхности с ориентацией (111), вдоль направления [111] может наблюдаться большая неоднородность в распределении примеси по поперечному сечению. Все это может привести к невоспроизводимости и неточности результатов измерений.

Зависимость холловской подвижности электрически активных дырок μ_p от их концентрации p^+ в эпитаксиальных слоях при 77К представлена на Рис 3 (кривая 3). Для сравнения на кривых 1 и 2 представлены аналогичные зависимости для объемных монокристаллов InSb, выращенных методом Чохральского при компенсации Ge со степенью легирования в области концентраций $2.5\cdot10^{17}\div1.1\cdot10^{18}cm^{-3}$ [10-12]. Как на кривых для объемных монокристаллов, так и для эпитаксиальных слоев, начиная с $3\div5\cdot10^{18}cm^{-3}$, с приближением величины концентрации примеси в жидкой фазе к $5\cdot10^{19}cm^{-3}$ четко проявляется тенденция к ослаблению зависимости концентрации дырок от и ее насыщения. В области концентраций выше $5\cdot10^{18}cm^{-3}$ между содержанием примеси в растворе и концентрацией дырок наблюдается значительное расхождение. Это, по-видимому, обусловлено тем, что при сильном легировании некоторая часть примеси в эпитаксиальных слоях не проявляет своих акцепторных свойств. По-видимому, в условиях ЖФЭ предел растворимости Cd в эпитаксиальных слоях InSb составляет $5\cdot10^{19}cm^{-3}$. Значения μ_p в эпитаксиальных слоях оказались несколько ниже по величине по сравнению с монокристаллами InSb. Такое расхождение может быть, в принципе, объяснено изменением концентрации по толщине слоя.

Анализ экспериментально полученной зависимости подвижности дырок от их концентрации при 77К и 300К в объемных монокристаллах p-InSb для концентраций дырок в диапазоне $10^{13}\div10^{19}cm^{-3}$, позволяющий установить механизм рассеяния носителей тока, проведен в [11]. В работе предполагается, что электропроводность и коэффициент Холла в p-InSb определяются тремя принципиальными механизмами рассеяния дырок на оптических и акустических фононах (рассеяние на решётке), а также на ионах примеси.

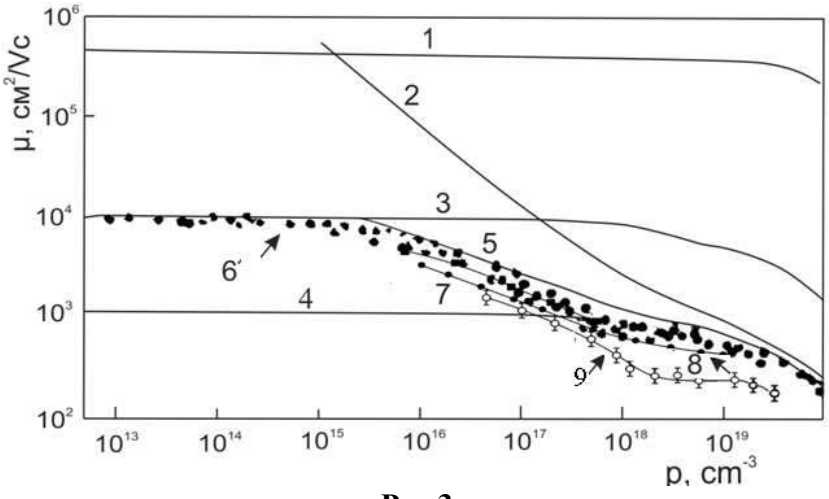


Рис.3

Концентрационная зависимость подвижности дырок при 77К. Кривые 1-5 теоретические зависимости: (1) - подвижность, ограниченная рассеянием на оптических фононах, (2) - подвижность, ограниченная рассеянием на ионах примеси, (3, 4)- подвижность, ограниченная рассеянием на акустических фононах для E_1= 7eV и 21eV), (5)- смешанный механизм рассеяния , 6-9-экспериментально полученные данные: 6 - [11] , 7- [10], 8 - [12], кривая 9 - данные, полученные авторами.

Каждый из этих механизмов действуют одновременно и независимо друг от друга. Время релаксации $\tau_{смеш}$ для смешанного механизма рассеяния определяется как $\frac{1}{\tau_{смеш}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}$.

На Рис.3 представлены расчетные кривые зависимости подвижности дырок при рассеянии на оптических фононах (кривая 1), рассеянии на ионах примеси (кривая 2), разных вариантах рассеяния на акустических фононах (кривая 3 для E_1=7eV и кривая 4 - для E_1=21eV), а также при смешанном механизме рассеяния одновременно на ионах и на акустических фононах (кривая 5). Здесь также точками показаны экспериментальные данные, полученные в этой работе [11] (кривая 6), в работах [12] (зависимость 7), [10] (кривая 8), а также в наших экспериментах (кривая 9). Для большей наглядности экспериментальные кривые 7,8 и 9 отдельно показаны на Рис.4.

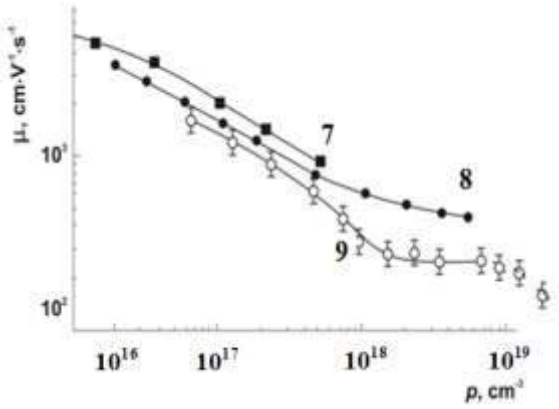


Рис.4

Зависимость подвижности дырок μ_p в эпитаксиальных слоях от концентрации дырок;
кривая 7- [10], 8 - [9], 9 - данные авторов.

Как видно из рисунков, влияние оптического фононного рассеяния можно практически полностью исключить во всей области концентраций, если не рассматривать очень высокие концентрации $p>5\cdot10^{19}$см$^{-3}$, при которых наблюдается загиб в кривой (1). При концентрациях дырок $p>10^{16}$см$^{-3}$ поведение концентрационной зависимости их подвижности совпадает с поведением теоретической кривой 5. Поэтому оно может быть удовлетворительно объяснено в рамках смешанного механизма рассеяния на акустических фононах и на ионах примеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эпитаксиальные слои p-InSb выращены методом ЖФЭ из раствора индия и сурьмы при легировании кадмием на подложках InSb с дырочной и электронной проводимостью. По наклонам кривой экспериментальной зависимости концентрации дырок в эпитаксиальных слоях от концентрации примеси в растворе определены коэффициенты сегрегации Ks Cd в слоях при эпитаксии. Показано, что предел растворимости кадмия в эпитаксиальных слоях p-InSb составляет $C_s\approx5\cdot10^{19}$см$^{-3}$. Установлено, что K_s в области слабого легирования этих слоев $C_L<1\cdot10^{17}$см$^{-3}$ зависит от типа примеси (Te или Cd), которой легирована подложка InSb. В области $C_L\approx1\cdot10^{17}\div4\cdot10^{18}$см$^{-3}$ $K_s\sim0.30$, а в области $C_L\approx5\cdot10^{18}\div1\cdot10^{19}$см$^{-3}$ он имеет величину $K_s\sim0.25$. Концентрационная зависимость подвижности дырок во всей области $1\cdot10^{16}\div1\cdot10^{19}$см$^{-3}$ концентраций дырок в эпитаксиальных слоях p-InSb удовлетворительно объясняется в предположении, что они рассеиваются, в основном, на акустических фононах и ионах примеси.

1. P.Norton. *HgCdTe infrared detectors, Opto-Electronics Review*, **10** (2002) 159-174.
2. В.П.Пономаренко. *Инфракрасная техника и электронная оптика, Становление научных направлений в 1942-2006 г., М.: Физматкнига*, (2013) 384.
3. Ш.О.Эминов, Х.Д.Джалилова и др. *Жидкостное химическое травление плоскостей (111) In и (111) Sb подложек из InSb, Неорган. матер.*, **47** (2011) 394-398.
4. Gh.Sareminia, M.Hajian, H.Simchi, Sh.Eminov. *Characterisation of photodiodes, made from a p-type epitaxial layer grown on n-type InSb <111>*

by LPE method, Infrared Physics & Technology, **53** (2010) 315-319.
5. Ш.О.Эминов, А.А.Раджабли. *Устройство для жидкофазной эпитаксии, Приборы и техника эксперимента,* **53** (2010) 153-155.
6. М.Г.Мильвидский, О.В.Пелевин. *Поведение легирующих примесей элементов 5-й группы в GaAs, Неорган. матер.,* **3** (1967)1159-1165.
7. С.С.Горелик, М.Я.Дашевский. *Материаловедение полупроводников и металловедение*, М.: Металлургия, (1973) 497.
8. Hui Meng-jun, B.Kirky, K.Blackmore et al. *Impurity distribution in InSb single crystals, Journal of Crystal Growth,* **174** (1997) 245-249.
9. U.Merten K.D.Vos, A.P.Hatcher. *Distribution coefficient studies in indium antimonide,* J. *Phys. Chem. Solids,* **30** (1969) 627-641.
10. A.J.Strauss. *Distribution coefficients and carrier mobilities in InSb, J. Appl. Phys.,* **30** (1959) 559-551.
11. A.S.Filipchenko, L.P.Bolshakov. *Mobility of holes in InSb crystals, Physica Status Solidy,* **77** (1976) 53-58.
12. М.Н.Кеворков, А.Н. Попков, В.С.Успенский и др. *Термоакцепторы в антимониде индия, Неорган. матер.,* **16** (1980) 2114-2113.

MAYE FAZADAN EPİTAKSİYA ÜSULU İLƏ YETİŞDİRİLƏN p-InSb EPİTAKSİAL TƏBƏQƏLƏRİNDƏ KADMİUMUN SEQREQASİYA ƏMSALI VƏ DEŞİKLƏRİN YÜRÜKLÜYÜ

T.H.QARDAŞOVA, Ş.O.EMİNOV, E.A.İBRAHİMOVA, T.İ.İBRAHİMOV

Maye fazadan epitaksiya üsulu ilə In və Sb məhlulundan p- və n-tipli İnSb altlıqlarında Cd ilə aşqarlanmış (C_L~$1\cdot10^{16}\div1\cdot10^{19}$sm^{-3}) InSb epitaksial P$^+$-n and p$^+$-n quruluşları yetişdirilmişdir. Göstərilmişdir ki, InSb epitaksial təbəqələrində Cd-un həllolunma limiti $C_s\approx5\cdot10^{19}$sm^{-3}-dir . Zəyif leqirələnmə $C_L<1\cdot10^{17}$sm oblastında Kadmiumun K_s seqreqasiya əmsalı InSb altlığının legirəedici aşqarının tipindən (Te donoru və ya Ge akseptoru) asılıdır $C_L\approx1\cdot10^{17}\div4\cdot10^{18}$sm^{-3} leqirələnmə oblastında K_s~0.30, $C_L\approx5\cdot10^{18}\div1\cdot10^{19}$sm^{-3} oblastında isə K_s~0.25-dir. Təbəqələrdə deşiklərin yürüklyü onların təbəqədəki bütün konsentrasiyaları intervalı boyunca akustik fononlar və aşqar ionlarında qarışıq səpilməsi ilə məhdudlaşır .

CADMIUM DISTRIBUTION COEFFICIENT AND MOBILITIES OF HOLES IN LPE GROWN p-InSb EPITAKSIAL LAYERS

T.H.GARDAŞOVA, Sh.O.EMINOV, E.A.IBRAGIMOVA, T.I.IBRAGIMOV

P$^+$-n and p$^+$-n InSb epitaxial structures have been grown by the Liquid phase epitaxy from Cd-doped (C_L~$1\cdot10^{16}\div1\cdot10^{19}$cm^{-3}) Indium and Antimony solution on InSb substrates with both p-type and n-type conductivity. It has been shown that the solubility limit of cadmium in p-InSb epitaxial layers is $C_s\approx5\cdot10^{19}$cm^{-3}. The cadmium segregation coefficient Ks in these layers in the low-doping region C_L <$1\cdot10^{17}$cm^{-3} depended on the type of impurity (donor Te or acceptor Cd), which was doped with an InSb substrate. In the area (C_L~$1\cdot10^{16}\div1\cdot1019$cm^{-3} K_s was ~0.30, where as in the area $C_L\approx5\cdot10^{18}\div1\cdot10^{19}$cm^{-3} Ks was ~0.25. The hole mobility in the whole area of their concentrations in epitaxial layers has been limited by the mixed scattering on acoustic phonons and impurity ions.

УДК 621.315.61

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНОГО АДСОРБЕНТА-ТРАССА ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

А.М.ГАШИМОВ*, К.Б.ГУРБАНОВ*, М.А.ГАСАНОВ*, Р.А.МУРАДОВА, С.С.АЛИЕВ*****

*Институт Физики НАНАзербайджана**
AZ1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 131
*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности***
AZ1010, г. Баку, Азадлыг, 20
*Азербайджанский Архитектурный и Строительный Университет****
AZ1073, г.Баку, А.Султанов, 11
magerram-hasanov@rambler.ru, sabina_quseynova1977@hotmail.com

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.20

Ключевые слова: адсорбент, трасс, электрический разряд, зарядовое состояние, кварцевый песок, очистка сточных вод, термостимулированная релаксация, ионообменная способность.

РЕФЕРАТ

Результаты проведенных исследований показали, что при воздействии электрическим разрядом на адсорбент-трасс значительно повышается его сорбционная способность. Указанный экспериментальный факт связан с образованием в адсорбенте электрически заряженного состояния

ВВЕДЕНИЕ

Охрана окружающей среды в настоящее время одна из насущных задач человечества. Научно-техническая революция, ставшая возможной в результате многих открытий в биологии, физике, химии и многих других областях науки, намного расширяет возможности интенсивного использования природных ресурсов, необходимых для дальнейшего развития производительных сил, удовлетворения материальных и духовных потребностей общества.

Однако научно-техническая революция усложняет взаимоотношение человека с окружающей природной средой, вносит весьма заметные и непредвиденные изменения в экологическую систему, в регуляцию биосферы в целом. Нередко это связано с загрязнением воздушного бассейна, морских акваторий и пресноводных водоемов, нарушением почвенного покрова и ценных ландшафтов, водных и лесных ресурсов, уменьшению численности многих видов животных и растений.

Основной причиной загрязнения водных бассейнов является сброс в водоемы неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод промышленными предприятиями, коммунальным и сельским хозяйством.

Важным этапом в разработке эффективных методов очистки питьевой воды, также промышленных сточных вод, является изыскание новых зернистых фильтрующих материалов. Обычно практике для очистки воды от суспендированных частиц, главным образом, используется кварцевый песок диаметром зерна, 5-2мм. Однако кварцевый песок дефицитен, отличается сравнительно высокой стоимостью и низкой грязеемкостью. Проведенными исследованиями показано, что кварцевый песок может быть с успехом заменен природными цеолитами, которые по своим физико-техническим показателям не только не уступают, но, по некоторым параметрам, превосходят кварцевый песок [2,3].

На основании результатов, полученных при исследовании фильтрующей способности цеолита [5], выявлены следующие преимуще-

ства этого цеолита по сравнению с кварцевым песком: большая пористость и грязеемкость фильтрующего слоя, более длительный цикл работы. В настоящее время технологическая схема обработки высокомутных вод с помощью цеолита заложена в проект опытно промышленной установки производительности 10 тысяч $м^3$/сут.[6].

В раннее проведенных работах концентрация ионов меди в природных водах изменялась в пределах 1-30мкг/л. Для сточных вод металла-добывающих и перерабатывающих заводов и фабрик концентрация ионов в несколько десятков раз превышает предельно допустимую концентрацию. Предельно допустимая концентрация меди в питьевой воде составляет 1мг/л. В природных водах медь представлена в виде коллоидных и псевдоколлоидных соединений, гидроксокомплексов, полимерных ионов и т.д.

Положительные результаты были получены при извлечении ионов меди трассом, после электроразрядной обработки из высокомутных речных вод Куры. При фильтрации был достигнут высокий эффект очистки воды от ионов меди с улавневанием 95% меди.

Таблица 1

Результаты очистки природной воды от ионов меди природной цеолит-трасс.

№	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Zn
1	72,6	99,3	12,3	0,12	0,21	0,12
2	69,20	12,5	9,4	0,08	0,08	0,10
3	44,6	112	6,5	0,07	0,07	0,09

1. Исходное количество примесей.
2. Количество примесей после очистки на необработанном трассе.
3. Количество примесей после обработанном трассе.

По-видимому, взвешенные частицы глинистого происхождения (с этим именно и связана мутность воды) обладают достаточно высокой адсорбционной и ионообменной способностью относительно ионов меди, что благоприятно влияет на процесс очистки от меди высокомутных вод.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что при очистке ионов меди электрообработанным адсорбентом-трассом происходит адсорбция меди на порах трасса, а также в межзерновом пространстве, в которое, благодаря обработке разрядов, внедрены электрические заряды.

Поскольку трасс обладает очень большой избирательной поглотительной способностью к ионам аммония, было предложено применить этот минерал для извлечения аммония из сточных вод. В отличие от ионов обменных смол трасс характеризуется большей селективностью к NH_4^+, чем к Ca^{2+} и Mg^{2+}, даже в том случае, если концентрация последних в воде больше, чем NH_4^+.

В представленной работе применялся адсорбционный способ очистки сточных вод мыловаренных цехов с использованием воздействия электрических разрядов. Одним из средств управления является воздействие электрических разрядов. Эффективность воздействия электрического разряда на адсорбционные процессы определяется не только возможностью управления, но и другими преимуществами, которыми обладает электрический разряд: возможностью прямого вмешательства в протекание адсорбционного процесса, малой энергоемкостью, экономичностью технологичностью [7-12].

В качестве адсорбента использовался природный цеолит-трасс Товузского месторождения (Азербайджан). Химический состав трасса: SiO_2-66,7; Fe_2O_3-1,58; Al_2O_3-12,88; TiO_2-до 0,01; CaO-4,4; MgO-2,7; SO_3-0,02; MnO-0,02; K_2O-1,46; Na_2O-2,66; H_2O-3,92.

Природные цеолиты представляют собой сравнительно дешевые и доступные микропористые тела, которые находят все возрастающее применение на практике.

В экспериментах трасс подвергался термообработке с вакуумированием при температуре T=500°C в течение 5 часов. Принципиальная электрическая схема обработки адсорбентов электрическим разрядом барьерного типа представлена на Рис. 1.

Основным узлом установки является адсорбер с адсорбентом, через который пропускалась очищенная фракция воды. Перед процессом адсорбционной очистки воды проводи-

лась предварительная обработка адсорбента, которая заключалась в воздействии электрического разряда на адсорбент с целью его активации. Предварительная разрядная электрообработка адсорбентов проводилась в следующих режимах: величина приложенного напряжения 10кВ, средний ток 80мкА.

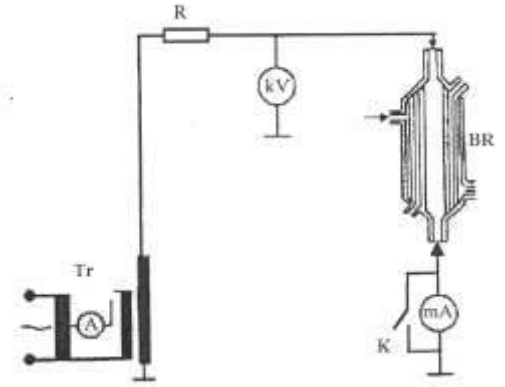


Рис.1

Принципиальная электрическая схема обработки адсорбента в электрическом разряде барьерного типа: Тр-источник высокого напряжения; К-разъединитель; kV-электростатический киловольтметр; R-защитное сопротивление; mA-микроамперметр

Результаты адсорбционной очистки сточных вод природным трасом после предварительной обработки приведены в Таблице 2.

Таблица 2

Результаты химического анализа проб сточных вод

Показатели	Исходная	Необработанная	Предварительно обработанный адсорбент
pH	7,5	7	6,5
Взвешенные частицы, Мг/л	100	100	2
БПК, мг/л	210	70	20
ХПК, мг/л	150	84	20
NH_4^+, мг/л	50	25	0,68

Из приведенных данных следует, что ионы NH^{4+} полностью извлечены и одновременно удалены взвешенные частицы. На Рис.2 представлена установка для измерения электрического заряда образцов.

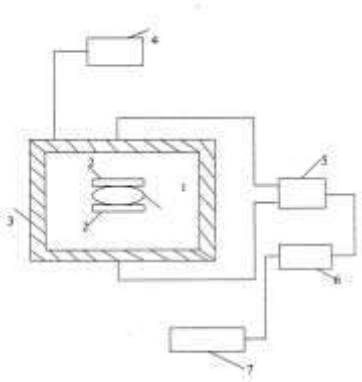


Рис.2

Схема установки для электризации образцов: 1-образец, 2-электроды, 3-термостат, 4-регулятор температуры, 5-усилитель электрометрический у5-11, 6-Эрбий 7115,7-компьютер.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент методом ТСР осуществлялся путем нагрева образца (Рис.2) от комнатной температуры до 700°С с постоянной скоростью 2об/мин с одновременной записью кривой тока релаксации в функции температуры (и времени) на двухкоординатном универсальном самописце, соединенным с электрометрическим усилителем. Линейность нагрева обеспечивалось специальным электронным устройством. Включалась измерительная установка и снималась кривая тока ТСР.

На Рис.3 представлена типичная кривая тока ТСР в функции времени для образцов трасса, обработанных барьерным разрядом при переменном напряжении. Наличие одного пика на кривой тока ТСР свидетельствует о высокотемпературной (~510°С) релаксации электрического заряда в образце. Соответствующий заряд составляет Q=103нКл.

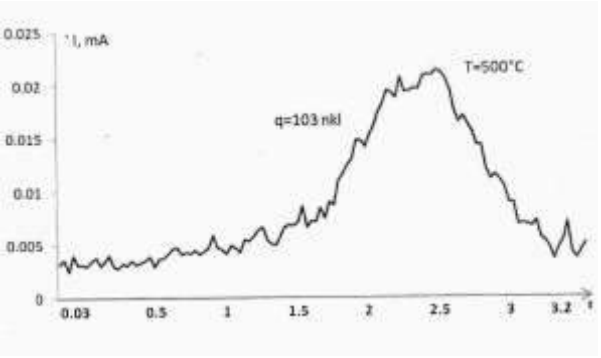


Рис.3
Кривая термостимулированного тока в образце.

Площадь, заключенная под кривой тока ТСР в функции времени, соответствует суммарному заряду, релаксируемому в образце. Таким образом, совокупность вышеперечисленных факторов способствует повышению адсорбционной способности трасса.

С целью выяснения структурных изменений образцы трасс, как обработанные электрическими воздействиями, так и необработанные таким путем, были подвергнуты рентгенографическому анализу. Рентгенографический анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 (λ=1.54.05Å). Рентгенодифрактограммы обоих образцов представлены на Рис.4 и Рис.5.

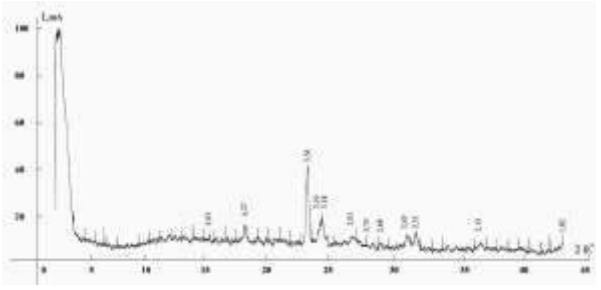


Рис.4
Дифрактограмма исходного трасса.

Из дифракционных картин исследованных сорбентов до (Рис.4) и после (Рис.5) воздействия электрического разряда видно, что их фазовый состав, в основном, состоят из минералов-трасс и кварца. Из сравнения этих дифракционных картин до и после электризации выявлено, что после воздействия электрического разряда совершенствуется кристаллическая структура основной фазы трасс и ослабляются линии сопутствующей фазы-кварца.

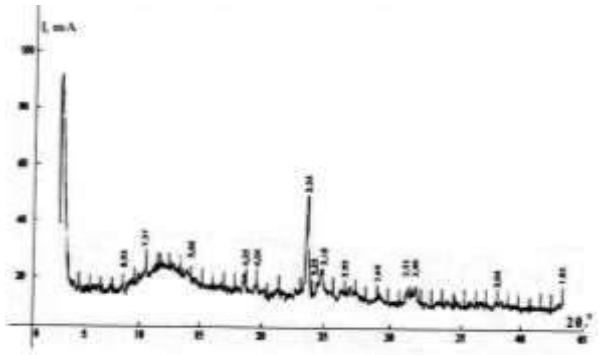


Рис.5
Дифрактограмма обработанного трасса.

Об этом свидетельствуют четкость дифракционных линий и относительные интенсивности отражений в случае электризации образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что при воздействии электрического разряда на адсорбент значительно повышается их адсорбционная способность, способствуя, тем самым, повышению эффективности очистки сточных вод.

Таким образом, методом термостимулированной релаксации показано, что воздействие электрических полей и разрядов на природный пористый адсорбент-трасс приводит к появлению в нем заряженного состояния. Электрообработка адсорбентов расширяет область применения трасса в различных технологических процессах. Выявлены физические механизмы улучшения адсорбционной способности трасса. Разработанная в работе методика позволила экспериментально установить факт интенсификации адсорбционных процессов при указанных воздействиях, проявляющийся в изменении избирательности адсорбентов по от-

ношению к разным компонентам и их максимальной адсорбционной способности.

Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что в образце после электризации имеет место изменение структуры.

Таким образом, электрообработка адсорбентов расширяет область применения клиноптилолита в различных технологических процессах.

1. Д.П.Никитин, Ю.В.Новиков. *Окружающая среда и человек М. Высшая школа,* (1980) 423.
2. И.С.Бабаев и др. В *кн. Вопросы комплексного использования и охраны водных ресурсов Труды Азерб. НИИ водных проблем Баку,* вып. **XIII** (1979) 83-91.
3. Ю.И.Тарасевич и др. *Хим. и техн. Вод. Киев*, 1 (1979) 66-69.
4. И.С.Бабаев и др. В кн. *Применение природных цеолитов в технологических процессах очистки воды. Труды Азерб. НИИ водных проблем Баку,* вып. XII (1978) 90-104.
5. Т.П.Лаборткова, К.А.Кутателадзе. В кн. *Природные цеолитов в сельском хозяйстве*, Тр. Смпозиума, Тбилиси, (1980) 68-79.
6. Т.Б.Алиев, В кн. *Вопросы комплексного использования и охраны водных ресурсов. Труды Азерб. НИИводных проблем Баку,* вып. **XIII** (1979) 96-99.
7. А.М.Гашимов, К.Б.Гурбанов, М.А.Гасанов, И.Г.Закиева. *Применение новых электрофизических методов в процессах очистки промышленных сточных вод. Изв. НАН Азербайджана сер.Физ.Мат.И тех.Наук, Физика и Астрономия,* №3 (2004) 81-83.
8. А.М.Гашимов, В.А.Алиев, К.Б.Гурбанов, М.А.Гасанов. *Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод. Физика и Химия обработки материалов, Москва,* №2 (2005) 86-89.
9. М.А.Гасанов, А.М.Гашимов, К.Б.Гурбанов, Р.Н.Мехдизаде. *Использование клиноптилолита при обесфторивание воды под воздействием электрического разряда, Электронная обработка материалов,* №2 (2006) 71-75.
10. Ч.М.Джуварлы, Е.В.Дмитриев, К.Б.Гурбанов, Р.Н.Мехдизаде, М.А.Гасанов. *Образование заряженного состояния в силикагелях под воздействием электрических полей и разрядов, Электронная обработка материалов,* №4 (1991) 46-47.
11. *Электреты, Под. ред. Сеслера, М,* (1983) 106-148.

ELEKTRİK QAZ BOŞALMASI TƏSİRİ İLƏ TƏBİİ ADSORBENT-TRASSIN MODİFİKASİYASI

A.M.HƏŞIMOV, K.B.QURBANOV, M.A.HƏSƏNOV, R.A.MURADOVA, S.S.ƏLİYEV

Aparılan təcrübələrdə göstərir ki, elektrik qaz boşalmaların şəraitində işlənən təbii adsorbent-trassın olan udma qabiliyyəti artır. Termostimullaşma relaksasiya üsulu ilə müəyyən edilmişdir ki, elektrik qaz boşalması şəraitində işlənən təbii adsorbent olan trassın yüklənmə prosesi müəyyən edilmişdir.

MODIFICATION OF SURFACE OF NATURAL ADSORBENT-TRASS BY EXPLOSURE OF ELECTRIC DISCHARGE

A.M.HASHIMOV, K.B.KURBANOV, M.A.HASANOV, R.A.MURADOVA, S.S.ALIYEV

The results of these studies have shown that under the influence of an electric discharge on the adsorbent-trass significantly increased their sorption capacity. The experimental fact has been associated with the formation of an electrically the charged state in adsorbents.

УДК 538.945

АНАЛИЗ ФЛУКТУАЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

В.М.АЛИЕВ, Дж.А.РАГИМОВ*, Р.И.СЕЛИМ-ЗАДЕ, Б.А.ТАИРОВ

Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 131
*Азербайджанский Медицинский Университет**
AZ 1022, Баку, ул. Бакыханова, 23
v_aliev@bk.ru

Получена: 21.05.2019
Принята к печати: 01.09.2019

РЕФЕРАТ

Рассмотрен механизм образования избыточной проводимости в купратных высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ был рассмотрен в рамках модели локальных пар с учетом теории Асламазова-Ларкина вблизи T_c. Рассчитано значение длины когерентности флуктуационных куперовских пар $\xi_c(0)$ вдоль оси *c*. Показано, что частичное замещение Y на Cd в системе Y-Ba-Cu-O приводит к увеличению $\xi_c(0)$. Определена температурная зависимость псевдощели $\Delta^*(T)$ и значения $\Delta^*(T_c)$, а также оценена температура, отвечающая максимуму температурной зависимости псевдощели в этих материалах.

Ключевые слова: сверхпроводимость, псевдощель, избыточная проводимость, длина когерентности, $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы появился цикл работ [1-5], посвященных анализу псевдощелевых эффектов в ВТСП соединениях. Псевдощель (ПЩ) - уникальное явление, характерное для ВТСП с активной плоскостью CuO_2 (купраты) в области допирования меньше оптимального. Она проявляется при исследованиях явлений туннелирования, фотоэмиссии, теплоемкости [2,4] и ряда других свойств ВТСП. Предполагается, что при некоторой температуре $T^* >> T_c$ (T_c - критическая температура СП перехода) перераспределяется плотность состояний на поверхности Ферми: на части этой поверхности плотность состояний уменьшается. Ниже температуры T^* соединение находится в состоянии с псевдощелью. В этих работах также обсуждаются возможные механизмы проводимости в режимах нормального, сверхпроводящего и псевдощелевого состояний ВТСП.

Недавно появилась работа [6], посвященная изучению псевдощелевого состояния в $Pb_{0.55}Bi_{1.5}Sr_{1.6}La_{0.4}CuO_{6+\delta}$ (Pb-Bi2201). Была получена серия монокристаллов Pb-Bi2201, на которой был проведен широкий ряд исследований для выявления псевдощелевого состояния. Результаты исследований по трем различным экспериментальным методикам указывают на то, что появление псевдощели при $T \cong 132$ К нужно воспринимать не иначе, как фазовый переход. Таким образом, авторы подтвердили предположение, что по мере понижения температуры ВТСП материал должен испытать два фазовых перехода: сначала появление псевдощели, а затем переход в сверхпроводящее состояние.

Однако, как отмечает А.Абрикосов [7], псевдощелевое состояние реально нельзя рассматривать как некое новое фазовое состояние вещества, поскольку ПЩ не отделена от нормального состояния фазовым переходом. Так что, вопрос о возможном фазовом переходе при $T=T^*$ также остаётся открытым. В то же время, можно говорить о том, что в ВТСП имеет место кроссовер при $T=T^*$ [1]. Ниже

этой температуры, в силу всё ещё не установленных на сегодняшний день причин, начинает уменьшаться плотность квазичастичных состояний на уровне Ферми. Собственно, по этой причине это явление и получило название «псевдощель». Впервые этот результат был получен в экспериментах по изучению ЯМР в слабо допированной системе Y123, в которой при охлаждении наблюдалось аномальное уменьшение сдвига Найта [2], прямо связанного в теории Ландау с плотностью состояний на уровне Ферми.

Для получения ответов на обозначенные выше вопросы в настоящей работе нами проведен анализ избыточной проводимости, выделенной из резистивных измерений частично допированного (ЧД) $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ с СП переходом при 85К.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение нормального состояния $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в области темпреатур $T^*>T>T_c$, определение их физических характеристик, а также исследование возможности возникновения ПЩ состояния в этих соединениях. Анализ проводился на основе исследования избыточной проводимости выше T_c в рамках модели локальных пар (ЛП) [3,4] с учётом флуктуационной теории Аслама-зова-Ларкина [8] вблизи T_c.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБРАБОТКА

Методика получения новых ВТСП с использованием недефицитных и дешевых материалов в системе Y-Ba-Cu-O описана в работе [9]. В системе Y-Ba-Cu-O исходное бинарное соединение Y_2O_3 было частично замещено CdO. Образцы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y1) и $Y_{1-x}Cd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y2) синтезировались по такой технологии: оксиды (Y_2O_3, CdO, $BaCO_3$ и CuO) соответственно стехиометрическим соотношениям смешивались и перетирались в агатовой ступке, затем прессовались в виде цилиндра с размерами: диаметр 1,2см, высота 0,3-0,5см. Далее образцы нагревались и выдерживались в течении 20 часов при температуре 1173К. Полученная масса заново измельчалась, прессовалась в виде цилиндра и отжигалась при температуре 1223К в среде кислорода в течение 24 часов. Давление кислорода в реакционной среде было 1,2-1,5атм. По окончании твердофазной реакции полученные сверхпроводящие материалы медленно охлаждались до комнатной температуры. Скорость охлаждения составляла 1,2-1,8°С/мин.

Полученные образцы обнаруживали эффект Мейснера.

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов Y1 и Y2 представлены на Рис.1.

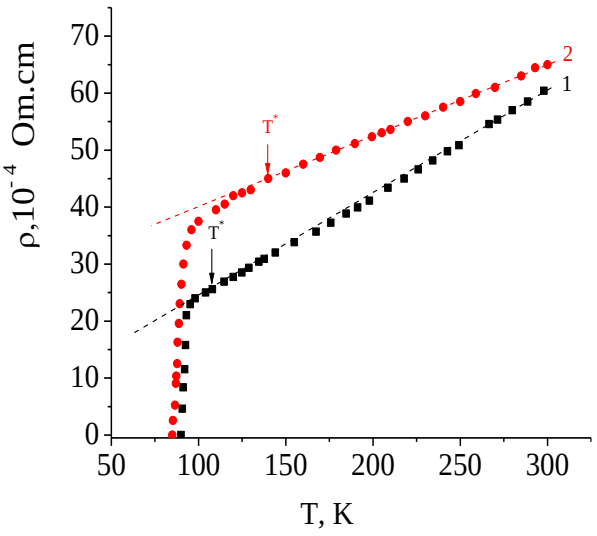


Рис.1
Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1) и $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (2).

Критические температуры СП перехода T_c были определены по максимуму, получаемому при дифференцировании кривой ρ(T) (Рис. 2). Как видно из Рис.1, частичное замещение Y на Cd в системе Y-Ba-Cu-O приводит к росту критической температуры соответственно от T_{c1}=92,63К (образец Y1) до T_{c2}=88,23К (образец Y2). При этом удельное сопротивление ρ образца $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в нормальной фазе при 300К по сравнению с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ незначительно увеличивается (в 1,07 раза).

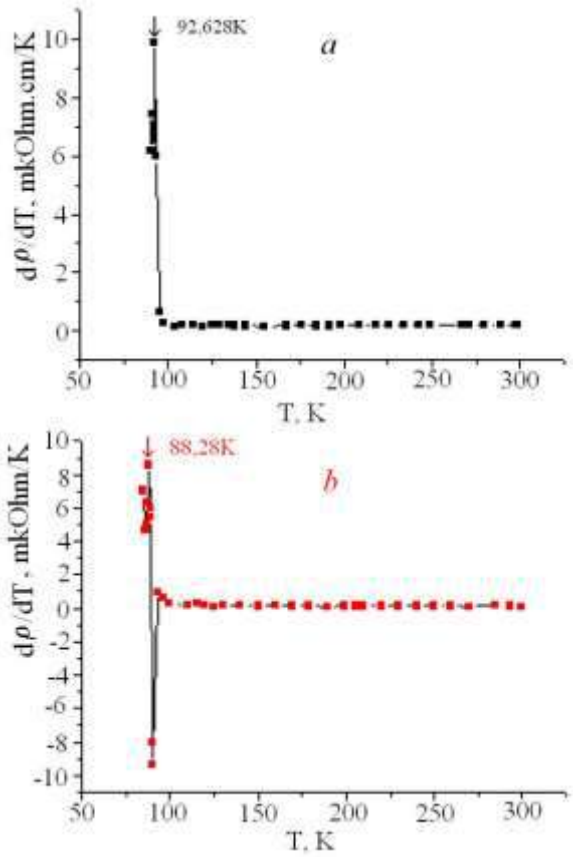


Рис.2

Температурные зависимости dρ/dT в области СП переходов образцов Y1 (*a*) и Y2 (*b*).

ФЛУКТУАЦИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Линейный ход температурной зависимости удельных сопротивлений образцов Y1 и Y2 в нормальной фазе хорошо экстраполируется выражениями соответственно

$$\rho_n(T)=(D+kT+BT^2) \text{ и } \rho_n(T)=(\rho_0+kT+BT^2),$$

здесь D, B и k - некоторые постоянные.

Эта линейная зависимость (Рис.1, сплошные линии), экстраполированная в область низких температур, была использована для определения избыточной проводимости $\Delta\sigma(T)$ согласно

$$\Delta\sigma(T) = \rho^{-1}(T) - \rho^{-1}_n(T). \qquad (1)$$

Анализ поведения избыточной проводимости был проведен в рамках модели локальных пар [4,10].

Предполагав возможность образования локальных пар [3,4] в образцах при температурах ниже T*=107,57K (Y1) и T*=140,37K (Y2), полученные экспериментальные результаты вблизи T_c были проанализированы с учетом возникновения флуктуационных куперовских пар (ФКП) выше T_c в рамках теории Асламазова-Ларкина (АЛ) [8]. На Рис.3 представлена зависимость логарифма избыточной проводимости образцов Y1(1) и Y2(2) от логарифма приведенной температуры $\varepsilon=(T/T_c-1)$. Согласно теории АЛ, а также Хиками-Ларкина (ХЛ), развитой для ВТСП [10], в области $T>T_c$ (но вблизи T_c) происходит флуктуационное спаривание носителей заряда, приводящее к возникновению флуктуационный проводимости (ФП). В этой области зависимость избыточной проводимости от температуры описывается выражениями

$$\Delta\sigma_{AЛ3D} = C_{3D}\{e^2/[32\hbar\xi_c(0)]\}\varepsilon^{-1/2}, \qquad (2)$$

$$\Delta\sigma_{AЛ2D} = C_{2D}\{e^2/[16\hbar d]\}\varepsilon^{-1}, \qquad (3)$$

соответственно для трёхмерных (3D) и двумерных (2D) соединений. Скэйлинговые коэффициенты C служат для совмещения теории с экспериментом [4].

Таким образом, по углу наклона α зависимостей $\ln(\Delta\sigma)$ как функции $\varepsilon=\ln(T/T_c-1)$ (Рис. 3) можно выделить области 2D ($tg\alpha=-1$) и 3D ($tg\alpha=-1/2$) ФП. Также можно определить температуру кроссовера T_0 (температуру перехода от $\Delta\sigma_{2D}$ к $\Delta\sigma_{3D}$) и тангенсы углов наклона зависимостей $\Delta\sigma(T)$, отвечающие показателям степени ε в уравнениях (2) и (3). Соответствующие значения параметров, определённые из эксперимента для обоих образцов, приведены в Таблице1.

По температуре кроссовера T_0, которая отвечает $\ln\varepsilon_0$, по данным Рис. 3 можно определить длину когерентности локальных пар вдоль оси *c* [11,12]

$$\xi_c(0) = d\sqrt{\varepsilon_0}, \qquad (4)$$

где d≈11,7Å - расстояние между внутренними проводящими плоскостями в Y-Ba-Cu-O [13]. Соответственно было получено $\xi_c(0)$=6,32Å ($\ln\varepsilon_0$≈-1,2318) для Y1 и $\xi_c(0)$=7,56Å ($\ln\varepsilon_0$≈-0,871) для Y2.

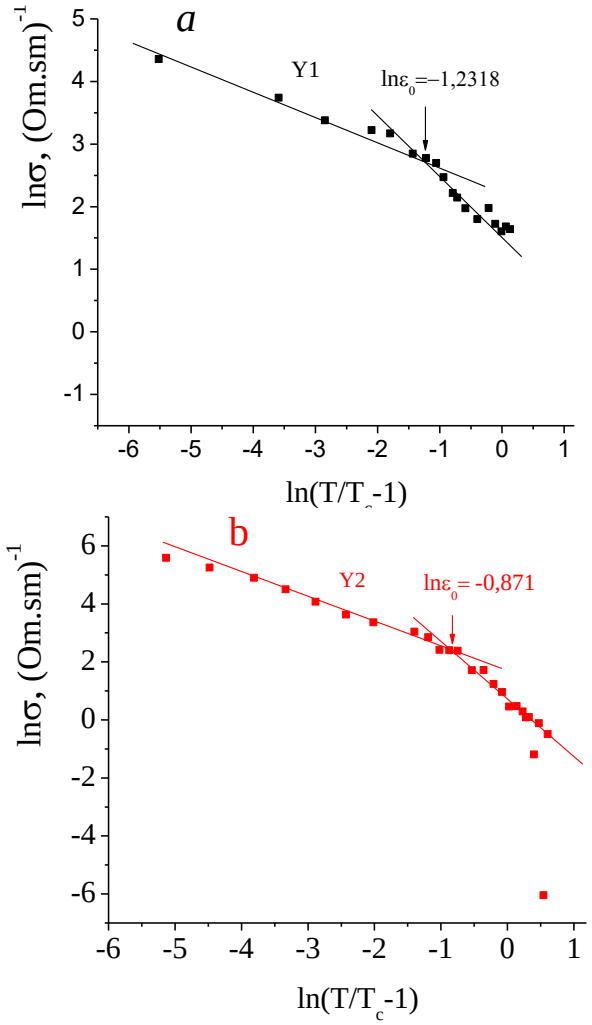


Рис.3

Зависимости логарифма избыточной проводимости от ln(T/T_c-1) образцов Y1 (*a*) и Y2 (*b*). Сплошные линии – значения, расчитанные в рамках теорией Асламазова-Ларкина.

АНАЛИЗ ВЕЛИЧИНЫ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПСЕВДОЩЕЛИ

Как отмечалось выше, в купратах при $T<T^*$ происходит уменьшение плотности электронных состояний квазичастиц на уровне Ферми [14] (причина этого явления еще до конца не выяснена), что создает условия образования псевдощели в спектре возбуждений и, в конечном итоге, приводит к образованию избыточной проводимости. Величина и температурная зависимость псевдощели в исследованных образцах была проанализирована в рамках модели локальных пар с учётом предсказываемого теорией [10] для ВТСП перехода от Бозе-Эйнштейновской конденсации (БЭК) к режиму БКШ при уменьшении температуры в интервале $T^*<T<T_c$. Отметим, что избыточная проводимость существует именно в этом интервале температур, где фермионы предположительно образуют пары, так называемые, сильно связанные бозоны (ССБ). Псевдощель характеризуется некоторым значением энергии связи $\varepsilon_b \sim 1/\xi^2(T)$, обусловливающей создание таких пар [10,13], которая уменьшается с температурой, поскольку длина когерентности куперовских пар $\xi(T)=\xi(0)(T/T_c-1)^{-1/2}$, напротив, возрастает при уменьшении температур. Поэтому, согласно ЛП модели ССБ трансформируются в ФКП при приближении температуры к T_c (БЭК-БКШ переход), что становится возможным благодаря исключительно малой длине когерентности $\xi(T)$ в купратах.

Из проведенных нами исследований можно оценить величину и температурную зависимость ПЩ, на основе температурной зависимости избыточной проводимости во всём интервале температур от T^* до T_c согласно [3,13]

$$\Delta\sigma(\varepsilon)=\left\{\frac{A(1-T/T^*)[\exp(-\Delta^*/T)]e^2}{16\hbar\xi_c(0)\sqrt{2\varepsilon_0{}^*\cdot sh(2\varepsilon/\varepsilon^*{}_0)}}\right\}, \quad (5)$$

где (1-T/T*) определяет число пар, сформированных при $T\le T^*$, exp(-Δ*/T) - число пар, разрушаемых тепловыми флуктуациями ниже температуры БЭК-БКШ перехода. Коэффициент A имеет тот же смысл, что и коэффициенты C_{3D} и C_{2D} в уравнениях (2) и (3).

Решение уравнения (5) дает величину Δ^*

$$\Delta^*(T) = T \cdot \ln\left\{\frac{A(1-T/T^*)e^2}{\Delta\sigma(T)16\hbar\xi_c(0)\sqrt{2\varepsilon_0^* \cdot sh(2\varepsilon/\varepsilon^*{}_0)}}\right\}, \quad 6)$$

где $\Delta\sigma(T)$, определяемая в эксперименте избыточная проводимость.

На Рис. 4 представлены зависимости логарифма избыточной проводимости образцов Y1 и Y2 от обратной температуры. Выбор таких координат обусловлен сильной чувствительностью линейного участка $\ln\Delta\sigma(1/T)$ к величине $\Delta^*(T_c)$ в уравнении (5), что позволяет оценить этот параметр с высокой точностью (это нужно для нахождения коэффициента A) [3,13,15]. Зависимость $\ln\Delta\sigma(1/T)$ была рассчитана согласно методике, апробированной в [12]**.** Как видно из Рис. 4 (кривые 1 и 2), значения $\ln\Delta\sigma(1/T)$**,** рассчитанные для обоих образцов с параметрами: A=82,42±0,1, T*=107,57К, $\xi_c(0)$=6,32Å (Y1) и A=58±0,1, T*=140,37К, $\xi_c(0)$= 7,56Å (Y2), хорошо согласуются с экспериментальными данными.

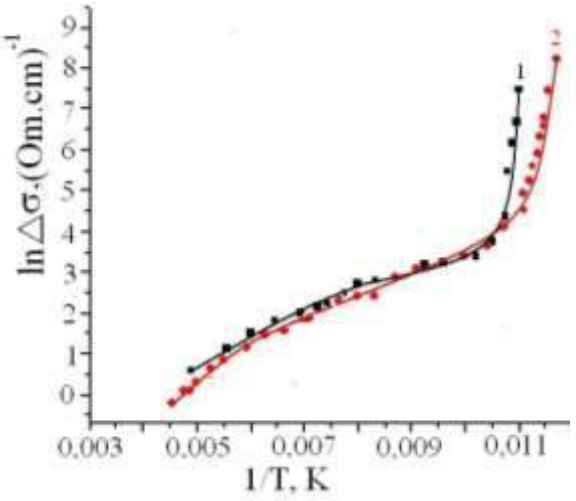


Рис. 4

Зависимости логарифма избыточной проводимости от обратной температуры: 1-Y1; 2-Y2; сплошные линии - аппроксимация уравнения (3) с параметрами, приведенными в тексте.

Температурная зависимость и величина параметра псевдощели $\Delta^*(T)$ (Рис. 5) были рассчитаны на основе уравнения (6) с параметрами, приведенными выше. Как отмечается в [3,4,13], величина коэффициента A подбирается из условия совпадения температурной зависимости $\Delta\sigma$ (уравнение (5), полагая $\Delta^*=\Delta^*(T)$) с экспериментальными данными в области 3*D* флуктуаций вблизи T_c. Согласно [13,16] оптимальная аппроксимация для ВТСП материала достигается при значениях $2\Delta^*(T)/K_BT_c\approx5\div7$. Для образца Y1 значение $2\Delta^*(T)/K_BT_c$=5,4, а для Y2 $2\Delta^*(T)/K_BT_c$=5,0. В результате из ЛП анализа для Y1 были получены значения A=82,42 и $\Delta^*(T_c)$=92,62·2,7=250,07К; для Y2 A=42,96 и $\Delta^*(T_c)$=88.23·2,5=220,57К, что согласуется с данными эксперимента (Рис.5).

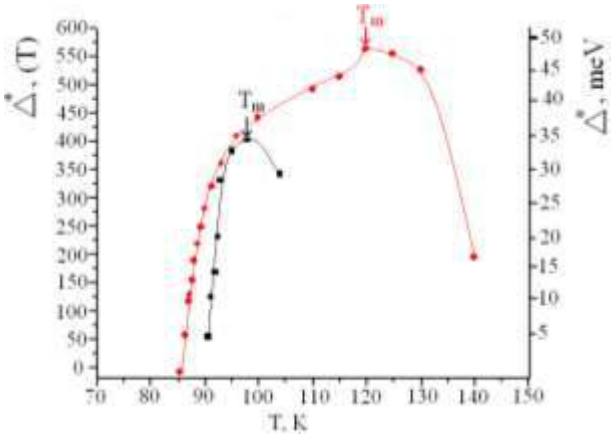


Рис.5

Температурные зависимости расчетной величины псевдощели образцов Y1 (1) и Y2 (2) с параметрами, приведенными в тексте. Стрелки указывают на максимальные значения величины псевдощели.

Полученные на основе уравнения (6) температурные зависимости $\Delta^*(T)$ представлены на Рис. 5. Определены максимальные значения величины псевдощели для Y2 $\Delta^*_m\approx34,56$мэВ ($\Delta^{*TM}\approx402,1$К, T_m=98К), для Y1 $\Delta^*_m\approx48,5$мэВ ($\Delta^{*TM}\approx562,77$К, $T_m\approx120,1$К).

Из данных, представленных на Рис.5, также видно, что с понижением T величина псевдощели сначала возрастает, затем, пройдя через максимум, уменьшается. Это уменьшение обусловлено трансформацией ССБ в ФКП в результате БЭК-БКШ перехода, сопровождающегося увеличением избыточной проводимости при $T\rightarrow T_c$. Такое поведение Δ^* с понижением температуры впервые было обнаружено на пленках YBCO [3,13] с разным содержанием кислорода, что, по-видимому, является

типичным для купратных ВТСП [13]. Таким образом, можно придти к заключению, что в исследованных нами $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в YBCO, возможно образование локальных пар носителей заряда при $T>>T_c$, что создает условия для образования псевдощели [13,16] с последующим установлением фазовой когерентности флуктуационных куперовских пар при $T<T_c$ [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния частичного замещения Y на Cd на механизм избыточной проводимости в поликристаллах Y-Ba-Cu-O показало, что оно приводит к уменьшению критических температур образца $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y2) по сравнению с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y1) (соответственно T_c(Y2)=88,23К и T_c(Y1)=92,628К). При этом удельное сопротивление образца $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в нормальной фазе при 300К по сравнению с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ незначительно увеличивается (1,05 раза). В то же время происходит расширение температурных областей реализации ПЩ и ФЛП,

Проведенные исследования и анализ показали, что избыточная проводимость $\Delta\sigma(T)$ в $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_y$ в интервале температур $T_c<T<T^*$ удовлетворительно описывается в рамках модели локальных пар [3,14].

Результат анализа псевдощелевого состояния методом избыточной проводимости подтвердил, что модель локальных пар в данном случае применима для обоих образцов.

При $T\rightarrow T_c$ поведение $\Delta\sigma(T)$ обоих образцов подчиняется теории Асламазова-Ларкина для 2D и 3D флуктуаций [8,11]. Таким образом, перед переходом в сверхпроводящее состояние всегда реализуется область сверхпроводящих флуктуаций в виде ФКП, в которой $\Delta\sigma(T)$ описывается уравнением (2) для 3D сверхпроводников (т.е. перед СП переходом ВТСП всегда трёхмеризуется).

Таким образом, можно предположить, что в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ПЩ формируется за счёт преобразования d-волновой СП энергетической щели в CuO_2 плоскостях в соответствующую щель флуктуационных куперовских пар выше T_c.

1. Е.Б.Амитин, К.Р.Жданов, А.Г.Блинов и др. *Граничная линия перехода в псевдощелевое состояние в тулиевых купратах, ФНТ*, **31** (2005) 323-326.
2. М.В.Садовский. *Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках, УФН*, **171** (2001) 539 -564.
3. М.Р.Трунин. *Анизотропия проводимости и псевдощель в микровольновом отклике высокотемпературных сверхпроводников, УФН*, **175** (2005)1017-1037.
4. А.Л.Соловьев, В.М.Дмитриев. *Флуктуационная проводимость и псевдощель в пленках* $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, *ФНТ,* **32** (2006) 753-760.
5. A.L.Solovjov, M.A.Tkachenko, R.V.Vovk, A.Chroneos. *Fluctuation conductivity and pseudogap in* $HoBa_2Cu_3O_{7-d}$ *single crystals under pressure with transport current flowing under an angle 45-to the twin boundaries, Physica C*, **501** (2014) 24-31.
6. He Rui-Hua, M.Hashimoto, H.Karapetyan et al. *Two thermal phase transitions from a single-band metal to a high-temperature superconductor via two thermal phase transitions, Science*, **331** (2011) 1579-1583.
7. А.А.Абрикосов. *Сверхпроводники второго рода и вихревая решетка, УФН*, **174** (2004) 1233-1239.
8. L.G.Aslamazov, A.L.Larkin. *The influence of fluctation pairing of electrons on the conductivity of normal metal, Physics Letters*, **26A** (1968) 238-239.
9. S.A.Aliev, S.S.Ragimov, V.M.Aliev. *Obtaining and research of electrical properties of* $Y_{1-x}Cd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, *Fizika*, **10** №4 (2004) 42-43.
10. V.M.Loktev, V.M.Turkowski. *Doping-dependent superconducting properties of two-dimensional metals with different types of interparticle coupling, Fizika Nizkikh Temperatur*, **30** (2004) 247-260.
11. S.Hikami, A.I.Larkin. *Paraconductivity of layered superconductors, Modern Phys. Lett.*, **B2** (1988) 693-697.
12. B.Oh, K.Char, A.D.Kent et al. *Upper critical field, fluctuation conductivity, and*

dimensionality of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Phys. Rev., **B37** (1988) 7861-7864.
13. А.Л.Соловьев, В.М.Дмитриев. *Флуктуационная проводимость и псевдощель высокотемпературны сверхпроводниках YBCO, ФНТ,* **35** (2009) 227-264.
14. A.A.Kordyuk. *Pseudogap from ARPES experiment: three gaps in cuprates and topological superconductivity (Review Article), ФНТ*, 41 **(2015) 417-444.**
15. Д.Д.Прокофьев, М.П.Волков, Ю.А.Бойков. *Величина и температурная зависимость псевдощели в YBCO полученные из резистивных измерений, ФТТ*, **45** (2003) 1168-1176.
16. В.В.Флорентьев, А.В.Инюшкин, А.Н.Талденков и др. *Теплопроводность монокристаллов $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **10** (1990) 2302-2319.
17. R.Peters, J.Bauer. *Local origin of the pseudogap in the attractive Hubbard model, Phys. Rev.*, **B 92** 014511, Published 22 July 2015.

$Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ İK MATERİALDA FLUKTUASİYA KEÇİRİCİLİYİNİN ANALİZİ

V.M.ƏLİYEV, C.Ə.RƏHİMOV, R.İ.SƏLİM-ZADƏ, B.A.TAHİROV

$Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ və $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ifratkeçirici (İK) materiallarda əlavə keçiriciliyin əmələgəlmə mexanizmi kritik temperatura yaxınlığında Aslamazov-Larkin nəzəriyyəsi hesaba alınmaqla lokal cütlər modelı çərçivəsində baxılmışdır. Bu İK materialların 2D fluktasiya oblastından 3D oblastına keçid temperaturu (T_{cr}) təyin edilmişdir. Fluktasiya nəticəsində *c* oxu istiqamətdə yaranan Kuper cütlərinin $\xi_c(0)$ koherentlik uzunluqları hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, Y-Ba-Cu-O sistemində Y-nin müəyyən hissəsini Cd elementi ilə əvəz etdikdə $\xi_c(0)$ ~1,2 dəfə böyüyür (müvafiq olaraq 6,32Å və 7,56Å), eyni zamanda psevdazolağın mövcud olma oblastını və T_c yaxınlığında ifratkeçirici f luktasiya oblastının genişlənməsinə səbəb olur. Psevdazolağın temperatur asılılığı $\Delta^*(T)$ və $\Delta^*(T_c)$-nin qiyməti təyin edilmişdir. $\Delta^*(T)$ asılılığından psevdazolağın maksimal qiyməti təyin edilmişdir (T_m). $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ və $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ifratkeçirici materiallarda psevdazolağın maksimal qiyməti müvafiq olaraq 48,5meV və 34,56meV olmuşdur.

ANALYSIS OF FLUCTUATION CONDUCTIVITY IN $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

V.M.ALIEV, J.A.RAGIMOV, R.I.SELIM-ZADE, B.A.TAIROV

The mechanism of formation of excess conductivity in cuprate HTSC $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ was considered in the framework of the model of local pairs, taking into account the Aslamazov-Larkin theory near TC. The temperature T_0 of the transition from the 2D fluctuation region to the 3D region (i.e. the temperature of the 2D-3D crossover) has been determined. The values of the coherence length ξ_c (0) along the axis with fluctuating Cooper pairs have been calculated. It has been shown that a partial substitution of Y for Cd in the Y-Ba-Cu-O system led to an increase in ξc (0) by ~1.2 times (respectively 6.32 and 7.56Å), as well as to the expansion as the region of existence pseudogaps and superconducting (SP) fluctuations near Tc. The temperature dependence of the pseudogap $\Delta^*(T)$ and the values of $\Delta^*(Tc)$ have been determined, and temperature T_m corresponding to the maximum temperature dependence of the pseudogap in these materials have been estimated. The maximum values of the pseudogap in samples $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ have been, respectively, 48.5meV and 34.56meV.

UOT 532.133:547.781.4

1-BUTİL-3-METİLİMİDAZOLİUM HEKSAFLUOROFOSFAT İONLU MAYESİNİN METANOL İLƏ BİNAR QARIŞIQLARININ DİNAMİK ÖZLÜLÜKLƏRİ

X.SÜLEYMANLI

Azərbaycan Texniki Universiteti,
AZ1073, Bakı, Hüseyn Javid pr., 25
khagani.suleymanli@mail.ru

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: ionlu maye, metanol, özlülük, polinomial tənlik, izafi özlülük.

REFERAT

Təqdim olunan məqalədə 1-butil-3-metilimidazolium heksafluorofosfat [BMİM][PF_6] ionlu mayesinin metanol ilə binar qarışıqlarının {$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} atmosfer təzyiqində və T=(263.15÷413.15)K temperatur intervalında dinamik özlülükləri $\eta(p_0,T)$/mPa·s verilmişdir. Alınmış nəticələr Anton-Paar firmasının SVM 3000 Stabinger viskozimetri və MCR 302 reometri ilə ölçülmüşdür.

GİRİŞ

İonlu mayelər (İM) son illərdə sənayenin müxtəlif sahələrində geniş istifadə olunur [1-2]. Onlar ətraf mühit üçün zərərsiz "yaşıl kimya" adlandırılan orqanik birləşmələrdir. Onlar təbii duzlardır, T=(373.15÷423.15)K temperaturundan aşağı intervalda maye halında olurlar. İonlu mayelərin özlülükləri olduqca yüksək olduğundan kiçik temperaturlarda onların sənaye qurğularında hərəkəti zamanı müəyyən çətinliklər yaranır. Eyni zamanda son illərdə İM və orqanik maddələrin binar qarışıqlarının müxtəlif məqsədlərlə istifadə olunması genişlənir. Bu sahələrdən biri də absorbsion soyuducu qurğularda bu qarışıqların istilik daşıyıcısı kimi istifadə olunmasıdır [3]. Absorbsion soyuducu qurğularda ənənəvi olaraq istilik daşıyıcısı kimi istifadə olunan elektrolit duzların su qarışıqları korroziya, kristalizasiya problemləri yaradır və eyni zamanda mənfi temperatur intervalında istifadəni çətinləşdirir. Belə ki, bu zaman su donmağa başlayır. İonlu mayelərin orqanik birləşmələri ilə binar qarışıqlarının istifadəsi zamanı bu problemlər aradan qalxır. Son illərdə müxtəlif ionlu mayelər bu məqsədlə sınaqdan keçirilir ki, bunların arasında anionu [PF_6] olan ionlu mayelərə də rast gəlinir. Metanol isə eyni zamanda qarışığın optimal istilik-fiziki xassələrin alınması üçün əvəzsiz rol oynayır. Məhz buna görə də bu qarışıqların müxtəlif kimyəvi, termodinamik və s. xassələrinin öyrənilməsi olduqca vacibdir. Bu məqalədə [BMİM][PF_6] ionlu mayesinin metanol ilə qarışıqlarının özlülüyü T=(263.15÷413.15)K temperaturlarda asılılığı Anton-Paar SVM 3000 Stabinger viskozimetri və Anton-Paar MCR 302 reometri ilə ölçülmüşdür.

Zafarani-Moattar və Majdan-Cegincara [4] 2005-ci ildə {$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının atmosfer təzyiqində və T=298.15K temperaturda dinamik özlülüyünü ölçmüşlər. [BMİM][PF_6] ionlu mayesi Solvent İnnovation (Almaniya) firmasından təmizliyi 98%-dən çox olaraq alınmışdır. İonlu mayeni istifadə etməzdən əvvəl 4 saat ərzində vakuumda qurutmuşlar. Qarışıqların hazırlanmasında yüksək keyfiyyətli metanol (kütlə fraksiyası - 0.999) istifadə olunmuşdur. Təcrübələr zamanı 83541-3 Setavis Kinematik Viskozimetri və 6 müxtəlif Ubbelohde viskozimetrləri istifadə oluinmuşdur. Qarışıqların dinamik ozlülüyü axma vaxtının və Hagenbach korrelasiyası faktorunu nəzərə almaqla xətti tənlik vasitəsi ilə hesablanmışdır. Təcrübələrin xətası ±0.5% (mPa·s) intervalında proqnozlaşdırılmışdır. Alınmış nəticələr Redlich-Kister tənliyi vasitəsi ilə yazılmışdır.

Moosavi və başqaları [5] 2015-ci ildə {$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının atmosfer təzyiqində və T=(298.15÷323.15)K temperaturda dinamik özlülüyünü ölçülmüşlər.

[BMİM][PF_6] ionlu mayesi Merck (Almaniya) firmasından alınmışdır. Təcrübələr zamanı Brookfield Viskozimetri (LV DV-II+Pro) istifadə olunmuşdur. Təcrübələrin xətası ±0.01mPa·s intervalında proqnozlaşdırılmışdır. Qarışıqların dinamik ozlülüyü γ sürüşmə nisbətini əvvəlcədən seçməklə və τ toxunma gərginliyi ölçməklə hesablanmışdır. Eyring nəzəriyyəsi əsasında McAllister modeli ilə qarışıqların dinamik özlülükləri yazılmışdır. {$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının izafi özlülüyü η^E/mPa·s analiz edilmişdir.

TƏCRÜBƏ BÖLMƏSİ

Kimyəvi maddə: Təcrübələrdə istifadə edilmiş [BMİM][PF_6] ionlu mayesi (molekulyar kütləsi M_w=0.28418kq·mol^{-1}, CAS №174501-64-5, kimyəvi formulu $C_8H_{15}N_2F_6P$, istehsal nömrəsi 4900500100, təmizliyi ≥98%) Almaniyanın Merck firmasından alınmışdır. [BMİM][PF_6]-nın kationu $C_8H_{15}N_2$-dən və anionu isə PF_6-dan ibarətdir (Şəkil 1). İlk olaraq ionlu maye deqazasiya olunur və T=423.15K temperaturda vakuum altında qurudulur. Bu prosesdən sonra nümunənin tərkibindəki bütün uçucu maddələr, kiçik qarışıqlar ayrılır. Qurudulmadan sonra isə suyun kütlə fraksiyasının Karl-Fişer titrometri vasitəsilə 140 ppm-dən az olduğu müəyyənləşdirilib.

Təcrübənin aparılması: [BMİM][PF_6] ionlu mayesinin metanol ilə binar qarışığının dinamik özlülüyü $\eta(p_0,T)$ SVM 3000 Stabinger viskozimetrində [6] və Reometer MCR 302 qurğusunda [7] ölçülmüşdür. SVM 3000 Stabinger viskozimetri T=(273.15-373.15)K temperaturları arasında yüksək dəqiqliklə mayelərin özlülüyünün ölçülməsinə imkan verir. Reometer MCR 302 qurğusu ilə isə təcrübələrin temperatur ölçülmə intervalını həm aşağı, həm yüksək temperaturlar istiqamətində daha da genişləndirmək olur. Bu zaman iki müxtəlif qurğular arasında ölçülmüş müxtəlif təcrübə qiymətlərinin müqayisəsinə də imkan yaranır. Hər iki qurğunun işləmə prinsipi və təcrübələrin aparılması elmi qrupumuzun əvvəlki məqalələrində ətraflı verilmişdir [8-12]. SVM 3000 Stabinger viskozimetri qurğusu tam yuyulub qurudulduqdan sonra, lazım olan miqdarda ölçüləcək nümunənin az hissəsi ilkin olaraq şpris vasitəsi ilə ölçü yuvasına vurulur. Təxminən 5 dəqiqə gözlədikdən sonra qalan hissə də qurğuya vurulur. Daha sonra qurğunun ölçmə rejimi seçilir. Hər bir təcrübə temperaturunun stabilləşməsi gözlənilir, özlülüyün və temperaturun alınmış nəticələri qeyd edilir. Sonra növbəti temperatur rejimi seçilir və təcrübələr bu qayda ilə T=(273.15÷373.15)K temperatur intervalı arasında ölçülür. Təcrübənin sonunda maye qurğudan təmizlənir. Daha sonra qurğu təmiz su və aseton ilə yuyulur, nasos vasitəsi ilə vurulan hava axını ilə qurudulur və növbəti nümunənin təcrübi olaraq ölçülməsinə hazırlanır. MCR 302 reometrində təcrübələr zamanı ölçüləcək nümunə qurğunun fırlanmayan diski üzərinə tökülür. Daha sonra yuxarıdakı disk aşağı hərəkət edir və nümunəni sıxır. Bu zaman nümunənin sıxılmış vəziyyətdə hündürlüyü h/mm çox dəqiq ölçülür. Yuxarıdakı disk öz oxu ətrafında fırlanmağa və ölçüləcək mayeni fırlatmağa başlayır. Təcrübə nəticələri kompüter proqram sistemində emal olunur və dinamik özlülüyün $\eta(p_0,T)$ nəticələri cədvəl şəklində verilir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN YAZILMASI

{$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının dinamik özlülüyünün $\eta(p_0,T)$ alınmış nəticələri Cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldə doyma temperaturlarında ekstrapolyasiya olunmuş nəticələr qırmızı rənglə verilmişdir. Təcrübi nəticələr aşağıdakı polinomial tənlik vasitəsi ilə yazılmışdır

$$\ln \eta(p_{0,}T) = \sum_{i=0}^{4}\left(\frac{1}{T/K}\right)^i \sum_{j=0}^{3} a_{ij}(x/\text{mol fr.})^j, \quad (1)$$

burada a_{ij} (1) tənliyinin əmsallarıdır və Cədvəl 2-də verilmişdir. (1) tənliyi təcrübə nəticələrini $\Delta\eta/\eta$=±1.243% orta nisbi xəta ilə verilmişdir.

Şəkil 1-də {$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının T=(263.15÷413.15)K temperatur intervalında, atmosfer və doymuş buxar təzyiqlərində dinamik özlülüyünün $\eta(p_0,T)$/mPa·s metanolun mol hissəsindən asılılığı verilmişdir. Bu asılılıqdan onu izah etmək olar ki, göründüyü kimi, temperaturun artması ilə özlülük kəskin şəkildə azalır ki, bu da bütün mayelər üçün xarakterikdir.

Cədvəl 1

{*x*CH_3OH+(1-*x*)[BMİM][PF_6]} binar qarışığının atmosfer və doymuş buxar təzyiqlərində dinamik özlülüyü $\eta(p_0,T)$/mPa·s.[b]

w, CH_3OH / %	**0.0000**	**2.0060**	**5.2354**	**12.8899**
x, CH_3OH / m.f.	**0.0000**	**0.1537**	**0.3289**	**0.5675**
M_{IM}/mol·kq^{-1}		**171.89683**	**63.69357**	**23.78035**
263.15	4640.8730[c]	1527.1166	429.5091	66.7292
273.15	1717.1000	645.4994	210.8803	39.9111
283.15	776.2000	323.3893	118.9859	26.1762
293.15	369.0000	168.9850	69.4705	17.5502
303.15	203.2000	100.4146	44.7236	12.5982
313.15	118.9600	62.8568	30.1071	9.3394
323.15	74.6000	41.7739	21.2840	7.1679
333.15	49.6200	29.2434	15.6419	5.6966
343.15	34.7000	21.3753	11.9197	4.6448
353.15	25.0000	16.0174	9.2888	3.8907
363.15	19.0000	12.5749	7.5374	3.3410
373.15	14.5000	9.9255	6.1468	2.8845
383.15	12.0000	8.3697	5.2912	2.5965
393.15	10.0000	7.1126	4.6110	2.3393
403.15	8.5000	6.1473	4.0648	2.1330
413.15	7.2000	5.3124	3.6091	1.9655
w, CH_3OH / %	**26.3014**	**40.9396**	**50.5213**	**65.6245**
x, CH_3OH / m.f.	**0.7599**	**0.8601**	**0.9006**	**0.9442**
M_{IM}/mol·kq^{-1}	**9.86006**	**5.07636**	**3.44622**	**1.84324**
263.15	11.6840	4.3100	2.8159	1.7551
273.15	8.1931	3.2770	2.2070	1.4247
283.15	6.0834	2.5826	1.7846	1.1797
293.15	4.5989	2.0616	1.4577	0.9847
303.15	3.6361	1.6992	1.2177	0.8388
313.15	2.9269	1.4197	1.0372	0.7244
323.15	2.4199	1.2181	0.8964	0.6332
333.15	2.0467	1.0561	0.7843	0.5575
343.15	1.7749	0.9355	0.6939	0.4946
353.15	1.5629	0.8319	0.6218	0.4445
363.15	1.4043	0.7539	0.5651	0.4023
373.15	1.2675	0.6889	0.5157	0.3662
383.15	1.1680	0.6398	0.4768	0.3352
393.15	1.0854	0.5938	0.4408	0.3082
403.15	1.0159	0.5559	0.4101	0.2846
413.15	0.9566	0.5184	0.3825	0.2611
w, CH_3OH / %	**80.1295**	**91.6840**	**95.5241**	**100.0000**[d]
x, CH_3OH / m.f.	**0.9728**	**0.9899**	**0.9947**	**1.0000**
M_{IM}/mol·kq^{-1}	**0.87260**	**0.31917**	**0.16488**	**0.00000**
263.15	1.2831	1.0583	1.0016	0.9478
273.15	1.0664	0.8905	0.8455	0.8017
283.15	0.8979	0.7561	0.7195	0.6836
293.15	0.7612	0.6471	0.6178	0.5882
303.15	0.6547	0.5597	0.5354	0.5105
313.15	0.5688	0.4884	0.4680	0.4467
323.15	0.4983	0.4295	0.4120	0.3936
333.15	0.4402	0.3804	0.3652	0.3489
343.15	0.3916	0.3394	0.3260	0.3109
353.15	0.3521	0.3043	0.2922	0.2782
363.15	0.3178	0.2738	0.2625	0.2497

				Cədvəlin davamı
373.15	0.2876	0.2471	0.2367	0.2248
383.15	0.2614	0.2236	0.2137	0.2028
393.15	0.2384	0.2037	0.1934	0.1833
403.15	0.2177	0.1835	0.1753	0.1658
413.15	0.1992	0.1673	0.1590	0.1502

[b] Temperaturun standart xətası $u(T)$=0.01K və dinamik özlülüyün kombinələşdirilmiş genişləndirilmiş xətası $U_c(\eta)$=0.001Pa·s (0.95 etibarlılıq dərəcəsi); [c] Ədəb. [11]; [d] Ədəb. [12].

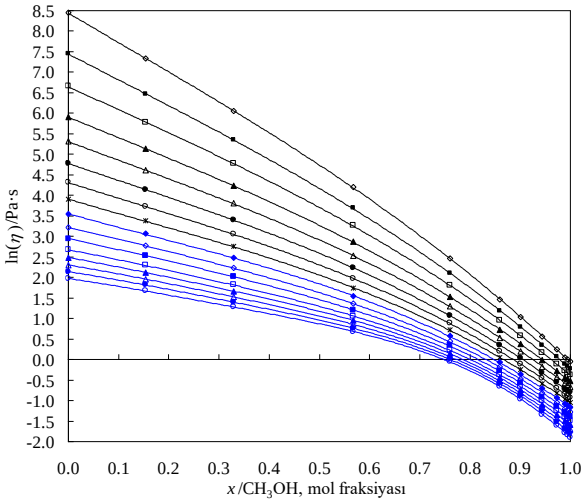
Cədvəl 2

{xCH$_3$OH+(1-x)[BMİM][PF$_6$]} qarışığının (1) tənliyindəki a_{ij} əmsalları.[e]

a_{00} = 3.388028626	a_{12} = -72584.02173	a_{30} = 124460020.5
a_{01} = -20.31901829	a_{13} = 66608.32276	a_{31} = 14549024.6
a_{02} = 92.61610858	a_{20} = 600699.3851	a_{32} = -1633919954
a_{03} = -84.67770994	a_{21} = -2729670.512	a_{33} = 1595106658
a_{10} = -2754.108592	a_{22} = 18922237.64	
a_{11} = 13629.77822	a_{23} = -17844745.54	

Təxminən x=0.55 mol farksiyasına qədər özlülüyün mol fraksiyasından asılılığı düz xəttə yaxın olaraq azalır, amma daha sonra azalma kəskin halda olur. Belə ki, metanolun molekulunun ölçüləri ionlu mayenin molekullarının ölçülərindən bir neçə dəfə kiçik olduğu üçün qarışıqda metanolun təxminən 12% miqdarı olana qədər (x=0.55 mol fraksiyasına qədər) metanolun kiçik olan özlülüyü qarışığın özlülüyünə elə də kəskin təsir eləmir. Amma bu təsir daha sonra kəskin şəkil almağa başlayır.

Şəkil 2-də {xCH$_3$OH+(1-x)[BMİM][PF$_6$]} binar qarışığının T=(263.15÷413.15)K temperatur intervalında, atmosfer və doymuş buxar təzyiqlərində dinamik özlülüyünün $\eta_{təc.}(p_0,T)$ və (1) tənliyi ilə hesablanmış dinamik özlülüyünün $\eta_{hes.}(p_0,T)$ fərqinin metanolun müxtəlif mol hissəsində temperaturdan asılılıqları verilmişdir. Burada diqqəti çəkən otaq temperaturundan az və qaynama temperaturundan çox temperaturlarda ölçülmüş və hesablanmış özlülüklərin arasındakı fərqin orta temperaturlara nisbətən bir qədər çox olmasıdır (9%-ə qədər). Burada onu qeyd etmək lazımdır ki, aşağı temperaturlarda qarışığın özlülüyü olduqca yüksək qiymət alır. Bu da tənliklə yazılma zamanı xətaları artırır. Eyni zamanda yüksək temperaturlarda özlülük olduqca kiçik qiymətə malik olur. Bu zaman isə nəticələrin tənlik vasitəsi ilə yazılması zamanı kiçik bir kənara çıxma yenə də faiz hesabı ilə xətanı yüksəldir.



Şəkil 1

{xCH$_3$OH+(1-x)[BMİM][PF$_6$]} binar qarışığının T=(263.15÷413.15)K temperatur intervalında, atmosfer və doymuş buxar təzyiqlərində dinamik özlülüyünün $\eta(p_0,T)$/mPa·s metanolun mol hissəsindən asılılığı: ◇- 263.15K; ■- 273.15K; □- 283.15K; ▲,-293.15K; △- 303.15K; ●- 313.15K; ○- 323.1 K; ∗- 333.15K; ◆- 343.15K; ◇- 353.15K; ■- 363.15K; □- 373.15K; ▲- 383.15K; △- 393.15K; ●- 403.15K; ○- 413.15K.

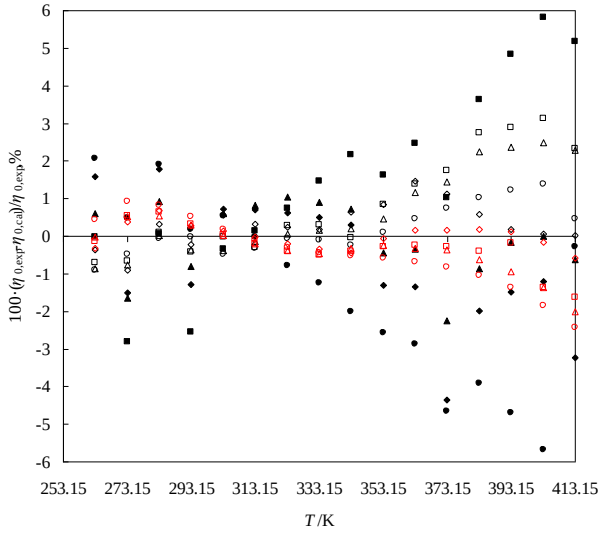
Qarışığın izafi parametrlərinin analizi olduqca vacib parametrdir. Bu zaman hər iki komponentin molekullarının qarışma anında və qarışmadan sonra istilik-fiziki xassələrinin qarışığı təşkil edən təmiz komponentlərin additivlik qanunu ilə dəyişən parametrlərindən fərqinin, yəni kənara çıxmasının tam analizi verilir. Bu məqsədlə də {xCH$_3$OH+(1-x)[BMİM][PF$_6$]} binar qarışığının

izafi özlülüyü η^E/mPa·s aşağıdakı düsturun köməyi ilə hesablanmışdır

$$\eta^E = \eta_{sol} - x \cdot \eta_a - (1-x) \cdot \eta_{IL}, \qquad (2)$$

burada η^E {$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının izafi özlülüyü, x metanolun mol fraksiyasıdır. η_{sol}, η_a və η_D isə binar qarışığın, metanolun [13] və [BMİM][PF_6] ionlu mayesinin [11] uyğun olaraq özlülükləridir.

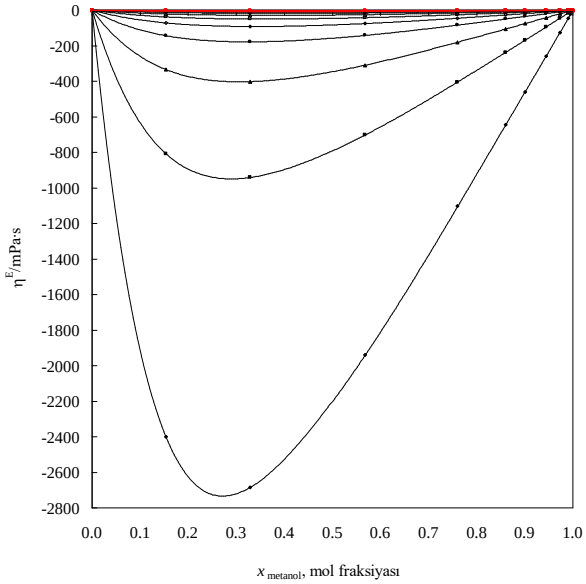
{$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının T=(263.15-413.15)K temperatur intervalında izafi özlülüyünün η^E metanolun x mol fraksiyasından asılılığı Şəkil 3-də verilmişdir.



Şəkil 2

{$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının T=(263.15÷413.15)K temperatur intervalında, atmosfer və doymuş buxar təzyiqlərində dinamik özlülüyünün $\eta_{təc.}(p_0,T)$ və (4) tənliyi ilə hesablanmış dinamik özlülüyünün $\eta_{hes.}(p_0,T)$ fərqinin metanolun müxtəlif mol hissələrində temperaturdan T/K asılılığı: ◆- 0.0000; ■- 0.1537; ●- 0.3289; ▲- 0.5675; ◇- 0.7599; △- 0.8601; □- 0.9006; ○- 0.9442; ◇- 0.9728; △- 0.9899; □- 0.9947; ○- 1.0000.

{$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının izafi özlülüyünün η^E hesablanması zamanı qarışığı təşkil edən komponentlərin özlülüklərinin təcrübi nəticələri olduqca dəqiq götürülməlidir. Bu məqsədlə [BMİM][PF_6] ionlu mayesi elmi qrupumuz tərəfindən ətraflı analiz edilmişdir və mümkün ədəbiyyat nəticələri ilə müqayisə edilmişdir [11]. Metanolun özlülüyü isə müasir ədəbiyyat standartından [13] götürülmüşdür. Hesabatlar nəticəsində {$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının izafi özlülüyünün η^E neqativ asılılıq şəklində alınması qarışığı təşkil edən komponentlərin molekullarının müxtəlif ölçüdə, formada olması və dipolyar assosiasiyanın zəifləyərək yox olması nəticəsində qarışığın özlülüyünün azalması ilə izah edilir. Ölçüləri əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənən müxtəlif molekulların H-rabitələri və nəql komplekslərinin yükləri kimi xüsusi qarşılıqlı təsirlər də burada mühüm rol oynayır. Belə ki, qarışma zamanı H-rabitələrinin qarışıqda azalması çox güman ki, izafi özlülüyü azaldır. İzafi özlülüyün azalmasında başqa maraqlı fakt kimi müxtəlif ölçülü molekulların dispersiya qüvvəsinin xüsusi rol oynadığını da göstərmək olar.



Şəkil 3

{$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının T=(263.15÷413.15)K temperatrur intervalında izafi özlülüyünün η^E metanolun x mol fraksiyasından asılılığı: ◆- 263.15K; ■- 273.15K; ▲- 283.15K; ●- 293.15K; ◇- 303.15K; □- 313.15K; △- 323.15K; ○- 333.15K; x- 343.15K; ◆- 353.15K; ■- 363.15K; ▲- 373.15K; ●- 383.15K; ◇- 393.15K; □- 403.15K; △- 413.15K.

{$x$$CH_3OH$+(1-$x$)[BMİM][$PF_6$]} binar qarışığının təcrübə vasitəsi ilə alınmış nəticələri hər iki ədəbiyyat [4-5] nəticələri ilə müqayisə edilmişdir. Müqayisə nəticəsində [4] ədəbiyyatında dərc edilmiş 14 təcrübə nəticələri ilə $\Delta\eta/\eta$=±21.67% və [5] ədəbiyyatında dərc edilmiş 30 təcrübə nəticələri ilə $\Delta\eta/\eta$=±45.19% xəta alınmışdır. [4] ədəbiyyatının

nəticələri əsasən bizim nəticələrdən həm az, həm də çox olduqları halda, [5] ədəbiyyatının nəticələri bizim nəticələrdən əsasən çoxdurlar.

XÜLASƏ

{xCH$_3$OH+(1-x)[BMİM][PF$_6$]} binar qarışığının temperaturun geniş intervalında, atmosfer və doyma təzyiqlərində dinamik özlülükləri analiz edilmişdir. Alınmış nəticələr uyğun olan ədəbiyyat qiymətləri ilə müqayisə edilmişdir. Qarışığın izafi özlülüyü η^E hesablanmışdır. Yüksək temperaturlarda özlülüyün nəticələrini analiz etmək üçün alınmış nəticələr T=413.15K və doyma təzyiqlərində ekstrapolyasiya edilmişdir. Ölçülmüş və ekstrapolyasiya ilə hesablanmış özlülük qiymətlərinin temperaturdan asılılığı polinomial tənliyin köməyi ilə yazılmışdır.

1. P.Wasserscheid, T.Welton (eds.). *Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim,* (2003) 364.
2. Edited by Scott T.Handy. *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology, Published by InTech,* (2011) 516.
3. L.Moens, D.M.Blake, D.L.Rudnicki, M.J.Hale. *Advanced Thermal Storage Fluids for Solar Parabolic Trough Systems, Transactions of the ASME,* **123** (2003) 112-116.
4. M.Zafarani-Moattar, R.Majdan-Cegincara. *Viscosity, Density, Speed of Sound, and Refractive Index of Binary Mixtures of Organic Solvent+Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate at 298.15K, Journal of Chemical & Engineering Data,* **52** (2007) 2359-2364.
5. M.Moosavi, A.Daneshvar, E.Sedghamiz. *Rheological properties of {[bmim]PF$_6$+methanol} mixtures at different temperatures, shear rates and compositions, Journal of Molecular Liquids,* **209** (2015) 693-705.
6. Betriebsanleitung, *SVM 3000/G2 Stabinger Viskosimeter Firmware Version: 3.0.0., Anton Paar GmbH, Graz, Österreich,* (2009) 52.
7. *Betriebsanleitung MCR Serie, Modular Compact Rheometer MCR 52/MCR 102/MCR 302,* Veröffentlicht von Anton Paar, Druck: Anton Paar, Österreich, (2016) 60.
8. J.Safarov, G.Huseynova, M.Bashirov, E.Hassel, I.Abdulagatov. *Viscosity of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate over a wide range of temperature and Vogel-Tamman-Fulcher model, Physics and Chemistry of Liquids,* **56** (2018) 703-717.
9. J.Safarov, F.Lesch, Kh.Suleymanli, A.Aliyev, A.Shahverdiyev, E.Hassel, I.M.Abdulagatov. Viscosity, *Density, Heat Capacity, Speed of Sound and other Derived Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtris(Pentafluoroethyl)Trifluorophosphate over a Wide Range of Temperature and at Atmospheric Pressure, Journal of Chemical & Engineering Data,* **62 (**2017) 3620-3631.
10. J.Safarov, U.Ashurova, B.Ahmadov, A.Shahverdiyev, E.Hassel. *Viscosity of 1-Butanol and Diesel fuel blends, Journal of Processes of Petrochemistry and Oil Refining,* **18** (2017) 316-330.
11. A.Namazova, X.Süleymanlı, A.Əliyev, C.Səfərov, A.Şahverdiyev, E.Hassel. *1-butil-3-metilimidazolium tetraflüoroborat və 1-butyl-3-metilimidazolium heksaflüorofosfat ionlu mayelərinin özlülüklərinin təcrübi araşdirilmasi, Azərbaycan Texniki Universitetinin elmi xəbərləri,* №4 (2016) 46-53.
12. A.Əhmədov, M.Bəşirov, C.Səfərov, E.Hassel. *Azərbaycanın Qax və Qəbələ rayonlarının geothermal sularının özlülüyü, Journal of Qafqaz University,* **2** (2014) 47-53.
13. H.W.Xiang, A.Laesecke, M.L.Huber, *A New Reference Correlation for the Viscosity of Methanol, Journal of Physical and Chemical Reference Data,* **35** (2006) 1597-1620.

VISCOSITY OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM HEXAFLUOROPHOSPHATE AND METHANOL BINARY MIXTURES AT AMBIENT PRESSURE

KH.SULEYMANLI

The viscosity values $\eta(p_0,T)$/Pa·s of of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and methanol binary mixtures {xCH$_3$OH+(1-x)[BMİM][PF$_6$]} at ambient pressure and temperatures T=(263.15÷413.15)K have been investigated using the Anton Paar SVM 3000 Stabinger viscometer and MCR 302 reometer within an uncertainty of $U_c(\eta)$=0.001Pa·s. The obtained experimental values have been compared with the available literature values.

ВЯЗКОСТЬ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ГЕКСАФТОРФОСФАТА И МЕТАНОЛА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Х.СУЛЕЙМАНЛЫ

Представлены значения экспериментальных исследований вязкости $\eta(p_0,T)$/Pa·s бинарных смесей 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата и метанола при атмосферном давлении и температурах T=(263.15÷413.15)K, которые были исследованы с помощью вискозиметра установок Anton Paar SVM 3000 Stabinger и реометра MCR 302 в пределах погрешности $U_c(\eta)$=0.001Pa·s. Проведено сравнение полученных экспериментальных значений с имеющими литературными данными.

UOT 538.975; 537.226.4

$FeGa_2S_4$ KRİSTALININ DİELEKTRİK NÜFUZLUĞUNUN DƏYİŞƏN ELEKTRİK CƏRƏYANININ TEZLIYINDƏN VƏ TEMPERATURDAN ASILILIĞI

N.N.NİFTİYEV, F.M.MƏMMƏDOV*

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
Az-1000, Bakı, Ü. Hacıbəyov, 34
*AMEA Kataliz və Qeyri – üzvi Kimya İnstitutu**
Az-1143, Bakı, H. Cavıd pr., 113
namiq7@bk.ru

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: kristal, dielektrik nüfuzluğu, aktivləşmə enerjisi, tezlik, temperatur, relaksasiya müddəti, polyarizasiya mexanizmi

REFERAT

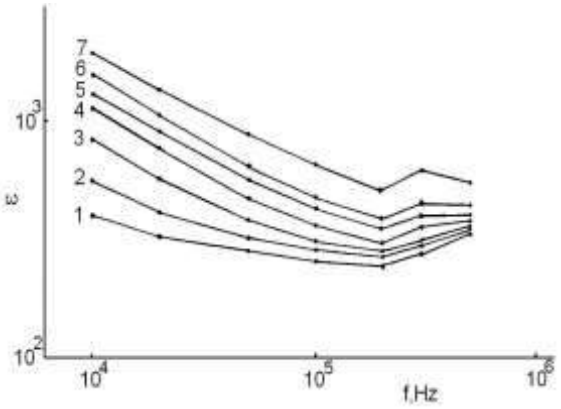
$FeGa_2S_4$ kristalının müxtəlif temperatur və tezliklərdə dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissəsi tədqid edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur yüksəldikcə dielektrik nüfuzluğunun artması əsasən yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması ilə bağlıdır. Tədqiq olunan temperaturlarda dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsi tezliklə tərs mütənasib olaraq azalır. Bu kristal üçün aktivləşmə enerjisi hesablanmış və ΔE_1=0,13÷0,03eV və ΔE_2=0,20÷0,14eV qiymətləri tapılmışdır. $FeGa_2S_4$ kristalında relaksasiya müddəti hesablanmış və istilik hərəkəti ilə şərtlənən elektron polyarizasiya mexanizminin olması müəyyən edilmişdir.

Son illər qeyri-adi fiziki xassələri və praktik tətbiqləri sayəsində d və f təbəqələri tamamilə dolmayan elementlər daxil olan üçlü xalkoqenit birləşmələr intensiv tədqiqatların obyektinə çevrilmişdir. Bu birləşmələr içərisində müasir yarımkeçiricilər elektronikasının funksional imkanlarını genişləndirən əsas mənbələrdən biri kimi AB_2X_4 (A: Mn, Fe, Co, Ni; B-Ga, In; X: S, Se, Te) tipli birləşmələri göstərmək olar[1-10]. Bu birləşmələr müxtəlif təyinatlı elektron qurğuların yaradılması üçün perspektivlidir. Hal-hazırkı işdə qeyd edilən birləşmələr sinfinə aid $FeGa_2S_4$ kristalının dielektrik nüfuzluğunun dəyişən elektrik cərəyanının tezliyindən və temperaturdan asılılığı tədqiq edilmişdir. $FeGa_2S_4$-ün bəzi elektrofiziki xassələri [2,8,11-13] işlərində öyrənilmişdir. $FeGa_2S_4$ kristalı stexiometrik miqdarda yüksək təmizlikli elementlərdən (99,99) alınmışdır. Rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, $FeGa_2S_4$ kristal qəfəs parametrləri a=3,67 və c=12,07Å olan triqonal (α-$Fe_2Ga_2S_4$) quruluşa malikdir [14]. Elektrik tutumunu ölçmək üçün qalınlığı ~0,5mm olan kristal lövhələrə gümüş pastası vuraraq kondensatorlar hazirlanmış və ölçülmələr E7-20 ($25\div10^6$Hz) rəqəmli immetans ölçü cihazının köməyi ilə aparılmışdır. Nümunəyə 1V ölçmə gərginliyi verilmişdir.

Şəkil 1-də $FeGa_2S_4$ üçün müxtəlif temperaturlarda dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin tezlikdən asılılıq qrafiki verilmişdir. Buradan görünür ki, 294÷380K temperatur intervalında $10^4\div2\cdot10^5$Hz tezlik oblastında tezlik artdıqca ε' azalır. $2\cdot10^5$Hz tezlikdən başlayaraq ε' tezlik yüksəldikcə artır. 359K temperaturdan başlayaraq $3\cdot10^5\div5\cdot10^5$Hz tezlik oblastında əvvəlcə ε' sabit qalır, sonra isə temperatur artdıqca yavaş-yavaş azalır. Tədqiq olunan tezliklərdə isə temperatur yüksəldikcə ε'-nin artması müşahidə edilir. Bunu belə izah etmək olar: məlumdur ki, dielektrik və yarımkeçiricinin elektrik keçiriciliyi yüksək olarsa paralel dövrə ilə birləşən zaman ε' aşağıdakı düsturla xarakterizə olunur [15]

$$\varepsilon' = \frac{\sigma}{\varepsilon_o \omega tg\delta}, \qquad (1)$$

burada $\omega = 2\pi f$ dairəvi tezlik, $tg\delta$ dielektrik itki bucağıdır.

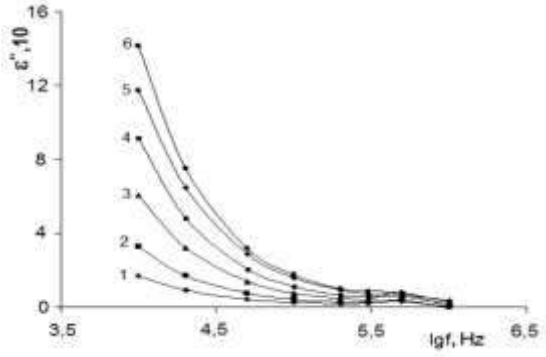


Şəkil 1

$FeGa_2S_4$ kristalı üçün müxtəlif temperaturlarda dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin elektrik sahəsinin tezliyindən aslılığı. T, K:
1-294, 2-314, 3-334, 4-349, 5-359, 6-369, 7-379.

Yarımkeçiricilərdə elektrik keçiriciliyi temperatur artdıqca əsasən yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması hesabına artır. Düsturdan göründüyü kimi dielektrik nüfuzluğu σ ilə düz mütənasibdir və tgδ temperaturdan asılı olaraq zəif dəyişir. Ona görə də temperatur artdıqca σ artır və ona uyğun ε'-da artır. Deməli, temperatur yüksəldikcə dielektrik nüfuzluğunun artması əsasən yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması ilə bağlıdır.

Şəkil 2-də $FeGa_2S_4$ kristalı üçün 294÷369K temperatur intervalında dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsinin (ε") tezlikdən asılılıq qrafiki təsvir edilmişdir.



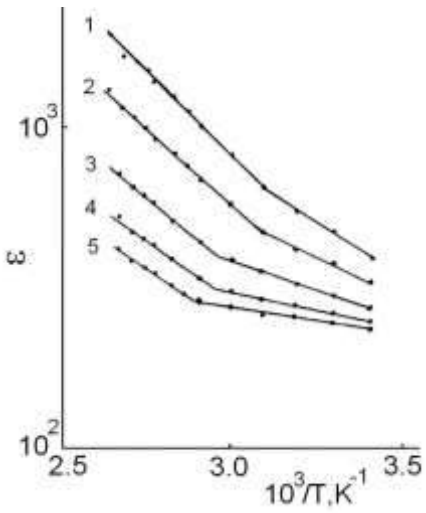
Şəkil 2

$FeGa_2S_4$ kristalı üçün müxtəlif temperaturlarda dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsinin elektrik sahəsinin tezliyindən aslılığı. T, K:
1-294, 2- 314, 3-334, 4-349, 5-359, 6-369.

Şəkildən görünür ki, tədqiq olunan temperaturlarda $10^4 \div 2\cdot10^5$Hz tezlik intervalında tezlik artdıqca ε" sürətlə azalır. $2\cdot10^5 \div 5\cdot10^5$Hz tezliklərində isə ε" demək olar ki, sabit qalır.

ε'~F(f) və *ε"~F(f)* asılılıqlarından görünür ki, müxtəlif temperaturlarda hər iki asılılıq üçün əyrilərin xarakterləri bir-birinə bənzəsə də aşağı tezliklərdə ε" tezlikdən asılı olaraq daha sürətlə azalır və $tg\delta \sim F(f)$ [13] asılılığına daha çox oxşayır.

Şəkil 3-də $FeGa_2S_4$ kristalında müxtəlif tezliklərdə dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin temperaturdan asılılıq qrafiki təsvir edilmişdir. Şəkildən görünür ki, tədqiq olunan maddədə termik aktivləşmə ilə ε'-in artımı müşahidə edilir. 294÷380K temperatur intervalında və $10^4 \div 5\cdot10^5$ Hz tezliklərdə dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin qiyməti 240÷2000 həddində dəyişir. Şəkildən görünür ki, $\ell g\varepsilon' \sim 10^3/T$ asılılığı müxtəlif meyllərə malik iki düz xətdən ibarətdir. Aşağı temperaturlu və yüksək temperaturlu oblastlarda tezlik artdıqca əyrilərin meylliliyi azalır. Bu meyllərdən tapılmış aktivləşmə enerjiləri də həmçinin uyğun olaraq 0,13÷0,03eV və 0,20÷0,14eV intervalında azalır.



Şəkil 3

$FeGa_2S_4$ kristalı üçün elektrik sahəsinin müxtəlif tezliklərində dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin temperaturdan aslılığı. f, Hz:
1-10^4, 2- $2\cdot10^4$, 3-$5\cdot10^4$, 4-10^5, 5-$2\cdot10^5$.

Məlumdur ki, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissəsi üçün Debay tənlikləri aşağıdakı kimidir [16]

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad (2)$$

$$\varepsilon' = \frac{\sigma}{\varepsilon_o \cdot \omega} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}. \qquad (3)$$

(2) və (3) ifadələrindəki ε' və ε''-in temperatur asılılığı tədqiq olunan maddələrin relaksasiya müddətinin (τ) və elektrik keçiriciliyinin (σ) temperatur asılılığından təyin olunur. ε' və ε''-in tezlik asılılığı elektrik keçiriciliyin mexanizmindən asılı olur (keçiriciliyin zona mexanizmi zamanı $\sigma \neq \sigma(\omega)$ və sıçrayış mexanizmi zamanı isə $\sigma = \sigma(\omega)$ olur).

Keyfiyyət tərəfdən ε' və ε''-in temperatur və tezlik asılılıqlarına nəzər yetirək. Fərz edək tədqiq olunan material keçirici dielektrik və pis keçirən yarımkeçiricidir. Onda aşağı tezlikli oblast üçün ($\omega\tau << 1$) (2) və (3) ifadələrindən alarıq

$$\varepsilon' = \varepsilon_s = const \qquad (4)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega}. \qquad (5)$$

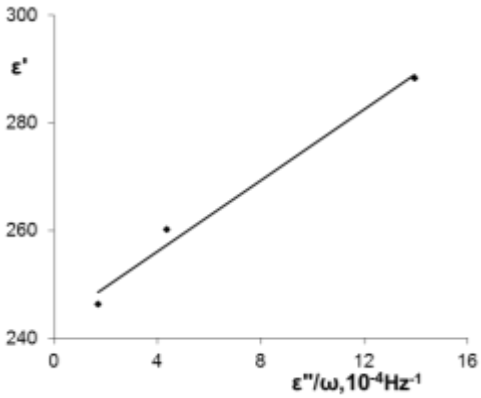
(4)-dən görünür ki, aşağı tezlikli oblastda həqiqi dielektrik nüfuzluğu (ε') sabit olur və statik dielektrik nüfuzluğuna (ε_s) bərabər olur.

Dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsi (5) ifadəsinin II həddinə görə tezlik artdıqca azalmalıdır. Dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsinin dəyişən cərəyanın tezliyindən asılılıqlarının tədqiqi nəticəsində (Şəkil 2) aşkara çıxarılmışdır ki, aşağı tezliklərdə tezlik artdıqca ε'-in bütünlüklə azalması baş verir.

Debay tənliklərinin təqribiliyinə baxmayaraq onlardan relaksasiya müddətinin qiymətini hesablamaq olar. Doğrudan da (4) və (5)-də sadə çevrilmələr aparmaqla almaq olar

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\varepsilon''}{\omega}. \qquad (6)$$

(6) ifadəsindən görünür ki, ε_∞ yüksək tezlikli dielektrik nüfuzluğunun qiymətini və τ relaksasiya müddətini ε'=f(ε''/ω) asılılığından alınan düz xəttin ordinat oxu ilə kəsişməsindən və bu düz xəttin tangens bucağından təyin etmək olar. Otaq temperaturunda ε'=f(ε''/ω) təcrübi asılılığı $FeGa_2S_4$ kristalı üçün Şəkil 4-də göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, ε'=f(ε''/ω) asılılığında bütövlükdə xəttilik müşahidə olunur. Bu asılılıqdan ε_∞ və τ-nin qiymətləri hesablanmışdır və ε_∞ =243, τ=6·10^{-5}san bərabər olur.



Şəkil 4
$FeGa_2S_4$ kristalı üçün otaq temperaturunda ε' ~ f(ε''/ω) aslılığı.

Relaksasiya müddətini bilməklə bu birləşmədə polyarizasiya mexanizmi haqqında fikir söyləmək olar. Məlumdur ki, istilik hərəkəti ilə şərtlənən elektron polyarizasiyası zamanı relaksasiya müddəti 10^{-2}÷10^{-7} saniyəyə bərabər olur. $FeGa_2S_4$ kristalında polyarizasiya zamanı relaksasiya müddəti 6·10^{-5}san. qiymətini alır. Bu da istilik hərəkəti ilə şərtlənən elektron polyarizasiyasına uyğun gəlir. Bu polyarizasiya mexanizmi bərk dielektriklər üçün xarakterikdir [16].

Beləliklə, işdə $FeGa_2S_4$ kristalının müxtəlif temperatur və tezliklərdə dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissəsi tədqid edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur yüksəldikcə dielektrik nüfuzluğunun artması əsasən yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması ilə bağlıdır. Tədqiq olunan temperaturlarda $FeGa_2S_4$ kristalının dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsi tezliklə tərs mütənasib olaraq azalır. Bu kristal üçün aktivləşmə enerjisi hesablanmış və ΔE_1=0,13÷0,03eV və ΔE_2=0,20÷0,14eV qiymətləri tapılmışdır. $FeGa_2S_4$ kristalında relaksasiya müddəti hesablanmış və istilik hərəkəti ilə şərtlənən elektron polyarizasiya mexanizminin olması müəyyən edilmişdir.

1. Н.Н.Нифтиев, Ф.М.Мамедов, В.И.Гусейнов, С.Ш.Курбанов. *Электропроводность монокристаллов $FeIn_2Se_4$ на переменном токе, ФТП,* **52** (2018) 535-537.
2. B.R.Myoung, J.T.Lim, C.S.Kim. *Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of $FeGa_2S_4$ and $FeIn_2S_4$, Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **438** (2017) 121-125.
3. N.N.Niftiev, O.B.Taqiev. *Optical absorption and photoconductivity of $MnGaInS_4$ single crystals in polarized light, Optics and spectroscopy,* **122** (2017) 926-928.
4. S.V.Trukhanova, I.V.Bodnar, M.A.Zhafar. *Magnetic and electrical properties of $(FeIn_2S_4)_{1-x}(CuIn_5S_8)_x$ solid solutions, Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **379 (**2015) 22-27.
5. C.Rincóna, T.E.Torrresbde, V.Sagredo, S.J.Jiménez-Sandovalc, E.Mares-Jacintoc. *The fundamental absorption edge in $MnIn_2Se_4$ layer semimagnetic semiconductor, Physica B: Condensed Matter,* **477** (2015) 123-128.
6. Н.Н.Нифтиев, М.Б.Мурадов, Ф.М.Мамедов О.Б.Тагиев,. *Электрические свойства $FeIn_2S_4$ на переменном токе, Журнал технической физики,* **82** (2012) 147-149.
7. V.Sagredo, G.Attolini, N.Musayeva. *$Mn_{1-x}Fe_xIn_2Se_4$ single crystals and their electrical Properties, Materials Engineering and Technology,* **2** (2009) 29-37.
8. K.Rushchanskii, H.Haeuseler, D.Bercha. *Band structure calculations on the layered compounds $FeGa_2S_4$ and $NiGa_2S_4$, J. of physics and chemistry of solids,* **63** (2008) 2019-2028.
9. M.Quintero, M.Morocoima, E.Guerrero, J.Ruiz. *Temperature variation of lattice parameters and thermal expansion coefficients of the compound $MnGa_2Se_4$, Physica status solidi (a),* **146** (2006) 587-593.
10. C.Xiangying, Z.Zhongjie, Z.Xingta, et al. *Hydrothermal synthesis of porous $FeIn_2S_4$ microspheres and their elektrochemical properties, J. of Crystal Growth,* **277** (2005) 524-528.
11. N.N.Niftiev, M.A.Alidzhanov, O.B.Tagiev, M.B.Muradov, F.M.Mamedov. *Elektrical properties of $FeGa_2S_4$, Ukr. C. Phys.,* **49** (2004) 579-581.
12. N.N.Niftiyev, O.B.Tağıyev, Z.F.Hacıyeva, F.M.Məmmədov. *$FeGa_2S_4$-ün dəyişən elektrik sahəsində elektrikkeçiriciliyi, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXX** №**5** (2010) 166-168.
13. N.N.Niftiyev, O.Б.Tağıyev, A.A.Nəbiyev, Ф.M.Məmmədов, F.A.Kazımova. *$FeGa_2S_4$-ün dielektrik itkisinin tezlik və temperaturdan asılılığı, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXXI** №2 (2011) 78-81.
14. L.Dogguy-Smiri, M.Pardo, N.Dung. *Edude cristallographique du sisteme FeS-Ga_2S_3, C. R. Akad. Sc.,* **287** (1978) 415-418.
15. Ю.М.Поплавко. *Физика диэлектриков, Высшая школа,* (1980) 400.
16. П.Г.Орешкин. *Физика полупроводников и диэлектриков М., Высшая школа,* (1977) 448.

DEPENDENCE OF DIELEKTRIK CONSTANT OF CRISTALS $FeGa_2S_4$ ON FREQUENCY OF ALTERNATING ELECTRIC CURRENTS AND TEMPERATURE

N.N.NIFTIYEV, F.M. MAMMADOV

The real and imaginary part of the dielectric constant of $FeGa_2S_4$ crystals at various temperatures and frequencies has been studied. It was found that as temperature gets higher, increase of dielectric influence was mainly connected to rise of concentration of charge carriers. The imaginary part of the dielectric influence gets lower inversely proportionally in the studied temperatures soon. The activation energy for these crystals has been calculated and ΔE_1= 0,13÷0,03eV və ΔE_2= 0,20÷0,14 eV values found. The reaction term has been calculated in $FeGa_2S_4$ and electronic polarization mechanism conditioned by heating move was determined in this crystal.

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ $FeGa_2S_4$ ОТ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА И ТЕМПЕРАТУРЫ

Н.Н.НИФТИЕВ, Ф.М.МАМЕДОВ

Приведены результаты исследования действительной и мнимой части диэлектрической проницаемость кристаллов $FeGa_2S_4$ при различных частотах и температурах. Установлено, что рост диэлектрической проницаемости связан с ростом концентрации носителей тока при возрастании температуры. При исследуемых температурах мнимая часть диэлектрической проницаемости кристаллов $FeGa_2S_4$ уменьшается обратно пропорционально с частотой. Для этих кристаллов рассчитана энергия активации и найдено значение ΔE_1=0,13÷0,03эВ и ΔE_2=0,20÷0,14эВ. Для $FeGa_2S_4$ рассчитано время релаксации и установлено, что в этом кристалле наблюдается механизм электронной поляризации, обусловленная тепловым движением.

PACS: 81.05. Gc

As-Se, As-Se-S və As-Se-Te ŞÜŞƏVARİ SİSTEMLƏRİNİN OPTİK XASSƏLƏRİ VƏ ONLARDA ELEKTRON FONON QARŞILIQLI TƏSİRİ

R.İ.ƏLƏKBƏROV

AMEA-nın Fizika İnstitutu
Az 1143, Bakı, H.Cavid pr. 131
Rahim-14@mail.ru

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

REFERAT

İşdə $As_{40}Se_{60}$, $As_{40}Se_{30}S_{30}$, $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ xalkogenid şüşələri rentgen şüalarının diffraksiyası, işığın Raman səpilməsi və optik udulma metodları ilə tədqiq edilərək maddənin amorfluğu sübut olunmuş, matrisanı əmələ gətirən əsas quruluş elementləri, kimyəvi rabitələrin növləri tapılmışdır. Urbax udma kənarının temperaturdan və kimyəvi tərkibdən asılılıqları elektron-fonon qarşılıqlı təsirinin kimyəvi tərkibdən asılı olaraq dəyişməyə məruz qalması ilə izah olunmuşdur.

Açar sözlər: xalkogenid şüşə, amorf, fonon.

GİRİŞ

Hazırda aparılan işlərin müfəssəl təhlili göstərir ki, xalkogenid şüşəvari maddələr spektrin infraqırmızı oblastında yüksək şəffaflığı, kimyəvi stabilliyi və o cümlədən yüksək sındırma əmsalına malik olması ilə tədqiqatçıların diqqətini cəlb edir[1,2]. Bu baxımdan As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemləri xüsusilə geniş şəffaflıq oblastının və yüksək qeyri xətti optik xassələrinin olması ilə fərqlənir[3]. Digər tərəfdən tərkibində tellur olan As-Se-Te şüşəvari sisteminin spektrin orta və uzaq infraqırmızı oblastlarında yüksək şəffaflığının olması ilə yanaşı, yüksək sındırma əmsalına da malikdir[4]. Sözü gedən tədqiqatların nəticələri onu deməyə imkan verir ki, Raman spektroskopiyası metodu nizamsız quruluşlu xalkogenid şüşələrin lokal quruluşunu öyrənmək üçün mühüm tədqiqat metodu hesab olunur. Yəni, müxtəlif binar və çox komponentli xalkogenid şüşələrin Raman səpilmə spektrlərinin analizi nəticəsində şüşəvari matrisi əmələ gətirən homo və heteropolyar əlaqələrin və habelə quruluş elementlərinin rolu, təbiəti haqqında dolğun mühakimə yürütmək, lokal quruluş və fiziki xassələr arasında korrelyasiya yaratmağa nail olmaq mümkündür.

Məqalənin əsas ideyası As_2Se_3, $As_{40}Se_{30}S_{30}$, $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ tərkiblərinin vakuumda termik buxarlandıma üsulu ilə alınan nazik təbəqələrində Raman səpilmə spektrlərinin analizinə əsasən elektron-fonon qarşılıqlı təsirlərində mümkün lokal quruluş elementlərinin rolunu müəyyənləşdirməkdir.

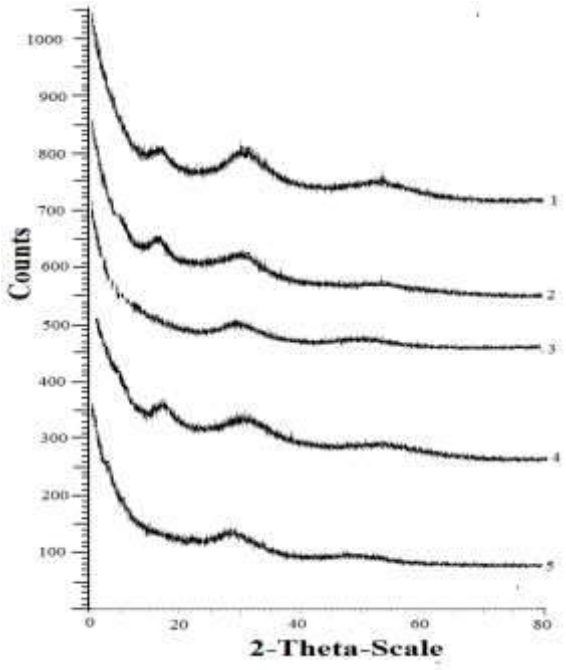
TƏCRÜBƏNİN METODİKASI VƏ NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI

$As_{40}Se_{60}$, $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, $As_{40}Se_{30}S_{30}$, $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$, $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ xalkogenid şüşəvari tərkiblərinin sintezi ortasından tilinə perpendikulyar istiqamətdə yerləşən ox ətrafında fırlanan silindrik soba üsulu ilə yerinə yetirilmişdir. Sintez üçün tərkibə daxil olan xüsusi təmiz (99,9999%) elementlərdən müvafiq miqdarda elekton tərəzidə çəkib götürməklə, daxili diametri 14÷16mm və havası 10^{-4}tor təzyiqə qədər sorulmuş kvars ampulalara doldurulmuşdur. Fırlanan soba üsulunun seçilməsi alınmış məhlulun homogenliyini artırmaq məqsədi ilə nəzərdə tutulmuş və sintez prosesi 950°C-dən yuxarı temperaturda aparılmaqla bu temperaturda 12 saat ərzində saxlanılmışdır. Belə yüksək temperatur tərkibə daxil olan bütün komponentlərin mümkün qədər az özlülüklə bir-birinə

qarışmasını təmin etmək məqsədilə yaradılmışdır. Sintez prosesinin sonunda xəlitənin soyudulması sobanın sönmə rejimini əldə etdikdən sonra havada yerinə yetirilmişdir. Sintez olunan nümunələrin sıxlıqları aşağıdakı düstura əsasən hesablanmışdır.

$$\rho = \left[\frac{w_0}{(w_0 - w_L)}\right]\rho_L, \qquad (1)$$

burada ρ-sintez olunan maddənin, ρ_L - mayenin (distillə olunmuş su) sıxlığı, w_0 və w isə maddənin havada və mayedə(suda) çəkiləridir. Hesablama zamanı mayenin(suyun) sıxlığı otaq temperaturunda 1q/cm^3-ə bərabər götürülmüşdür. Sintez olunan $As_{40}Se_{60}$, $As_{40}Se_{30}S_{30}$, $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$, $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ tərkiblərinin sıxlığını ölçmək üçün Arximed qanununa əsaslanan piknometrik metoddan istifadə olunmuşdur.Təcrübənin dəqiqliyi ±0.02q/cm^3 tərtibindədir. Alınmış nazik təbəqələrin amorfluğu rentgendifraksiya analizi ilə təsdiq olunmuşdur. Difraksiya mənzərəsində geniş maksimumların müşahidə olunması tədqiq olunan nazik təbəqələrdə kristallaşmaya məruz qalan oblastların olmadığını sübut edir (Şəkil.1).



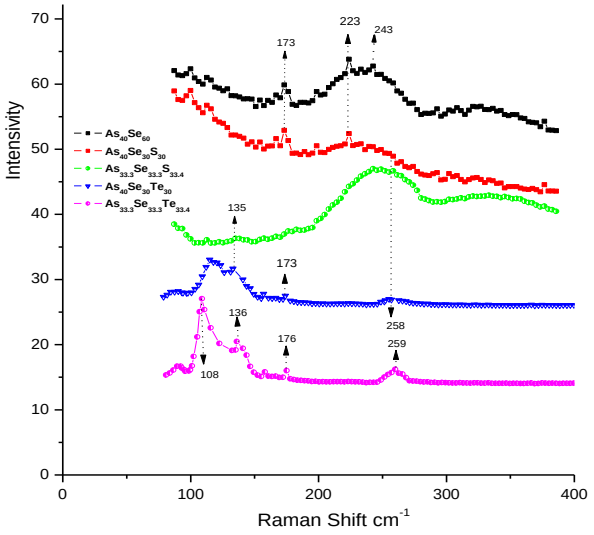
Şəkil1

Rentgen difraksiya spektrləri:1-$As_{40}Se_{60}$, 2-$As_{40}Se_{30}S_{30}$, 3-$As_{40}Se_{30}Te_{30}$, 4-$As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$, 5-$As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$.

Alınmış tərkiblərdə işığın Raman səpilməsi təcrübələri şüşə altlıqlar üzərinə 1.33x10^{-4}Pa təzyiqli vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə d=10mk qalınlıqlı nazik amorf təbəqələrdə yerinə yetirilmişdir. Bu tədqiqatlar üçölçülü konfokal lazer mikrospektroqrafında (Türkiyə,Tubitak) aparılmışdır. Həyəcanlaşdırıcı mənbə olaraq gücü p=25mW və λ=632.8nm dalğa uzunluğunda işləyən He-Ne lazeri istifadə olunmuşdur.Nazik təbəqə üzərinə düşən lazer şüasının en kəsiyinin radiusu ~1μm-dur, ekspozisiya müddəti 1÷90s olmuşdur.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 2-də $As_{40}Se_{60}$, $As_{40}Se_{30}S_{30}$, $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ xalkogenid şüşələrdə işığın Raman səpilmə spektrləri göstərilmişdir. Göründüyü kimi, kimyəvi tərkibin dəyişməsi nəticəsində tədqiq olunan maddələrin Raman səpilmə spektrləri əhəmiyyətli dərəcədə dəyişməyə məruz qalır.



Şəkil 2

$As_{40}Se_{60}$, $As_{40}Se_{30}S_{30}$, $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ xalkogenid şüşələrdə işığın Raman səpilmə spektrləri.

Şəkil 2-də $As_{40}Se_{60}$-ə məxsus olan Raman səpilmə spektri 195÷295см$^{-1}$ tezlikləri intervalını əhatə edən səpilmə zolağına malik olub, tədqiq olunan maddəyə məxsus amorf matrisanı əmələ gətirən $AsSe_3$-əsas quruluş elementinə aid 223см$^{-1}$pik mü-

şahidə olunur [5,6]. Spektrin səpilmə zolağının 238÷258см$^{-1}$ tezlikləri intervalında nisbətən zəif müşahidə olunan piklər arsenium atomları ilə əlaqəsi olmayan həlqəvi və zəncirvari selen molekulları [6,7] ilə, tezliyin 260÷280см$^{-1}$ intervalında olan kiçik maksimumlar isə $AsSe_3$ piramidal və ya digər As_4Se_4 [5,8] quruluş elementləri arasında körpü əlaqələrinə məxsus rəqslərlə bağlıdır. Beləliklə, $As_{40}Se_{60}$-ə məxsus amorf matrisanın yaranmasında əsasən As-Se heteropolyar rabitələr və az miqdarda selen, arsenium atomları arasında yaranan Se-Se, As-As homopolyar rabitələr iştirak edir. Tədqiq olunan $As_{40}Se_{30}S_{30}$ şüşəvari tərkibinin Raman spektri müəyyən dəyişikliklə $As_{40}Se_{60}$-ə məxsus spektrdəki mövcud səpilmə zolaqlarına malik olması ilə yanaşı 280÷400см$^{-1}$ tezliklər intervalını əhatə edən səpilmə zolağına və 223, 243см$^{-1}$ maksimumları arasında zolağa malikdir. Spektrdə müşahidə olunan birinci səpilmə zolağı selen atomlarının müəyyən hissəsinin kükürd atomları ilə əvəz olunduğu əsas piramidal quruluş elementlərinə uyğun gəlir. Nəticədə selenin kükürdlə əvəz olunması nəticəsində spektrdə müşahidə olunan 325÷355см$^{-1}$ tezlikləri zolağı AsS_3-növ piramidal quruluş elementləri ilə [9,10], 380÷400см$^{-1}$ intervalında olan səpilmə zolağı isə həmin AsS_3[9] elementlərin qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır. $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ tərkibinə məxsus Raman spektrləri isə sonuncu səpilmə zolağının intensivliyinin artması ilə fərqlənən öncə sözü gedən tərkiblərə məxsus spektrlərdə olan bütün zolaqlara malik olmaqla yanaşı aşağı intensivlikli iti piklərin yox olması ilə özünü göstərir. Digər tərəfdən bütün maddələrin spektrlərinə məxsus tezliyin 173см$^{-1}$-ə uyğun qiymətində müşahidə olunan pikin tədqiq olunan tərkibdə intensivliyi qismən zəifləyir. Qeyd olunan xüsusiyyətin arseniumla zəngin olan bütün xalkogenid şüşələrin Raman səpilmə spektrlərində müşahidə olunması tərkibində As-As[11]olan quruluş elementləri ilə əlaqələndirilir .

$As_{40}Se_{30}Te_{30}$ şüşəvari tərkiblərinin spektrləri 100÷160см$^{-1}$ tezlik intervalını əhatə edən səpilmə zolaqlarına və 110, 136, 159, 176, 258см$^{-1}$ tezlikli maksimumlara malikdir. Spektrdə müşahidə olunan 110 və 136см$^{-1}$ tezlikli maksimumlar amorf matrisaya daxil oaln Se-As-Te zəncirinin asimmetrik valent modaları ilə bağlıdır [6]. Tədqiq olunan maddələrdə həmçinin müxtəlif müəlliflər [12,13] tərəfindən müşahidə olunan 159см$^{-1}$tezlikli pik Te-Te rabitələrinin rəqs modalarına aid edilir. Spektrdə müşahidə olunan 176см$^{-1}$ tezlikli maksimum As_2Te_3 [30] quruluş elementlərinin rəqs modalarına, maksimumu 259см$^{-1}$-ə uyğun gələn səpilmə zolağı isə Se-Se [6,7,15,16] əlaqələrinin rəqslərinə məxsus hesab olunur. Nəhayət stexiometrik olmayan $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$-ə aid Raman səpilmə spektrinin 108 və 136см$^{-1}$ tezliklərdəki maksimumların müşahidəsi ilə fərqlənməsi və tezliyin 259см$^{-1}$ qiymətində səpilmə zolağına məxsus intensivliyin güclənməsi ilə yanaşı $As_{40}Se_{30}Te_{30}$-ə məxsus olan bütün zolaqları özündə əks etdirir. Nəticədə, $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ tərkibində ν=259см$^{-1}$ tezliyinə uyğun səpilmə zolağının intensivliyinin artması xalkogen atomlarının qalıq konsentrasiyası ilə bağlıdır.

İlk dəfə olaraq ion kristallarda [17] meydana gələn Urbax udulma kənarı və onun temperatur asılılığı elektron-fonon qarşılıqlı təsiri ilə (electron-phonon interaction (EPI)) əlaqələndirilir. Fotoinduksiya olunan quruluş dəyişmələri (Photoinduced structural change - PSC), o cümlədən fototündləşmə (photo-darkening) effektinin tədqiqi [18,19-22] göstərir ki, istər kristal, istərsə də amorf xalkogenidlərdə güclü elektron-fonon qarşılıqlı təsiri mövcuddur.

Elektron-fonon qarşılıqlı təsirinin parametrləri udma kənarının diklik parametrinin temperatur asılılığından (Şəkil 2) aşağıda təsvir olunan düstura əsasən alınır [20]

$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{2kT}{\hbar\omega_p}\right]\tanh\left[\frac{2kT}{\hbar\omega_p}\right], \qquad (2)$$

burada $\hbar\omega_p$ - elektron-fonon qarşılıqlı təsirini təsvir edən bir ossilyator modelində fononların effektiv enerjisi, σ_0 -isə Urbax udulma kənarının diklik dərəcəsini xarakterizə edən və tədqiq olunan obyektin materialından asılı olub, temperaturdan asılı olmayan parametrdir. Məqalədə fononların effektiv enerjisi ($\hbar\omega_p$) kimyəvi rabitə yaxınlaşması metodunun təməl prinsiplərini tətbiq edib amorf matrisaya daxil olan bütün kimyəvi rabitələrin faiz nisbətini nəzərə alaraq onların Raman səpilmə spektrindən orta rəqs enerjisi kimi təyin olunmuşdur (Şəkil 2). Sözü gedən parametrin ($\hbar\omega_p$) və σ_0 – ın yuxarıda ifadə olunan (1) - düsturuna əsa-

sən hesablanmış qiymətləri cədvəl 1-də təsvir olunmuşdur.

Cədvəl 1

Şüşəvari tərkib	σ_0	$\hbar\omega_p$, meV
$As_{40}Se_{60}$	0.28	27,6
$As_{40}Se_{30}Te_{30}$	0.141	24,5
$As_{40}Se_{30}S_{30}$	0.195	34.45
$As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$	0.194	35.32
$As_{33.3}Se_{33.3}Te_{33.4}$	0.0457	24.4776

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, tərkibində tellur olan nümunələr üçün $\hbar\omega_p$- parametrinin qiymətləri digərlərindən aşağı olub, [20] işinin nəticələri ilə uzlaşır. Həmçinin cədvəldən göründüyü kimi, üç-komponentli tərkiblər ($As_{40}Se_{30}S_{30}$ və $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$) üçün $\hbar\omega_p$- parametrinin ədədi qiymətlərinin binar tərkiblərlə ($As_{40}Se_{60}$) müqayisədə yüksək olması mürəkkəb komponentli XŞY materiallarda güclü elektron-fonon qarşılıqlı təsirinin olduğunu sübut edir [22]. Cədvəl 1-də təsvir olunan σ_0 - parametri həmçinin kondensə olunmuş mühitlərdə elektron-fonon qarşılıqlı təsirini xarakterizə edir. Müəllif [23] tərəfindən qələvi elementlərin halogenidlərində sözü gedən parametrin qiymətinin σ_0=1 şərtini ödədiyi halda eksitonun sərbəst haldan özüzəbt halına (self trapped states) kəskin keçməsi haqqında irəli sürülən mühakimə digər tədqiqatlarda [24] öz təsdiqini tapır. Elektron-fonon qarşılıqlı təsirinin mövcudluğunu təsdiq edən [25] σ_0<1 şərtinin ödənilməsi Cədvəl 1-də təsvir olunan bütün XŞY-tərkiblər üçün təmin olunur. Həmçinin cədvəldən göründüyü kimi, üç-komponentli nümunələr üçün σ_0-ın qiymətinin binar $As_{40}Se_{60}$-tərkiblə müqayisədə aşağı olması müəllifin [26] çoxkomponentli xalkogenid şüşələrdə yüksək səviyyəli elektron-fonon qarşılıqlı təsirinin mövcüdluğu fikri ilə, tamamilə uzlaşır. Bundan başqa Urbax udulma kənarını xarakterizə edən parametrlər arasında korrelyasiyanın mövcudluğu da cədvəldən aydın görünür. Məlum olur ki, Urbax udulmasına səbəb olan lokal halların energetik eninin artması uyğun olaraq fononların effektiv enerjisinin artması və Urbax kənarı dikliyini xarakterizə edən σ_0 - parametrinin azalması ilə müşaiyət olunur. Sözü gedən parametrlərin belə dəyişməsi elektron-fonon qarşılıqlı təsirinin və atomların məskunlaşmasında aşkara çıxan quruluş nizamsızlığının səviyyəsi ilə əlaqədardır.

İşığın Raman səpilmə spektrinin yuxarıda ifadə olunan şərhi göstərir ki, $As_{40}Se_{60}$ tərkibinin məxsusu şüşəvari matrisanın quruluş elementlərindən və yaxud As-Se atomları arasındakı heteropolyar rabitələrdən və az miqdarda selen, arsen atomları arasındakı homopolyar rabitələrdən yaranır. Selen atomlarının müəyyən hissəsinin kükürdlə ($As_{40}Se_{30}S_{30}$ və $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ tərkiblərində) əvəz olunması nəticəsində rabitələrin müəyyən hissəsi yüksək enerjili As-S (45.18kcal/mol), Se-S (47,47kcal/mol), S-S (50,9kcal/mol) rabitələri ilə əvəz olunan quruluş elementlərinə məxsus olan yeni xarakterik maksimumlar və səpilmə zolaqları yaranır. Selen atomlarının müəyyən hissəsinin tellurla ($As_{40}Se_{30}Te_{30}$ və $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ tərkibləri) əvəz olunması zamanı isə selen atomlarının iştirak etdiyi quruluş elementlərinə məxsus olan rabitələrin rəqsi ilə əlaqəli olan səpilmə zolaqları zəifləyir və tərkibində daha aşağı rabitə enerjili As-Te (32,7kcal/mol), Se-Te (40,8kcal/mol), Te-Te (33kcal/mol) rabitələrindən ibarət olan quruluş elementlərinə məxsus səpilmə zolaqları yaranır. Buna görə də, yuxarıda sadalanan parametrlərin əhəmiyətli dərəcədə azalması müşaiyət olunur.

XÜLASƏ

$As_{40}Se_{60}$, $As_{40}Se_{30}S_{30}$, $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ tərkibli təbəqələrin amorfluğu Rentgen şüalarının difraksiya mənzərəsinin geniş zolaqlardan ibarət olması ilə sübut olunmuşdur. Amorf matrisanı əmələ gətirən əsas quruluş elementləri və kimyəvi rabitələrin növləri Raman spektroskopiyasi metodu ilə təyin olunmuşdur. Optik udulmanın Urbax kənarının temperaturdan asılılığını xarakterizə edən parametrlərin qiymətləri və kimyəvi tərkibdən asılı olaraq dəyişməsi elektron-fonon qarşılıqlı təsiri ilə əlaqələndirilmişdir. Kimyəvi yaxınlaşma metodundan və Raman səpilmə spektrindən istifadə edərək tədqiq olunan materiallar üçün elektron-fonon qarşılıqlı təsirinin enerjisi hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, üçqat tərkibli xalkogenidlərdə elektron-fonon qarşılıqlı təsiri daha güclüdür.

1. E.I.Kamitsos, J.A.Kapoutsis, I.P.Culeac, M.S.Iovu. *Structure and bonding in As-S-Sb chalcogenide glasses by infrared reflectance spectroscopy, J. Phys. Chem*, **B101**(1997) 11061-11067.
2. M.S.Iovu, E.I.Kamitsos, C.P.E.Varsamis, P.Boolchand, M.Popescu. *Raman spectra of AsxSe100-x glasses doped with metals, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **7** (2005) 1217-1222.
3. F.Y.Lin, O.Gulbiten, Z.Y.Yang, L.Calvez, P.Lucas. *Mechanism of photostructural changes in mixed-chalcogen As-S-Se glasses investigated by Raman spectroscopy, Journal of Physics D, Applied Physics,* **44** (2011)045404.
4. J.Kalužný, D.Ležal, E.Mariani, J.Pedlíková, V.Labaš, НАЗВАНИЕ, 12th International scientific conference „CO-MAT-TECH 2004“, MtF STU Trnava, Trnava (2004) 553-560. ISBN: 80-227-2121-2.
5. R.I.Alekberov, S.I.Mekhtiyeva, A.I.Isayev, M.Fabian. *The local structure of As-Se-S chalcogenide glasses studied by neutron diffraction and Raman scattering, J. Non-Cryst. Sol*, **470** №15 (2017)152-159.
6. Р.И.Алекберов, С.И.Мехтиева, Г.А.Исаева, А.И.Исаев. *Комбинационное рассеяние света в халькогенидных стеклообразных полупроводниках As-Se-S и As-Se-Te, ФТП,* **48** (2014) 823-826.
7. G.Lucovsky, R.M.Martin. *A molecular model for the vibrational modes in chalcogenide glasses, J. Non-Cryst. Solids,* 8-10 (1972) 185–190.
8. G. Delaizir, M.Dussauze, V.Nazabal et all. *Structural characterizations of As-Se-Te glasses, Journal of Alloys and Compounds,* **509** (2011) 831-833.
9. T.Cardinal, K.A.Richardson, H. Shim, et *all. Nonlinear optical properties of chalcogenide glasses in the system As-S-Se, J. Non-Cryst. Solids,* **256–257** (1999) 353-360.
10. C.Lopez, K.A.Richardson, R.Valee. *Photo-induced changes in arsenic based chalcogenides, Conference Paper: CLEO'04/San Francisco,* (2004) 504-507.
11. F.Wenger, A.V.Melnichuk, A.V.Stronsky. *Photostimulated Processes in Chalcogenide Glassy Semiconductors and Their Practical Application Academperiodika* E, Kiev, (2007) 283.
12. A.Mendoza-Galvan, E.Garcia-Garcia, Y.V.Vorobiev, J.Gonzalez-Hernandez. *Structural, optical and electrical characterization of amorphous Se_xTe_{1-x} thin film alloys,* Microelectron. Engin, **51-52** (2000)677-687.
13. M.H.Brodsky, R.J.Gambino, J.E.Smith, Y.Yacoby. *The Raman Spectrum of Amorphous Tellurium, Phys. Status Solidi B,* **52** (1972) 609-614.
14. T.Usuki, K.Saitoh, M.Endo, O.Uemura. *Short-range order of amorphous and liquid As-Te-I system, J. Non-Cryst. Sol*, **205-207** (1996) 184-188.
15. W.Li, S.Seal, C.Rivero, C.Lopez, K.Richardson, A.Pope, A.Schulte, S.Myneni, H.Jain, K.Antoine, A.C.Miller. *Role of S/Se/S/Se ratio in chemical bonding of As-S-Se glasses investigated by Raman, x-ray photoelectron, and extended x-ray absorption fine structure spectroscopies, J. Appl. Phys*, **98** (2005) 053503.
16. О.В.Химинец, В.С.Герасименко и др. *ЖПХ,* **51** (1978) 1522.
17. H.Y.Fan, *Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors Phys. Rev*, **82** (1951) 900-906.
18. Под ред. К.Д.Цендина. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, изд. Наука,* (1996) 486.
19. B.G.Ëurbulak, S.Duman, A.Ates. *The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor $TlGaSe_2$ and $TlGaS_2$ single crystals, Czech. J. of Physics*, **55** (2005) 93-103.
20. Y.Utsugi, Y.Mizushima. *Photostructural change in the Urbach tail in chalcogenide glasses, J. Appl. Phys,* **51** (1980)1772-1779.
21. G.-H.Jung, H.Kong, J.-B.Yeo, H.-Y.Lee. *Evaluations of $Sb_{20}Se_{80-x}Ge_x$ (x=10, 15, 20, and 25) Glass Stability from Thermal, Structural and Optical Properties for IR Lens Application J. Korean Ceram. Soc*, **54** (2017)484-491.
22. I.P.Studenyak, M.Kranjčec**,** et all. *Compositional studies of optical parameters in $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ (x=0.3; 0.6; 0.9) thin films, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics,* **19** (2016) 371-376.
23. Y.Toyozawa, *Technical Report of the Institute for Solid State Physic*, Ser. A, **119** (1964).
24. I.H.Kanzaki, S.Sakuragi, K.Sakamoto. *Excitons in $AgBr_{1-\alpha}Cl_\alpha$ - transition of relaxed state between free and self-traffed exciton, Solid State Commun,* **9** (1971) 999-1002.
25. M.V.Kurik. *Urbach rule (Review), Phys. Status Solidi (a),* **8**(1971) 9-30.
26. H.Kong, J-B.Yeo, H-Y.Lee. *Evaluations of $Sb_{20}Se_{80-x}Ge_x$ (x=10, 15, 20, and 25) Glass Stability from Thermal, Structural and Optical Properties for IR Lens Application, J. Korean Ceramic Society*, **5** (2017) 484-491.

THE OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRON-PHONON INTERACTIONS OF As-Se, As-Se-S, As-Se-Te GLASSY SYSTEMS

R.I. ALEKBEROV

$As_{40}Se_{60}$, $As_{40}Se_{30}S_{30}$, $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ chalcogenide glasses have been studied by Raman spectroscopy, X-ray diffraction method and the amorphousness and determined main structure elements of matrix forming e and types of chemical bonds has been proven. Urbach absorption edge dependence on temperature and dependence on chemical composition has been explained by interaction of the electron-phonon depending on the chemical composition.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННО-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМАХ As-Se, As-Se-S, As-Se-Te

Р.И. АЛЕКБЕРОВ

Исследованы халькогенидные стекла $As_{40}Se_{60}$, $As_{40}Se_{30}S_{30}$, $As_{40}Se_{30}Te_{30}$, $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифракции, доказана аморфность образцов и определены основные элементы структуры, образующие матрицу, а также химических связей. Зависимость края поглощения Урбаха от температуры и от химического состава объясняется изменением электрон-фононного взаимодействия в зависимости от химического состава.

UOT 535.343.2

YARIMKEÇİRİCİ İFRATQƏFƏSLƏRDƏ MÜXTƏLİF SƏPİLMƏ MEXANİZMLƏRİ İLƏ İŞIĞIN ALTZONADAXİLİ UDULMASI

R.Z.İBAYEVA

Azərbaycan MEA-nın Fizika İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 131
raida_ibayeva@hotmail.com

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: Yarımkeçirici ifratqəfəslər, akustik və optik fononlar, altzonadaxili udulma

REFERAT
Ikinci tərtib həyəcanlaşma nəzəriyyəsi əsasında maqnit sahəsində yarımkeçirici ifratqəfəslərdə yükdaşıyıcılar akustik və optik fononlardan səpildikdə işığın altzonadaxili udulması tədqiq edilmişdir. Yükdaşıyıcıların baxılan səpilmə mexanizmləri üçün udulma əmsalı hesablanmışdır.

Optoelektronikanın son nəaliyyətləri nanoölçülü strukturların və periodik strukturlu yarımkeçirici ifratqəfəslərin optik xassələrini tədqiq etməyi aktual edir. Belə elektron sistemlər heterostrukturlar əsasında yaradılır və mikro və nanoelektronikada geniş istifadə olunur. Yarımkeçirici ifratqəfəslər elə strukturlardır ki, onlarda elektronlara kristal qəfəsin periodik potensialı ilə yanaşı, kristal qəfəsin periodundan dəfələrlə böyük perioda malik süni yaradılmış potensial da təsir edir. Süni yaradılmış potensial elektronun enerji spektrinə təsir edərək onu minizonalara parçalayır. Həcmi kristallardan fərqli olaraq yarımkeçirici ifratqəfəslərin parametrlərini onun yaranma prosesində idarə etmək olar. Bu isə onlar əsasında yaranmış cihazların üstünlüyüdür. Maqnit sahəsi onda yerləşən yarımkeçirici ifratqəfəsin enerji spektrini dəyişərək onu idarə etməyə imkan verir.

Uzun müddətdir ki, müxtəlif naanostrukturlarda elektron fonon qarşılıqlı təsir nəzərə almaqla zonadaxili udulma tədqiq edilir. Bu işdə maqnit sahəsində yarımkeçirici ifratqəfəslərdə elektron-fonon qarşılıqlı təsirı nəzərə almaqla zonadaxili optik keçid tədqiq olunmuşdur.

Məlumdur ki, birminizonalı yaxınlaşmada yarımkeçirici ifratqəfəslərdə enerji spektri aşağıdakı kimidir [1]

$$\varepsilon\left(\vec{P}\right)=\frac{P_x^2+P_y^2}{2m^*}+\Delta\left(1-\cos\left(P_z d_{SL}/\hbar\right)\right), \tag{1}$$

burada m^* - elektronun effektiv kütləsi, Δ - minizonanın yarımeni, d_{SL} - ifratqəfəsin enidir. Yarımkeçırici ifratqəfəs Oz oxy üzrə periodikdir, $\vec{P}_x, \vec{P}_y, \vec{P}_z$ uyğun olaraq X,Y,Z oxları üzrə elektronun kvaziimpulsunun komponentləridir. Maqnit sahəsini ifratqəfəs oxu , yəni Oz oxy istiqamətində yönəltsək, onda Landau kalibrəsinə görə vektor potensial belə seçilə bilər $(A=-Hy,0,0)$. Onda elektronun halını təsvir edən stasionar Şredinger tənliyi aşağıdakı kimi olar.

$$\frac{1}{2m^*}\left[\left(P_x+\frac{e}{c}Hy\right)^2+P_y^2+P_z^2\right]\Psi\left(r\right)+U\left(z\right)\Psi\left(r\right)=E\Psi\left(r\right), \tag{2}$$

burada e -elektronun yükü, $U(z)$- d_{SL} periodlu potensial çuxur olub maqnit sahəsi istiqamətində yönəlibdir. Kvant mexanikasından məlumdur ki, (2) tənliyinin həlli $\Psi(r)=\frac{1}{\sqrt{L_y}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}P_x x\right)\phi(y)\xi_{k_z}(z)$ şəklində axtarılır. $\Psi(r)$-in bu ifadəsini (2)-də nəzərə alsaq, aşağıdakı tənlik alınar

$$\frac{\hbar^2}{2m^*}\phi''(y)+\left(E-\Delta\left(1-\cos\left(\frac{p_z d}{\hbar}\right)\right)-\frac{m^*\omega_c^2}{2}(y-y_0)^2\right)\phi(y)=0\,, \tag{3}$$

burada $\omega_c=\frac{eH}{m^*c}$, $y_0=\frac{cP_x}{eH}$. (3) tənliyi həlli yaxşı məlum olan xətti harmonik ossilyatorun tənliyidir [2] və elektronun məxsusi enerjisi və məxsusi funksiyası aşağıdakı şəkildə ifadə olunur

$$E_n(k_z)=\hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)+\Delta\left(1-\cos\left(\frac{P_z d}{\hbar}\right)\right), \tag{4}$$

$$\phi_{nk_x}(y)=\left(\frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi}R}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{(y-y_0)^2}{2R^2}\right]H_n\left(\frac{y-y_0}{R}\right), \tag{5}$$

burada H_n - Ermit polinomu, $R=\sqrt{\hbar/m^*\omega_c}$ - maqnit uzunluğudur.

Beləliklə, uzununa maqnit sahəsinin ($H=H_z$) təsiri altında z oxu boyunca d_{SL} periodlu, $U(z)$ potensial çuxurlu ifratqəfəslərdə elektronun enerji spektri və dalğa funksiyası aşağıdakı kimi ifadə oluna bilir

$$E_n(k_z)=(n+1/2)\hbar\omega_c+\Delta(1-\cos k_z d_{SL})\,, \tag{6}$$

$$\Psi_{nk_xk_z}=\frac{1}{\sqrt{L_y}}\exp(ik_x x)\phi_{nk_x}(y)\xi_{k_z}(z)\,, \tag{7}$$

burada $P=\hbar k$ olduğu nəzərə alınmışdır. L_x, L_y və L_z ifratqəfəs nümunəsinin ölçüləridir və $\xi_{k_z}(z)$ - z istiqamətində Blox funksiyasını göstərir.

Maqnit sahəsi ifratqəfəsin səthinə perpendikulyar yönəldikdə Landau kvantlanması baş verir və enerji diskret səviyyələrə ayrılır. Eyni zamanda z istiqamətində elektronlar və deşiklərin hərəkətinin nəticəsi olan minizonalar kəsilməz olaraq qalırlar.

Maqnit sahəsində yüksək tezlikli sahə ilə qarşılıqlı təsiri təsvir edən H_R Hamiltonunu aşağıdakı formada yazımaq olar

$$H_R=\frac{e}{m^*}\sqrt{\frac{2\pi\hbar n_0}{\in(\omega)\omega}}\vec{\varepsilon}\left(p+\frac{e}{c}A\right)\,, \tag{8}$$

burada $\vec{\varepsilon}$ şüalanma sahəsinin polyarizasiya vektoru, $\in$ - dielektrik sabiti, ω və c işıq dalğasının tezliyi və sürətidir. H_R operatorunun matris elementlərini hesabladıqda yüksək tezlikli sahə bircins hesab olunur. H_R matris elementi kvadratının ifadəsini aşağədakı kimi olar

$$\left|\left\langle nk_x k_z \left| H_R \right| n'k'_x k'_z \right\rangle\right|^2 = \left(\frac{2\pi\hbar n_0}{\in(\omega)\omega}\right)\left(e\Delta d_{SL}\sin\left(k_z d_{SL}\right)/2\hbar\right)^2 \delta_{nn'}\delta_{k_x k'_x}\delta_{k_z k'_z} \ . \qquad (9)$$

Hesab etsək ki, elektron fonon və elekton foton qarşılıqlı təsiri çox kiçikdir və $\omega\tau \succ\succ 1$ (τ-elektronun orta yaşama müddətidir) olduğundan, həyəcanlaşma nəzəriyyəsindən istifadə edirik. İşığın baxılan polyarizasiyasında birinci tərtib həyacanlaşma nəzəriyyəsi ilə işığın udulması baş verdiyindən ikinci tırtib həyacanlaşma nəzəriyyəsindən istifadə edəcəyik.

Kvant mexaniki keçid ehtimalı ilə əlaqədar olaraq yükdaşıyıcıların fononlardan səpilməsi ilə eyni zamanda yükdaşıyıcılar ya foton udur ya da özündən foton buraxır, bu zaman sərbəst yükdaşıyıcılarla işığın udulma əmsalı belə hesablanır

$$\alpha = \frac{\in^{1/2}}{n_0 c}\sum_i W_i f_i \ , \qquad (10)$$

burada n_0 - şüalanma sahəsində fotonların sayı, f_i sərbəst yükdaşıyıcıların paylanma funksiyası, W_i - aşağıdakı ifadə ilə müəyyən olunan keçid ehtimalıdır

$$W_i = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{fq}\left[\left|\langle f|M_+|i\rangle\right|^2\delta\left(E_f - E_i - \hbar\omega - \hbar\omega_q\right) + \left|\langle f|M_-|i\rangle\right|^2\delta\left(E_f - E_i - \hbar\omega + \hbar\omega_q\right)\right], \qquad (11)$$

burada E_i və E_f - uyğun olaraq başlanğıc və son halda elektronların enerjisinin göstərir, $\hbar\omega_q$ - fononun enerjisidir və $\langle f|M_+|i\rangle$ - elektron, fonon və fotonlar arasındakı qarşılıqlı təsir üçün başlanğıc vəziyyətdən son vəziyyətə keçidin matris elementləridir. Bu matris elementləri aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər

$$\langle f|M_\pm|i\rangle = \sum_\alpha\left(\frac{\langle f|H_R|\alpha\rangle\langle\alpha|V_s|i\rangle}{E_i - E_\alpha \mp \hbar\omega_q} + \frac{\langle f|V_s|\alpha\rangle\langle\alpha|H_R|i\rangle}{E_i - E_\alpha - \hbar\omega}\right), \qquad (12)$$

burada *i,α,f* indeksləri elektronun başlanğıc, aralıq və son vəziyyətini göstərir. V_S - elektron-fonon qarşılıqlı təsir operatorudur.

Elektron-fonon qarşılıqlı təsirinin matrisa elementi aşağıdakı kimidir

$$\left\langle k'_y\ n'l|V_s|k_y nl\right\rangle = C'_j\delta_{k_x k'_x+q_x}\delta_{k_z,k'_z+q_z}J_{nn'}\left(q_x q_y\right), \qquad (13)$$

burada

$$J_{n',n}\left(q_x q_y\right) = \int_{-\infty}^{\infty} dx\exp\left(iq_y x\right)\Phi_{n'}\left(y - R^2k_x - R^2q_x\right)\Phi_n\left(y - R^2k_x\right), \qquad (14)$$

$$C_j'^2 = C_j^2 F_j(q),$$

V_S - elektronun fononla qarşılıqlı təsirinin enerji operatorudur. C_j - elektronlar və fononlar arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən funksiyadır.

Elektronlar akustik fononlarla qarşılıqlı təsirdə olduqda

$$C_{DP}^2 = \frac{E_{ac}^2 K_B T}{2\rho\upsilon_s^2\Omega_0}, \qquad F_{DP}(q) = 1,$$

burada E_{ac}-deformasiya potensialı sabiti, υ_s - yarımkeçirici səsin sürətidir.

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, C_j' verilmiş qarşılıqlı təsir potensialının q_z-dən asılılığını nəzərə almaya bilirik.

Elektronların polyar-optik fononlarla qarşılıqlı təsiri üçün

$$C_{POL}^2 = 2\pi e^2 \hbar\omega_0 \left\{\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right\}, \quad F_{POL} = \frac{N_0^{\pm}}{q^2},$$

$$N_0 = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{K_B T}\right) - 1\right]^{-1}, \qquad N_0^- = N_0,\ N_0^+ = N_0 + 1,$$

burada ε_∞ və ε_0 – yarımkeçiricinin uyğun olaraq yüksəktezlikli və statik dielektrik sabitidir. Fononun enerjisi $\hbar\omega_q = \hbar\omega_0 \approx$ const götürülüb,

$$N_0 = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{K_B T}\right) - 1\right]^{-1}, \qquad N_0^- = N_0,\ N_0^+ = N_0 + 1,$$

burada $N_0^-\left(N_0^+\right)$ fononun məhv olmasını (yaranmasını) ifadə edir.

Elektronların qeyri polyar-optik fononlarla qarşılıqlı təsiri üçün

$$C_{np}^2 = \frac{\hbar D^2}{2\rho\omega_0 V}, \qquad F_{np}(q) = N_0^{\pm},$$

burada D – qeyri-polyar optik deformasiya potensialı sabitidir.
(9) və (13) ifadələrini (12)-də nəzərə alsaq elektron, fonon və fotonlar arasındakı qarşılıqlı təsir üçün başlanğıc vəziyyətdən son vəziyyətə keçidin matris elementi üçün alarıq

$$\left\langle f\left|M_{\pm}\right|i\right\rangle = C_j'\left(\frac{2\pi\hbar n_0}{\in(\omega)\omega}\right)^{1/2}\left(e\Delta d_{SL}/2\hbar\right)\frac{\left(\sin k_z - \sin(k_z + q_z)\right)J_{nn'}\left(q_x q_y\right)}{\hbar\omega}. \qquad (15)$$

Yarımkeçirici ifratqəfəslərdə elektronların sayını N_e hesab etsək paylanma funksiyası aşağıdakı şərtdən hesablanır

$$\sum_{nk_xk_z} f_0\left(E_{nk_xk_z}\right) = N_e, \qquad (16)$$

$f_0\left(E_{nk_xk_z}\right)$-ə daxil olan normallaşdırıcı sabiti tapaq

$$\sum_{nk_xk_z} f_0\left(E_{nk_xk_z}\right) = \sum_{nk_xk_z} C\exp\left(-\frac{E_{nk_xk_z}}{k_B T}\right) = C\exp\left(-\frac{\Delta}{k_{\mathbf{B}} T}\right)\exp\left(-\frac{\hbar\omega_c}{2k_B T}\right)\frac{L_x L_z}{4\pi^2}\int\limits_{\frac{-m^*\omega_c Ly}{2\hbar}}^{\frac{m^*\omega_c Ly}{2\hbar}} dk_x$$

$$\sum_n \exp\left(-\frac{\hbar\omega_c n}{k_B T}\right)\int_{-\pi/d_{SL}}^{\pi/d_{SL}} \exp\left(\frac{\Delta\cos k_z d_{SL}}{k_B T}\right)dk_z = \frac{CL_x L_y L_z \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)m^* \omega_c}{4\pi^2 d_{SL}\hbar \sinh\left(\frac{\hbar\omega_c}{2k_B T}\right)} I_0\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) = N_e, \quad (17)$$

buradan

$$C = \frac{4\pi n_e d_{SL}\hbar \sinh\left(\frac{\hbar\omega_c}{2k_B T}\right)}{m^*\omega_c I_0\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)}, \quad (18)$$

burada $n_e=N_e/V$ –elektronun sıxlığını göstərir və $I_0(\Delta/k_BT)$ – modifikasiya olmuş Bessel funksiyasıdır, (5) ifadəsini alarkən

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)}{k_B T}\hbar\omega_c\right) = \frac{1}{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega_c}{2k_B T}\right)}$$

və

$$\int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\cos y\right)dy = I_0\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)$$

olduğu nəzərə alınmışdır.

Beləliklə, maqnit sahəsində cırlaşmamış yarımkeçirici ifratqəfəs üçün $f_0(E_n(k_z))$ elektronun paylanma funksiyasının ifadəsi belə ifadə olunur

$$f_0\left(E_n\left(k_z\right)\right) = \frac{4\pi\hbar n_e d_{SL}\sinh\left(\hbar\omega_c/k_B T\right)}{m^*\omega_c I_0\left(\Delta/k_B T\right)} e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_c}{k_B T}} e^{\frac{\Delta}{k_B T}\cos k_z d_{sl}}. \quad (19)$$

(11), (15) və (19) ifadələrini (10)-da nəzərə alsaq, maqnit sahəsində yarımkeçirici ifratqəfəslərdə elektron-fonon qarşılıqlı təsirı nəzərə almaqla zonadaxili optik udulma əmsalı üçün ifadələr alarıq.

1. А.П.Силин. *Полупроводниковые сверхрешетки, УФН,* **147** №3 **(**1985) 485-520.
2. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Квантовая механика, М. Наука,* (1974) 752.
3. H.Adamska, N.Spector. *Free-carrier absorption from electrons in confined systems, J.Appl. Phys.,* **59** (1986) 619-626.
4. S.S.Kubakaddi, B.G.Mulimani. *Free-carrier absorption in semiconducting quantum well wires, J.Phys.C State Phys.,* **18** (1985) 6647-6652.
5. G.BIbragimov. *Intersubband optical absorption in parabolic quantum wires under a tilted magnetic fields, Phys.stat.sol.(b),* **241** (2004) 1923-1927.
6. K.S.Bhargavi, Sukanya Patil, S.S.Kubakaddi. *Acoustic phonon assisted free-carrier optical absorption in an n-type monolayer MoS2 and other transition-metal dichalcogenides Journal of Applied Physics,* **118** (2015) 044308.
7. G.B.İbragimov, R.G.Abaszade, R.Z.İbayeva. *Theory of free-carrier absorption in cylindrical quantum wires International Journal of Latest Research in Science and Technology*, **3** (2014) 78-80.

INTRASUBBAND LIGHT ABSORPTION IN SEMICONDUCTOR SUPERLATTICES WITH DIFFERENT SCATTERING MECHANISMS

R.Z.IBAEVA

Within the framework of the second-order perturbation theory the intrasubband magnetoabsorption of light in semiconductor superlattices has been studied taking into account the scattering of charge carriers by acoustic and optical phonons. An analytical expression for the absorption coefficient for these scattering mechanisms has been calculated.

ВНУТРИПОДЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ РАССЕЯНИЯ

Р.З. ИБАЕВА

В рамках теории возмущения второго порядка изучено внутриподзонное магнетопоглощение света в полупроводниковых сверхрешетках с учетом рассеяния носителей заряда на акустических и оптических фононах. Вычислено аналитическое выражение коэффициента поглощения для указанных механизмов рассеяния.

UOT 548.736.3

$Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ MONOKRİSTALINDA IV→III POLİMORF ÇEVRİLMƏNİN KİNETİKASI

A.F.HƏZİYEVA

Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid prospekti, 131
aygun-kazimova-1981@mail.ru

Daxil olub: 12.06.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: Polimorfizm, modifikasiya, polimorf çevrilmə, enantiotrop.

REFERAT

Optik mikroskopiya üsulu ilə $Rb_{0.90}Cs_{0.10}NO_3$ monokristallarında IV→III polimorf çevrilmənin kinetikası tədqiq olunaraq III- modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperaturdan $\upsilon=(-0,437\Delta T+0,484\Delta T^2-0,0014\Delta T^3)\cdot 10^{-2}$sm/san funksional asılılığı müəyyən olunmuşdur. Alınan nəticələr əsasında IV→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanaraq E=84.8kC/mol alınmışdır.

Məlumdur ki, otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi ($T_{ər}$=587K) rubidium nitratda dörd polimorf modifikasiya mövcuddur. Otaq temperaturunda IV-modifikasiya kristalı P31 simmetriyalı romboedrik qəfəsə malik olub, qəfəs parametrləri a=10.48 Å, c=7.45Å [1]-dir. T>437K temperaturda romboedrik IV-modifikasiya $Fm\bar{3}m$ simmetriyalı, a=4.35Å parametrli kubik modifikasiyaya [2], T>492K temperaturda həmin kubik modifikasiya $Pm\bar{3}m$ simmetriyalı a=5.48Å, c=10.71Å parametrli romboedrik modifikasiyaya [3] və nəhayət T>546K temperaturda bu romboedrik modifikasiya da öz növbəsində $Fm\bar{3}m$ simmetriyalı və a=7.32Å parametrli kubik modifikasiyaya çevrilir [4]. Rubidium nitratda baş verən bu çevrilmələr enantiotropdur. Başqa sözlə desək, nümunə soyudularkən həmin ardıcıllıqla əks çevrilmələr baş verir.

Sezium nitratda isə otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi ($T_{ər}$=687K) iki polimorf modifikasiya mövcuddur. Otaq temperaturunda o, P3/m (II modifikasiya) simmetriyalı, a=10.87Å, b=7.76Å parametrli rombik psevdotriqonal qəfəsdə kristallaşır [5]. T>434K temperaturda bu qəfəs Pa3 simmetriyalı, a=8.98Å parametrli kub qəfəsə (I modifikasiya) çevrilir [6]. Bu maddədə də baş verən polimorf çevrilmə enantiotropdur.

[7,8]-də rubidium və sezium nitrat kristallarında polimorf çevrilmələr zamanı kristal böyümələrinin morfologiyası tədqiq olunmuş, təcrübələr nəticəsində həmin kristallarda yeni x-modifikaşıyanın mövcudluğu müəyyən edilmişdir. Eyni zamanda rubidium və sezium nitrat kristallarında polimorf çevrilmələrin mexanizminin ümumi qanunauyğunluqlara malik olduğu müəyyən olunmuşdur.

[9]-a görə kifayət qədər yüksək təzyiqlərdə rubidium nitratın yüksək temperaturlu II və I modifikasiyaları sıradan çıxır və yüksək temperatur modifikasiyası kimi kristalda III modifikasiya qalır. [10]-a görə isə sezium nitratın rubidium nitratdakı bərk məhlulunda sezium duzlarının ~25mol% konsentrasiyasında da I və II modifikasiyalar aradan çıxır.

Molekulyar-dinamik modelləşdirmə ilə rubidium və sezium nitrat kristallarında quruluş faza çevrilmələri tədqiq olunmuş [11], $RbNO_3$-$CsNO_3$ sisteminin faza diaqramı qurulmuş [12], habelə rubidium nitratda IV↔III↔II↔I polimorf çevrilmələri zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri araşdırılmışdır [13].

Təqdim olunan bu iş sezium nitratın rubidium nitratda bərk məhlullarında polimorf çevrilmələrin mexanizminin tədqiqinə həsr olunmuş tədqiqat işlərinin davamı olub [14-15], işdə $Rb_{0.90}Cs_{0.10}NO_3$ monokristallarında IV→III polimorf çevrilmənin kinetikasının tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Təcrübələr [16]-da verilən metodika üzrə aparılmış, IV→III çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalın böyümə sürəti temperaturdan asılı

olaraq böyüyən kristalın eyni (hkl) üzündə ölçülmüşdür. Təcrübələr zamanı ölçüləri 1x0.5x15mm olan nümunələrdən istifadə olunmuş (Şəkil 1), ölçmələr müxtəlif temperaturlarda kristalın seçilmiş müxtəlif hissələrində aparılmışdır. Kristal istilik izolyatoru vasitəsilə örtülərək ölçmələr zamanı temperatur sabit saxlanılmışdır. Nümunənin temperatur lehimi kristal səthinə toxunan termocüt vasitəsilə ölçülmüşdür. Temperatur ölçmələrinin xətası 100K-də ~0.5K olmuşdur.

Şəkil 1

$Rb_{1-x}Cs_xNO_3$(x=0,025 ;0,05; 0,1) bərk məhlul monokristalları.

Təcrübə zamanı okulyar toru vasitəsilə kristalda 1 mm uzunluqlu hissə ayrılaraq və temperatur $T_1=T_0+\Delta T_1$-ə qaldırılmışdır. Burada T_0 - III və IV modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu, ΔT_1 isə temperatur yubanmasıdır. $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ kristallar üçün III və IV modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturu $T_0=393\pm1$K-dir. Kristalda IV→III çevrilməsinə sürəti ölçüldükdən sonra temperaturu $T_2=T_0+\Delta T_2$-yə qaldırılmışdır, haradakı $\Delta T_2>\Delta T_1$-dir. Yenidən IV→III çevrilmənin sürəti ölçülmüş və bu qaydada proses davam etdirilmişdir. Beləliklə, ardıcıl olaraq kristalın eyni üzünün böyümə sürətini temperaturdan asılı olaraq ölçülmüşdür. Dörd kristalda aparılmış ölçmələrin nəticələri ən kiçik kvadratlar metodu ilə işlənərək IV→III polimorf çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperaturdan

$\upsilon_{IV\to III}=(-0,437\Delta T+0,484\Delta T^2-0,0014\Delta T^3)\cdot10^{-2}$sm/san

funksional asılılığı müəyyən edilmişdir. Burada, irəlidə qeyd etdiyimiz kimi $\Delta T=T_{çev}-T_0$-dir. $T_{çev}$ - polimorf çevrilmə temperaturu, T_0- tarazlıq temperaturudur.

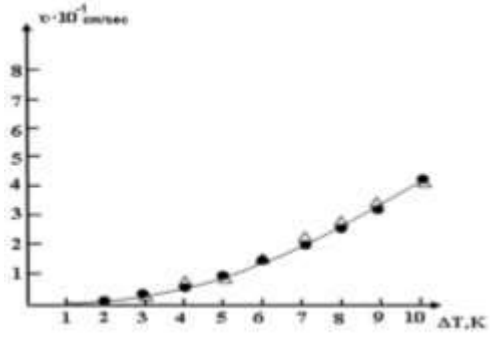
Təcrübi nəticələr Cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

$Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ kristallarında IV→III çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperatur asılılığı üçün alınan təcrübi nəticələr.

ΔT, K	$\frac{1}{T_0\Delta T}\cdot10^{-4}K^{-2}$	$\overline{\upsilon}_{təc}$x10^{-2} sm/san	$\overline{\upsilon}_{emp}$ x10^{-2} sm/san	lnυ
3	8.48	3.23	3.007	-3.5
4	6.36	5.28	5.9	-2.82
5	5.08	9.37	8.77	-2.43
6	4.24	14.68	14.49	-1.93
7	3.63	20.81	20.17	-1.60
8	3.18	24.97	26.76	-1.31
9	2.82	33.89	34.25	-1.07
10	2.54	43.46	42.63	-0.85

Şəkil 2-də isə III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperatur asılılığı üçün təcrübədən və empirik düsturdan alınan nəticələrin qrafiki verilmişdir.



Şəkil 2

$Rb_{0.90}Cs_{0.10}NO_3$ kristallarında IV→III polimorf çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperaturdan asılılığı:●-təcrübi nəticələr, Δ-empirik düsturdan alınan nəticələr.

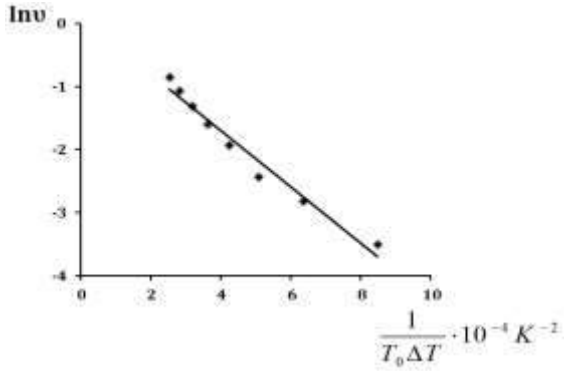
Qrafikdən görünür empirik düsturdan və təcrübədən alınan nəticələr bir-biri ilə kifayət qədər yaxşı uzlaşır.

Cədvəl 1-dən görünür ki, ΔT artdıqca $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ kristallarında IV→III polimorf çevrilmənin sürəti də böyüyür. Eyni zamanda tədqiq olunan bərk məhlulda bu sürət təmiz rubidium nitratdakından böyükdür. Belə ki, $RbNO_3$-də ΔT=8K-də $\upsilon=5.215\frac{sm}{san}$ olduğu halda [8]

$Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$-də bu sürət $\upsilon = 24.97\frac{sm}{san}$, yəni ~5 dəfə böyük olmuşdur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, $RbNO_3$-də Rb^{1+} ionlarının Cs^{1+} ionları ilə qismən əvəz olunması IV→III çevrilməsinin sürətinin artmasına səbəb olur.

Şəkil 3-də lnυ-nin $\frac{1}{T_0\Delta T}$-dən asılılığı verilmişdir. Qrafikdən göründüyü kimi bu asılılıq xəttidir. Yəni təcrübi nəticələr demək olar ki, bir düz xətt üzərindədir. Qrafikdən k_3=6620 dər^2 və k_2=10205 dər təyin edilərək $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ kristallarında IV→III polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmış və $E = 84.8\frac{kC}{mol}$ alınmışdır.

Beləliklə, aldığımız nəticəyə əsasən *$RbNO_3$* kristallarında *Rb^+* ionlarının *Cs^+* ionları ilə qismən əvəz edilməsindən alınan *$Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$* kristallarında IV→III polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisi kiçilir. Qeyd edək ki, rubidium nitratda IV→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi $E = 99.2\frac{kC}{mol}$-dur, bu onu göstərir ki, rubidium nitratda qismən izomorf əvəzedilmə polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisinin kiçilməsinə səbəb olur.



Şəkil 3
$Rb_{0.90}Cs_{0.10}NO_3$ kristallarında IV→III çevrilməsi üçün $\ln(\upsilon)\sim f(1/T_0\Delta T)$ asılılığı.

1. R.N.Brown, A.C.McLaren. *The thermal transformations in solid thallium nitrate rubidium nitrate, Acta Cryst.,* **15** (1962) 977-979.
2. R.N.Brown, A.C.McLaren. *On the mechanism of the thermal transformation in solid rubidium and ammonium nitrate, Proc. Roy. Soc. A,* **266** (1962) 329-343.
3. U.Korhonen.*The crystal structure of cubic $RbNO_3$ Ann. Acad. Sci. Fennical A,* **1** (1951) 37-52.
4. L.Pauling, J.Sherman. *Note on the crystal structure of rubidium nitrate, Z.Krist.,* **84** (1953) 213-217.
5. G.Finbak, O.Hassel. *Kristallechimie der nitrate cinwertiger kation. III. Die nitrates, Zs. Phys. Chem.,* B**37** (1937) 75-80.
6. U.Korhonen. *Die kristall structur des caisium nitrate pberhalb 161^{0}C, Ann.Acad.Sci. Fennicae., Ser. A,* **150** (1953) 1-16.
7. Ч.М.Алекперов, В.И.Насиров, Ф.Г.Магеррамова, Ю.Г.Асадов. *Скорость роста кристаллов при полиморфных превращениях IV ↔III↔II в $RbNO_3$ и NH_4NO_3, Изв. АН Азерб.,* **5** (1989) 178-82.
8. Ч.М.Алекперов, В.И.Насиров, Ф.Г.Магеррамова, Ю.Г.Асадов. *Морфология и кинетика роста кристаллов при полиморфных превращениях в монокристаллах $RbNO_3$ и $CsNO_3$, Препринт, ИФАН Азерб.,* **4** (1996) 38.
9. B.Cleaver, O.F.Williams. *Transition rates of $RbNO_3$ high-pressure polymorphs, J. Phys. Chem. Soc.,* **29** (1968) 877-878.
10. E.S.Schlemper, W.C.Hamilton. *Phase formation in the system $RbNO_3$-$CsNO_3$, J. Phys. Chem. Sol.,* **45** (1966) 4498-4502.
11. J.Liu, C.Duan, M.Ossovski, W.Mei, R.W.Smith, J.R.Hardy. *Molecular dynamics stimulation of phase transition in $RbNO_3$ and $CsNO_3$, J. Sol. State. Chem.,* **160** (2001) 222-229.
12. E.A.Secco, R.A.Secco. *Heats of solution/substitution in $TlNO_3$ and $CsNO_3$ crystals and in $RbNO_3$ and $CsNO_3$ crystals from heats of transition: the complete phase diagrams of $TlNO_3$-$CsNO_3$ and $RbNO_3$–$CsNO_3$ systems, J. Phys and Chem. of Solids,* **63** (2002) 433-440.
13. M.Shamsuzzona, B.W.Lucas. *Polymorphs of rubidium nitrate and their crystallographic relationships, Canad. J. Chem.,* **66** (1988) 819-823.
14. А.Ф.Хазиева, Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров. *Полиморфные превращения в монокристаллах $Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO_3$, AMEA Məruzələr,* **65** (2009) 66-70.
15. А.Ф.Хазиева, В.И.Насиров, Ю.Г.Асадов. Полиморфные IV↔III↔II↔I превращения в

$Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO_3$, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXIX** №5 (2009) 157-161.

16. Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров. *Исследование кинетики полиморфного превращения в монокристаллах нитрата калия, Кристаллография*, **5** (1972) 991-995.
17. M.Folmer. *Kinetic der phasen, Drezden and Leipzig,* **3** (1939) 38-56 .

KINETICS OF THE POLYMORPHIC IV→III TRANSITION IN $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ SINGLE CRYSTALS

A.F.HAZIEVA

The growth rate of the III-modification optical microcopy has been measured as a function of the temperature during the IV→III transition in $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ single crystals. The growth rate of the II-modification during the IV→III transition has been described by the empirical equation: $\upsilon_{IV\rightarrow III}=(-0{,}437\Delta T+0{,}484\Delta T^2-0{,}0014\Delta T^3)\cdot 10^{-2}$cm/cek. Calculated activation energy for the IV→III transition, has been equal $E = 84.8\frac{kJ}{mol}$.

КИНЕТИКА IV→III ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$

А.Ф.ХАЗИЕВА

Методом оптической микроскопии измерена скорость роста кристаллов III-модификации от температуры при превращении IV→III в монокристаллах $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$. Показано, что скорость роста III-модификации в зависимости от температуры при превращении IV→III описывается эмпирической формулой $\upsilon_{IV\rightarrow III}=(-0{,}437\Delta T+0{,}484\Delta T^2-0{,}0014\Delta T^3)\cdot 10^{-2}$см/сек. Вычислена энергия активации IV→III превращения равная $E = 84.8\frac{кДж}{мол}$.

PACS: 76.30.,78.55.,78.60

Eu NADİR TORPAQ ELEMENTİ İLƏ AKTİVLƏŞDİRİLMİŞ $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$ BƏRK MƏHLULLARININ FOTOLÜMİNESSENSİYASININ TEMPERATURDAN ASILILIĞI

E.Q.ƏSƏDOV

Azərbaycan MEA Fizika institutu
AZ-1143, Bakı, H.Cavid pr., 131
elsenesedov@gmail.com

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

REFERAT

$Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlullarının 10÷300K temperatur intervalında fotolüminessensiya spektrlərinə baxılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, geniş zolaqlı FL spektrləri Eu^{2+} ionlarının $4f^65d - 4f^7(^8S_{7/2})$ keçidləri nəticəsində yaranır. x=0, 0.1, ..., 0.9, 1 intervalında dəyişdikdə FL spektrləri qısa dalğa tərəfə 44 nm sürüşür bu da spektrin yaşıl-sarı oblastında bərk məhlulların intensiv fotolüminessensiya malik olduğunu nümayiş etdirir. x=0.1 olan hal üçün bərk məhlulunun sıfırıncı fonon xəttinin enerjisi (E_0), qırmızı sürüşmə (D) və stoks sürüşməsinin (ΔS) qiymətləri həyəcanlanma və fotolüminessensiya spektrləri əsasında müəyyən edilmişdir.

Acar sözlər: fotolüminessensiya, bərk məhlul, qırmızı sürüşmə, stoks sürüşməsi

GİRİŞ

$A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ şəklində olan, nadir torpaq elementləri ilə aşqarlanmış üçqat birləşmələri uzun illərdir ki, öyrənilərək müəyyən olunmuşdur ki, işıqlandırmada, sahə emissiya ekranlarında (FED) [1] , bərk cisim işıqlandırması üçün işıq diodlarında dalğa uzunluğu çeviricilərində [2] və elektrolüminessensiyada cəlbedici xüsusiyyətlərə malikdirlər [3, 4].

Eu^{2+} ionları ilə aktivləşdirilmiş $BaGa_2S_4$ və $CaGa_2S_4$ birləşmələri uyğun olaraq spektrin mavi-yaşıl (500nm) oblastında və sarı (555nm) oblastında intensiv şüalanmaya malikdirlər. Bu birləşmələrdə FL piklərinin yaranması isə Eu^{2+} ionlarının $4f^65d \rightarrow 4f^7$ elektron keçidləri ilə bağlıdır [5]. FL spektrlərinin forması və intensivliyi temperaturun təsirlərinə qarşı yüksək stabilliyə malikdir. Həmçinin, həyəcanlandırıcı mənbənin güc sıxlığının ($10^4 Vt/sm^2$) yüksək qiymətlərində belə birləşmələrin FL spektrlərinin forması və maksimumlarının yerləşmə vəziyyətləri, eləcə də FL intensivliyinin xəttiliyi yüksək stabillik nümayiş etdirir [6].

Son illərdə MGa_2S_4 - $M'Ga_2S_4$ (M, M'=Ba, Sr, Ca - QTE) qarışıq sistemlərinin optik xassələrinin tədqiq olunması dünya alimlərinin daha çox marağındadır. Bu tip sistemləri maraqlı edən ən vacib cəhət əsas matrisdə kation konsentrasiyalarının əvəzlənməsi ilə görünən oblastın geniş intervalında şüalanma spektrində sürüşmələrin əldə olunmasıdır [7, 8].

Bu işdə biz Ga atomlarının qismən Al atomları ilə əvəz edilməsi ilə Eu nadir torpaq elementi ilə aşqarlanmış $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$ bərk məhlulunun 10÷300K temperatur intervalında lüminessensiya xassələrini tədqiq etmişik.

EKSPERİMENT

$Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$:Eu bərk məhlulu CaS, Al_2S_3 və Ga_2S_3 ikiqat birləşmələrindən yüksək temperaturda bərk cisim reaksiyası ilə sintez olunmuşdur. Əvvəlcə ikiqat birləşmələrin alınması həyata keçirilmişdir. İlk mərhələdə CaS binar birləşməsi alınmışdır. Bu birləşmə kvars ampulada Ar təsirsiz qazının atmosferində narın dispers kalsium karbonat ($CaCO_3$) tozunun hidrogen sulfid (H_2S) buxarı ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində 900°C temperaturda 20 saatlıq proses nəticəsində alınmışdır. Ga_2S_3 və Al_2S_3 birləşmələri isə kvars ampulada

xüsusi təmizliyə malik Ga, Al və S elementlərindən sintez edilmişdir. Ga_2S_3 birləşməsi 1150°C temperaturda Al_2S_3 birləşməsi isə 1200°C temperaturda havası sorulmuş kvars ampulada bərk cisim reaksiyası ilə 2 saatlıq proses nəticəsində alınmışdır. İkinci mərhələdə isə lüminoforun tərkib komponentləri olan CaS, Al_2S_3 və Ga_2S_3 ikiqat birləşmələri narın toz halına salınır və birləşmələr stexiometrik nisbətlərdə diqqətlə qarışdırılaraq bircins hala gətirilir, alınmış bircins qarışıq kvars ampulaya doldurulur. Ampula vakuum sisteminə qoşularaq havası 10^{-4}mm civə sütununa qədər sorulur. Kvars ampulaya yerləşdirilmiş komponentlər yüksək temperaturda (1050÷1100°C) sintez olunmuşdur. 1 saat müdətində yüksək temperaturda sintez prosesindən sonra 24 saat ərzində 800°C temperaturda tablama prosesindən keçirilmişdir.

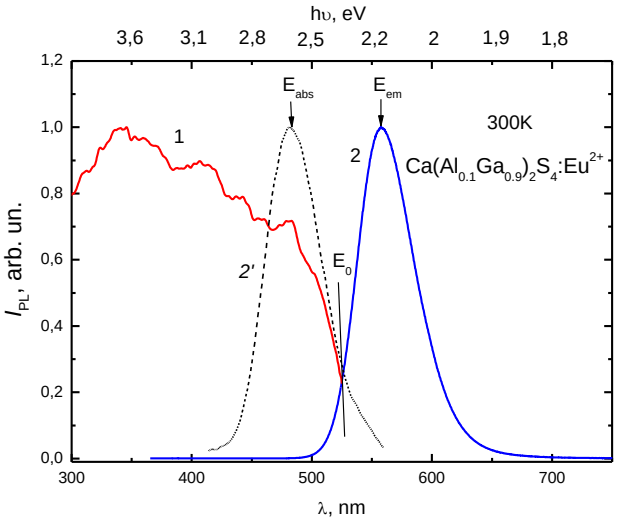
Sintez olunmuş nümunələrin rentgen-faza analizlərinin nəticələrindən müəyyən olunmuşdur ki, $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$ bərk məhlullarında Al^{3+} ionlarının konsentrasiyasının artması ilə faza keçidi baş vermir bütün bərk məhlulların difraksiya spektrləri ortorombik sinqoniyalı, Fddd fəza qruplu kristal quruluşa uyğun gəlir.

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ

Şəkil 1-də otaq temperaturunda ksenon lampadan istifadə olunmaqla $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlullarının həyəcanlanma və fotolüminessensiya (FL) spektrləri çəkilmişdir. Həyəcanlanma spektri Eu^{2+} ionlarının $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ elektron keçidləri ilə əlaqədardır və dalğa uzunluğunun 310nm-dən 520nm-ə qədər oblastını əhatə edən geniş zolaqdan ibarətdir (Şəkil 1, 1 əyrisi).

$Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlulunun FL spektri Eu^{2+} ionlarının 5d→4f elektron keçidi ilə əlaqədardır və işığın görünən oblastında geniş intervalda baş verir (480÷650nm). Şəkildən də göründüyü kimi FL spektrin maksimumu 558nm-ə uyğun gəlir və işığın dalğa uzunluğunun sarı oblastında intensiv şüalanmaya malikdir (Şəkil 1, 2 əyrisi).

Eu^{2+} sərbəst ionları üçün 4f və 5d səviyyələri arasındakı enerji fərqi $E_{sər}$=4.19eV təyin edilmişdir [5]. $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlullarında qırmızı sürüşmə (D) və Stoks sürüşməsinin (ΔS) qiymətləri həyəcanlanma və fotolüminessensiya spektrləri əsasında güzgü əksi qaydası tətbiq olunaraq müəyyən edilmişdir. x=0.1 olan hal üçün bu mənzərə Şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1

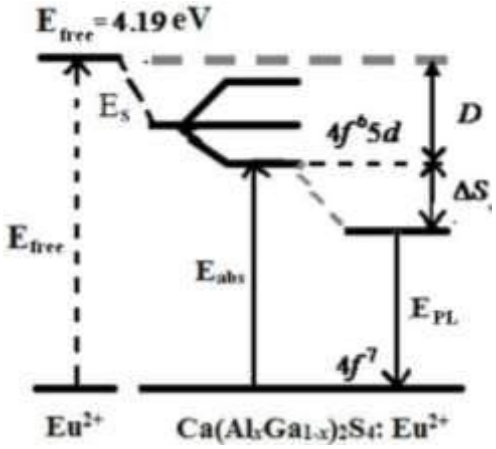
300K temperaturda $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlulunun həyəcanlanma (*1*), fotolüminessensiya (*2*) və fotolüminessensiyanın güzgü əksi spektri (*2'*).

Həyəcanlanma və şüalanma spektrlərinin kəsişməsinə görə sıfırıncı fonon xəttinin enerjisi təyin edilmiş və x-in 0.1 qiyməti üçün E_0=2.382eV müəyyən olunmuşdur. 4f → 5d udulma (E_{ud}) və 5d → 4f şüalanma (E_{FL}) keçidlərinin enerjiləri asılılıqlara uyğun olaraq təyin edilmişdir [9]. Udulma və şüalanma enerjilərindən istifadə edərək qırmızı sürüşməni aşağıdakı düsturlarla təyin edə bilərik [10].

$$E_{FL}=E_{sər}-D-\Delta S \text{ və } E_{ud}=E_{sər}-D, \qquad (1)$$

harada ki, $E_{sər}$ - Eu^{2+} sərbəst ionları üçün 4f və 5d səviyyələrinin enerji fərqi, D - qırmızı sürüşmə, ΔS - Stoks sürüşməsidir. Şəkil 1-dən və (1) düsturundan alınır ki, $Ca(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlulu üçün E_{FL}=2.22 eV, D=1.626eV, ΔS=0.344eV olduqda, udulma enerjisi təxminən 2.564eV qiymətinə malik olur.

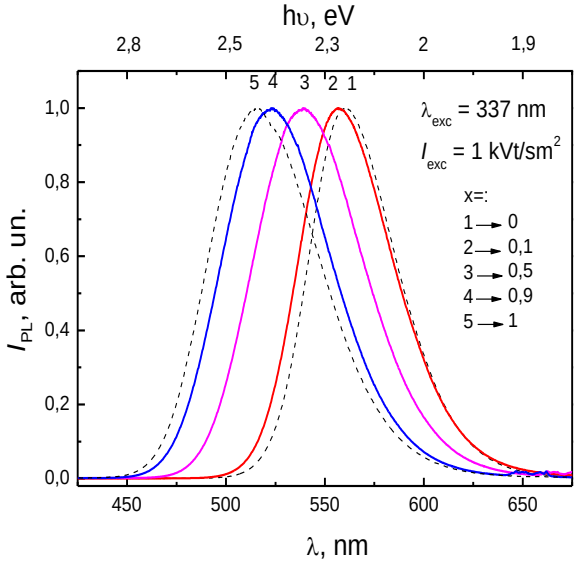
Tətbiq olunan qayda əsasında müəyyən edilmiş parametrlərə uyğun olaraq Eu^{2+} ionunun $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$ matrisində energetik vəziyyəti təsvir olunmuşdur (Şəkil 2).



Şəkil 2
$Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlullarının kristal sahəsində Eu^{2+} ionunun sxematik təsviri.

Aktivator ionu kristal qəfəsə daxil edildikdə, fotoluminessensiya xassələrinə iki əsas effekt təsir edir: Ağırlıq mərkəzinin (sentroid (E_s)) sürüşməsi və Kristal sahənin (E_k) hesabına parçalanma Bu effektlərin hər ikisi 5d və 4f səviyyələri arasında enerji fərqinə təsir edir və bir qrup bərk məhlullarda FL spektrləri uzun dalğa tərəfə yəni kiçik enerjilərə tərəf bir qrup bərk məhlullarda isə qısa dalğa tərəf yəni böyük enerjilərə tərəf sürüşür. Nəticədə spektrlər qırmızı və mavi sürüşmə kimi təyin edilir. Qırmızı sürüşmə baş verən bərk məhlullarda 5d və 4f səviyyələri arasında enerji fərqi kiçilir. Mavi sürüşmə baş verən bərk məhlulların 5d və 4f səviyyələri arasında enerji fərqi isə böyüyür.

$Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ (x=0, 0.1, ..., 0.9, 1) bərk məhlulları üçün otaq temperaturunda çəkilmiş FL spektrlərinə baxılmışdır. x=0, 0.1, 0.5, 0.9 və 1 qiymətləri üçün fotolüminessensiya spektrlərinin maksimumlarının dalğa uzunluqları uyğun olaraq λ_{FL}=560, 558, 538, 522 və 516nm-dir (Şəkil 3). Spektrlərin 44nm qısa dalğalara tərəf sürüşdüyünü aydın görürük, bu da $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlullarının spektrin yaşıl-sarı oblastında intensiv fotolüminessensiya malik olduğunu nümayiş etdirir. Şüalanma piklərinin mavi sürüşməsi sentroid sürüşməsi hesabınadır [8]. $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlullarında Al və Ga ionları kationlardır və anion aşqarları ilə polyarizasiya olunurlar. Güclü polyarizasiya evropiumun 5d elektronları və anionlar arasında qarışılıqlı təsirin yaranmasına gətirir. Ga-un eyni valentliyə malik Al ilə əvəz olunması əks kationların elektromənfilik effektinin artmasına və anion aşqarlarına birləşməsinə gətirir. Buna görədə nəticədə anion və Eu^{2+} ionları arasında polyarizasiya kovolentlik azalır. Bu isə sentroid sürüşməsinin kiçilməsinə səbəb olur. Sentroid sürüşməsinin kiçilməsi şüalanma spektrində mavi sürüşmə ilə özünü göstərir.

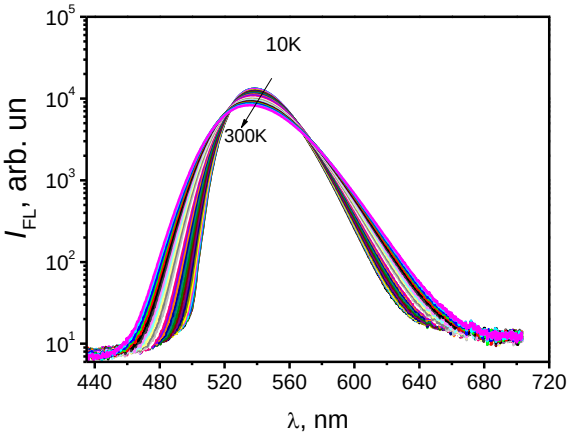


Şəkil 3
Otaq temperaturunda $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlullarının FL (*1*-*5*) spektrləri. x-in qiymətlərinə uyğun dalğa uzunluqları: 0 - 560nm, 0.1 - 558nm, 0.5 - 538nm, 0.9 - 526nm və 1 - 51nm.

7%Eu^{2+} ionları ilə aktivləşdirilmiş $Ca(Al_{0.5}Ga_{0.5})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlulunun FL intensivliyinin 10÷300K temperatur intervalında necə dəyişdiyinə baxılmışdır (Şəkil 4). Həyəcanlandırıcı mənbə kimi 337nm dalğa uzunluqlu impuls şüalanmasına malik N_2 lazerindən istifadə edilmişdir. Şəkildən də göründüyü kimi maksimumların vəziyyəti temperaturun dəyişməsi ilə sabit qalır. FL intensivliyi isə temperaturun yuxarı qalxması ilə azalır. temperaturun artması ilə FL intensivliyinin azalması elədə böyük deyil. Belə ki, 10÷300K temperatur intervalında bu azalma 35%-dən aşağıdır. Bu isə tədqiq olunan bərk məhlulun lüminofor kimi üstünlyünü göstərir.

10K temperaturda buraxılan spektrlərin maksimumları $Ca(Al_{0.5}Ga_{0.5})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlulları üçün 538nm dalğa uzunluquna uyğundur. Qeyd edək ki, temperaturun qiyməti 10K-dən 300K-ə

qədər artdıqca, *x*-ın bütün qiymətlərində FL spektrləri monoton olaraq 28nm genişlənir.



Şəkil 4
Temperaturun 10÷300K intervalında $Ca(Al_{0.5}Ga_{0.5})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlulunun fotolüminessensiya spektrləri. Həyəcanlandırıcı mənbənin dalğa uzunluğu $\lambda_{həy}$=337nm (N_2-lazeri).

Bu genişlənmənin səbəbi temperaturun artması ilə həyəcanlanmış haldan əsas hala enerji keçidlərinin sayının artmasıdır.

NƏTİCƏ

$Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlulların FL spektrlərində 480-650nm dalğa uzunluğunda müşahidə edilən geniş zolaqlı spektrlər Eu^{2+} ionlarının $4f^65d \rightarrow 4f^7$ mərkəz daxili keçidləri ilə bağlıdır və FL spektrlərinin maksimumları *x*-in dəyişməsilə 560nm-dən 516nm-ə qədər sürüşür. Müəyyən olunmuşdur ki, $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ bərk məhlullarında Al^{3+} ionlarının miqdarının artması sentroid sürüşməsini azaldır və nəticədə $5d \rightarrow 4f$ enerji keçidlərinin böyüməsi və FL spektrinin qısa dalğa tərəfə sürüşməsi baş verir. Temperaturun 10÷300K intervalında FL-nın inteqral intensivliyi yüksək stabillik göstərir və temperatur artıqca intensivliyin azalması *x*-in bütün qiymətləri üçün 35%-dən aşağı olur.

1. S.Yang, C.Stoffers, F.Zhang, et al. *Green phosphor for low-voltage cathodoluminescent applications: $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$, Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 158-160.
2. G.Bizarri, B.Moine. *On $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ phosphor degradation mechanism by vacuum-ultraviolet excitation, J. of Apply. Phys.*, **98** (2005) 113528.
3. P.Benalloul, C.Barthou, J.Benoit. *$SrGa_2S_4:RE$ phosphors for full colour electroluminescent displays, J. Alloys Compds.*, **277** (1998) 709-715.
4. P.F.Smet, D.Poelman, R.L.Van Meirhaeghe. *Blue electroluminescence from multilayered $BaS:Eu/Al_2S_3$ thin films, J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 184-190.
5. M.Nazarov, D.Y.Noh, H.Kim. *Structural and luminescent properties of calcium, strontium and barium thiogallates, Mat. Chem. and Phys.*, **107**(2008) 456-464.
6. V.Z.Zubelevich, E.V.Lutsenko, A.V.Danilchik et al. *Effect of excitation level on the photoluminescence of barium thiogallate activated with europium and cerium ions, J. of Appl. Spec.*, **78** (2011) 234-239.
7. Ki-Young Ko, Young-Duk Huh, Young Rag Do. *Cathodoluminescence and longevity properties of potential $Sr_{1-x}M_xGa_2S_4:Eu$ (M=Ba or Ca) green phosphors for field emission displays , Bull. - Korean Chem. Soc.*, **29** (2008) 822-826.
8. R.Yu, J.Wang, M.Zhang et al. *Luminescence properties of $Ca_{1-x}Sr_x(Ga_{1-y}Al_y)_2S_4:Eu^{2+}$ and their potential application for white LEDs, J. of the Electrochem. Soc.*, **155** (2008) J290-J292.
9. P.Dorenbos. *Energy of the first $4f^7$-$4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds, Journal of Luminescence*, **104** (2003) 239-260.
10. Б.Г.Тагиев, О.Б.Тагиев, Е.Г.Асадов. *Фотолюминесценция соединений $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$, Оптика и спектроскопия*, **122** (2017)780-786.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE PHOTOLUM INESCENCE OF $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$ SOLID SOLUTIONS ACTIVATED WITH Eu RARE-EARTH ELEMENT

E.G.ASADOV

The photoluminescence (PL) properties of $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$ solid solutions have been studied at the temperature range of 10÷300K. It was determined that, the wide band PL spectrum are formed due to the $4f^65d - 4f^7(^8S_{7/2})$ transitions of Eu^{2+}

ion. Synthesized solid solutions (x=0, 0.1, ..., 0.9, 1) have been demonstrated intense photoluminescence in the green-yellow range of spectrum and the position of maximums have been shifted 44nm to short wavelength by increasing x. The values of zero phonon energy (E_0), redshift (D) and stokes shift (ΔS) are determined in the base of excitation and photoluminescence spectra for x=0.1.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ Eu

Э.Г.АСАДОВ

В области температур 10÷300K рассмотрены спектры фотолюминесценции (ФЛ) твердых растворов $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$. Показано, что широкополосные спектры ФЛ обусловлены $4f^65d\text{-}4f^7(^8S_{7/2})$ переходами ионов Eu^{2+}. При изменении x в интервале x=0, 0.1, ..., 0.9, 1 спектры ФЛ смещаются в сторону коротких длин волн на 44нм, что указывает на наличие интенсивной ФЛ исследуемых твердых растворов в желто-зеленый области. Значения энергии нулевой фононной линии красного и стоксового смещений для случая x=0.1 были определены на основании спектров возбуждения и ФЛ.

PACS: 61.20. - p; 77.22. - d; 77.22.Gm

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ БЕНЗОЛ-БРОМБЕНЗОЛ

Ч.О.КАДЖАР, С.Т.АЗИЗОВ

Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 131.
samir_azizov@mail.ru

Получена: 05.07.2019
Принята к печати: 01.09.2019

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические свойства растворов бензол-бромбензол.

РЕФЕРАТ

Приведены результаты исследования диэлектрической проницаемости при частоте 3Мгц по резонансному методу для системы бензол-бромбензол. Измерения проводились в интервале температур от 20 до -100°С, который охватывает жидкую фазу, фазу между линиями ликвидуса и солидуса и твердую фазу. Определена температурная зависимость времени диэлектрической релаксации молекул в жидком состоянии. Вычислены термодинамические величины, характеризующие процесс диэлектрической релаксации.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование диэлектрических свойств способно существенно дополнить результаты физико-химического анализа и позволяет выявить такие особенности молекулярного теплового движения, которые нельзя обнаружить с помощью обычной методики. Так, на основании измерения температурно-концентрационной зависимости равновесной диэлектрической проницаемости ε_o системы бензол-бромбензол удалось построить более полную диаграмму состояния, чем по данным термического анализа [1]. Правильность этой диаграммы в дальнейшем была подтверждена данными метода ЯМР [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В интервале температур от 20 до -100°С была измерена диэлектрическая проницаемость системы бензол-бромбензол при частоте 3Мгц и содержании бромбензола в мольных долях 0,086; 0.175; 0,267; 0,361; 0.459 и 0,64. Кроме того, в тех же температурных пределах была измерена диэлектрическая проницаемость ε' и показатель поглощения ε'' на волнах длиной 4.0 и 2,14см при содержании бромбензола в мольных долях 0,175; 0,267; 0,361 и 0,64.

Измерения при частоте 3Мгц проводились по резонансному методу [2]. Погрешность значений ε_0 не превышает 1%. Значения ε' и ε″ измерены в области микроволн по методу Поли [3] в жидкой фазе и по методу короткозамкнутой линии [4] при более низких температурах. Погрешность ε' составляет 1÷2%, ε'' - не более 3÷5%. Все измерения проводились при непрерывном охлаждении со скоростью 0,1град/мин. Физические константы очищенных соединений хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе [5].

На Рис. 1 показаны кривые температурной зависимости равновесной диэлектрической проницаемости ε_o шести растворов системы бензол-бромбензол. На всех кривых четко выявляются скачкообразные изменения ε_0. Зависимость температур, соответствующих этим изменениям, от концентрации в пределах точности опыта совпадает с диаграммой состояния (Рис. 2), определенной с помощью термического анализа [6]. В точках начала кристаллизации равновесная диэлектрическая проницаемость ε_0 возрастает скачком, величина которого увеличивается с уменьшением концен-

трации полярного компонента. На кривой 6 (Рис. 1), которая соответствует эвтектической концентрации, этот скачок отсутствует.

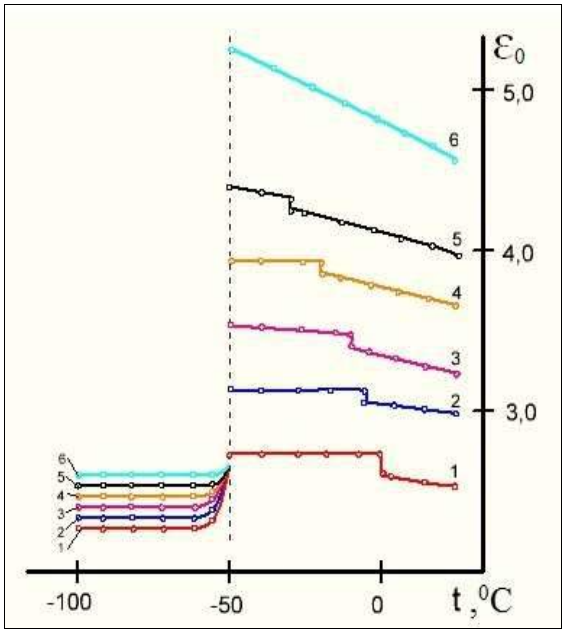


Рис.1

Температурная зависимость равновесной диэлектрической проницаемости ε_0 растворов бензол-бромбензол при содержании бромбензола в мольных долях: 1 - 0,086; 2 - 0,175; 3 - 0,267; 4 - 0,361; 5 - 0.459: 6 - 0,640.

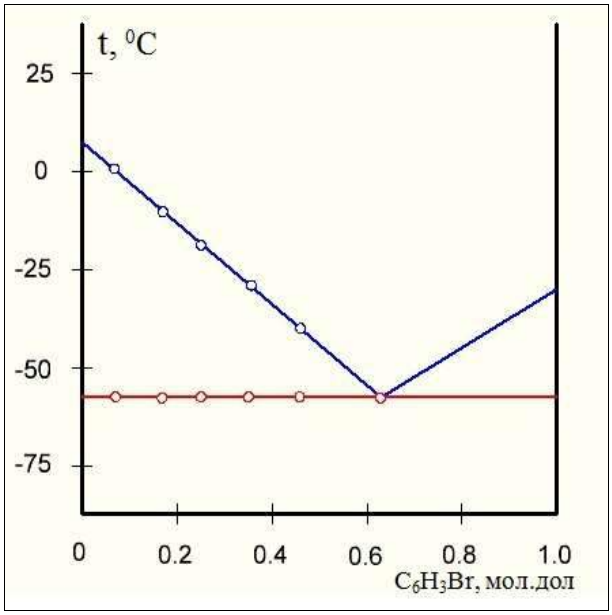


Рис.2

Диаграмма состояния системы бензол-бромбензол.

Эвтектика - это нонвариантная точка в системе из n компонентов, в которой находятся в равновесии несколько твердых фаз и жидкая фаза. Эвтектическая композиция представляет собой жидкий раствор, кристаллизующийся при наиболее низкой температуре для сплавов данной системы. Соответственно, температура плавления сплава эвтектического состава также самая низкая по сравнению со сплавами другого состава для данной системы компонентов [7].

Судя по диаграмме состояния, скачок равновесной диэлектрической проницаемости ε_o обусловлен переходом бензола в твердую фазу, где диэлектрическая проницаемость бензола больше значения, соответствующего жидкой фазе, за счет увеличения плотности. С дальнейшим понижением температуры кристаллизация бензола продолжается, а состав жидкой фазы обогащается бромбензолом. Возникшие таким путем неоднородности должны уменьшить ε_0 по сравнению с теми значениями, которых следовало бы ожидать на основании данных для температур выше линии ликвидуса.

Действительно, при переходе через линию ликвидуса наклон температурной зависимости ε_0 уменьшается. Наиболее ощутимо это выражено при малых концентрациях бромбензола, которым соответствует наибольшее удаление ликвидуса от солидуса. Ниже линии солидуса, где оба компонента находятся в твердом состоянии, вклад ориентационной части в полную поляризацию устраняется и ε_0 резко падает до значения, несколько превышающего квадрат оптического показателя преломления.

Рассмотрение Рис. 1 и Рис. 2 позволяет выделить две области температур, в которых молекулы бромбензола обладают определенной ориентационной свободой, поэтому несомненный интерес представляет получение количественной информации о кинетике процесса поляризации дипольных молекул в условиях такого изменения ближнего порядка. С этой целью была измерена температурная зависимость диэлектрических коэффициентов указанных растворов на волнах длиной 4,0 и

2,1см, где, согласно [8], должна наблюдаться основная область поглощения.

На Рис. 3 показаны значения ε' и ε" для раствора с содержанием бромбензола в мольных долях 0,267 на волне длиной 4,0см. Аналогичный вид имеют кривые для других до эвтектических растворов на обеих длинах волн.

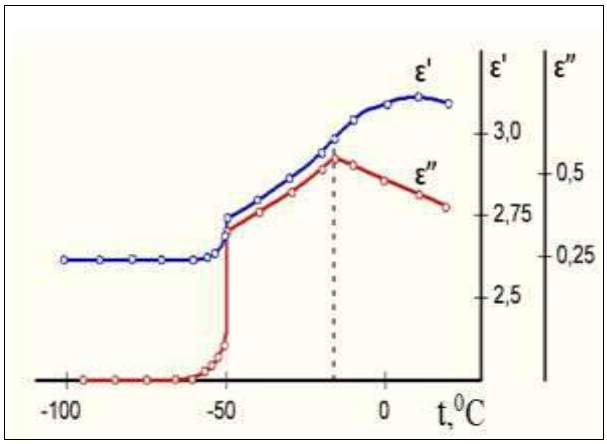


Рис.3

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε′ и показателя электрического поглощения ε″ раствора бензол-бромбензола при содержании бромбензола в мольных долях 0,267 на волне длиной 4,0см.

Как видно из Рис. 3, и здесь при переходе через точку начала кристаллизации на кривых обнаруживаются изменения, в данном случае в виде изломов. Ниже линии ликвидуса дисперсия заметно смещается в сторону более низких частот и появляется небольшое симметричное распределение времен релаксации около наиболее вероятного времени релаксации τ_0, растущее с понижением температуры. В интервале ликвидус-солидус частотная зависимость ε' и ε" подчиняется уравнению Коула-Коула [9]

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_0^{1-a}}, \qquad (1)$$

где ε_∞ - высокочастотная диэлектрическая проницаемость, a - параметр распределения времен релаксации, ω - круговая частота, $i = \sqrt{-1}$.

Выше линии ликвидуса a=0. Времена диэлектрической релаксации определялись по графическому методу Коула-Коула [9] и приведены в Таблице 1.

С помощью теории абсолютных скоростей реакций [10] можно более подробно изучить активацию процесса диэлектрической релаксации. В этой теории устанавливается связь между временем диэлектрической релаксации и термодинамическими параметрами активации

$$\tau_0 = \frac{h}{kT} \exp\frac{\Delta F}{RT} = \frac{h}{kT} \exp\frac{\Delta H}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right), \qquad (2)$$

где ΔF, ΔH, ΔS - свободная энергия, энтальпия и энтропия активации, h - постоянная Планка, k - постоянная Больцмана, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура.

Величина ΔF рассчитывается по уравнению

$$\Delta F = 2{,}303RT\lg(2{,}08\cdot10^{10}\tau_0 T). \qquad (3)$$

Энтропия активации ΔH находится из наклона зависимости lg (τ_0T) от $\frac{1}{T}$ согласно уравнению

$$\Delta H = 2{,}303\ R\ \frac{d\lg(\tau_0 T)}{d\,(1/T)}, \qquad (4)$$

а энтропия активации ΔS из уравнения

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S. \qquad (5)$$

Результаты расчетов представлены в Таблице 1.

В области температур между ликвидусом и солидусом эффективная энтальпия активации возрастает примерно в 2,5 раза по сравнению со значением для жидкой фазы (Рис. 4), что указывает на увеличение энергии, необходимой при активации для разрыва молекулой своих связей с окружающими молекулами. Такой вывод согласуется с тем, что по диаграмме состояния в этой области температур диэлектрическая релаксация протекает в участках с повышенной концентрацией бромбензола при одновременном уменьшении объема, занимаемого жидким раствором. Возрастание энтропии активации показывает, что в процессе ориентации диполей уменьшается упорядоченность по сравнению с нормальным состоянием.

Таблица 1

T,^{0}K	10^{11} τ_0 сек	ΔF, кал/моль	ΔS кал/моль·.град	T,^{0}K	$10^{11}\tau_0$ сек	ΔF, кал/моль	ΔS кал/моль.град	T,^{0}K	$10^{11}\tau_0$ сек	ΔF, кал/моль	ΔS кал/моль·.град
содержании бромбензола системы бензол- бромбензол в мольных долях 0,175				содержании бромбензола системы бензол-бромбензол в мольных долях 0,267				содержании бромбензола системы бензол-бромбензол в мольных долях 0,361			
293	1,18	2,49	–4,06	293	1,30	2,55	–4,03	293	1,43	2,60	–3,96
283	1,30	2,44	–4,03	283	1,42	2,49	–3,96	283	1,56	2,54	–3,89
273	1,48	2,40	–4,03	273	1,64	2,46	–3,99	273	1,78	2,50	–3,88
263	1,69	2,36	–4,03	263	1,89	2,43	–4,03	263	2,10	2,48	–3,95
				256,5	2,05	2,39	–3,98	253	2,38	2,43	–3,91
								248	2,61	2,41	–3,91
ΔH = 1,30 ккал/моль				ΔH = 1,37 ккал/моль				ΔH = 1,44 ккал/моль			
263	1,99	2,45	7,72								
253	2,84	2,52	7,75	256,5	2,27	2,44	7,45				
243	4,44	2,65	7,53	253	2,57	2,47	7,43	248	2,78	2,45	7,14
233	6,58	2,67	7,77	243	3,75	2,53	7,49	243	3,50	2,50	7,08
223	10,7	2,75	7,76	233	5,68	2,60	7,51	233	5,07	2,55	7,17
				223	9,22	2,68	7,49	223	8,16	2,63	7,13
ΔH = 4,48 ккал/моль				ΔH = 4,35 ккал/моль				ΔH = 4,22 ккал/моль			

Благодаря большому росту ΔH и ΔS свободная энергия активации остается почти такой же, как в жидкой фазе.

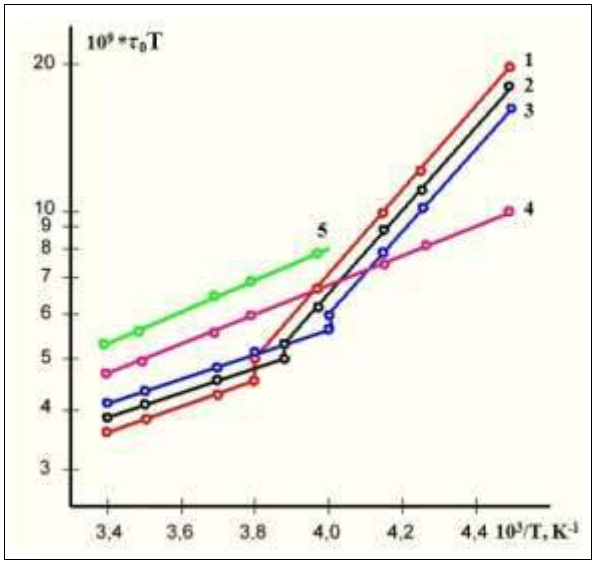


Рис.4

Зависимость lg (τ_0T) от 1/T растворов бензол-бромбензол при содержании бромбензола в мольных долях: 1- 0,175; 2 - 0,267; 3 - 0,361; 4 - 0,640; 5 - 1,000.

Наблюдаемые эффекты нельзя объяснить лишь одним изменением концентрации, ибо времена релаксации в области ликвидус-солидус не только выше значений, соответствующих эвтектической концентрации, но даже превышают значения для чистого бромбензола (Рис. 4). Из данных диэлектрических измерений следует, что при температурах ниже линии ликвидуса участки объема, занимаемые жидкой фазой, характеризуются более высокой упорядоченностью молекул, кинетическое поведение которых существенно отличается от наблюдаемого в жидком состоянии выше линий ликвидуса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В области температур между ликвидусом и солидусом эффективная энтальпия активации возрастает примерно в 2,5 раза по сравнению со значением для жидкой фазы, что указывает на увеличение энергии, необходимой при активации для разрыва молекулой своих связей с окружающими молекулами. Такой вывод согласуется с тем, что по диаграмме состояния в этой области температур диэлектрическая релаксация протекает в участках с повышенной концентрацией бромбензола при одновременном уменьшении объема, занимаемого жидким раствором. Возрастание энтропии активации показывает, что в процессе ориентации диполей уменьшается упорядоченность.

При построении зависимости логарифма времен релаксации от обратной абсолютной температуры точки хорошо укладываются на прямые, из наклона которых была определена энергия активации. При переходе через линию ликвидуса время релаксации увеличивается скачком, а энергия активации возрастает более чем в 2,5 раза. Найденную энергию активации следует считать эффективной, поскольку изменение времен релаксации в интервале ликвидус-солидус зависит не только от температуры, но и от концентрации.

1. А.Ф.Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.:Высшая школа, (1980) 328.
2. Я.Ю.Ахадов. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М., Наука, (1977) 322.
3. D.Constantinescu, K.Schaber. Viscosities, vapor pressures, and excess enthalpies of choline lactate+water, choline glycolate+water, and choline methane-sulfonate+water systems, J. Chem. Eng., **52** (2007) 1280-1285.
4. Я.Ю.Ахадов. Диэлектрические параметры чистых жидкостей, Москва, (1999) 854.
5. R.M.Villamanan, M.C.Martin, C.R.Chamorro, J.Segovia. Vapor-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing isopropyl ether, 2-butanol, and benzene at T=313.15K, J. Chem. Eng., **51** (2006) 148-152.
6. А.М.Рудаков, В.В.Сергиевский. Активность компонентов бинарных растворов глицерин вода при 298,15К, Ж. физ. химии, 80 (2006) 2026-2031.
7. R.G.Mortimer. Physical Chemistry, second edition, Academic Press: San Diego, (2000) 1116.
8. S.T.Azizov, O.A.Aliev, R.G.Abaszade. Low-frequency dielectric properties of acetone, International Journal of Latest Research in Science and Technology, **5** (2016) 58-62.
9. K.Tochigi, K.Akimoto, K.Ochi, F.Liu, Y.Kawas. Isothermal vapor liquid equilibria for water +2-aminoethanol+dimethyl sulfoxide and its constituent three binary systems, J. Chem: Eng., **44** (1999) 588-590.
10. B.Kaussmann, R.Matzky, G.Opel, E.Vogel. Second virial coefficient and viscosity coefficient of fluorobenzene vapor and their calculation from lennard-jones-(m-n) equations for the intermolecular potential, Z. Phys. Chem. (Leipzig), **258** (1977) 730-742.

BENZOL-BROMOBENZOL SISTEMİNİN DİELEKTRİK XASSƏLƏRİ

Ç.O.QACAR, S.T.ƏZİZOV

Məqalədə benzol-bromobenzol sistemi üçün əldə edilən kompleks dielektrik nufuzluğun tədqiqat nəticələri təqdim edilib. Tədqiqat nəticələri 3MHz tezlikdə rezonans metodu ilə ölçülmüşdür. Ölçmələr maye fazı, maye və solidus xətləri arasındakı faza və qatı fazı əhatə edən 20 ilə -100°C arasında olan temperatur intervalında həyata keçirilmişdir. Maye vəziyyətdə olan molekulların dielektrik relaksasiyası vaxtı (zamanı) temperaturdan asılılığı müəyyən edilib. Dielektrik relaksasiya prosesinin xarakterizə edən termodinamik kəmiyyətlər hesablanıb.

THE DIELECTRIC PROPERTIES OF THE SYSTEM BENZENE - BROMOBENZENE

Ch.O.QAJAR, S.T.AZIZOV

The results of research of dielectric permeability for the benzene-bromobenzene system measured at a frequency of 3MHz by the resonance method have been presented. The measurements have been carried out in the temperature range from 20 to -100°C, which encompasses a liquid phase, phase between the solidus and liquidus lines and solid phase. The temperature dependence of the dielectric relaxation time for molecules in the liquid state has been determined. The thermodynamic quantities characterizing the dielectric relaxation process have been calculated.

PACS: 71.20.Eh, 72.20.Jv, 72.40.+W, 71.35.Cc.

$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) KRISTALLARININ ELEKTRİK VƏ DİELEKTRİK XARAKTERİSTİKALARI

K.M.HÜSEYNOVA

AMEA Fizika İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid prospekti, 131
kama.mag@rambler.ru

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

REFERAT

Dəyişən elektrik sahəsində $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ bərk məhlullarının dielektrik nüfuzluğu, keçiriciliyi və dielektrik itgi bucağının tangensi 150-300K temperatur intervalında öyrənilmişdir. Tədqiq olunmuş kristallarda temperaturdan asılı olaraq dielektrik nüfuzluğunun dəyişməsi kiçik tezliklərdə relaksasiya polyarizasiyasının olması ilə əlaqədardır. $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) bərk məhlulun $\sigma_{ac}(f)$ asılılıq əyrilərində 10^2-10^4Hs tezliklərdə $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ qanuna tabe olur. Bu da onu göstərir ki, öyrənilən kristallarda Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış hallar üzrə sıçrayışlı keçiricilik baş verir. $TlGaSe_2$ kristalının Er ilə aşqarlanması Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış halların sıxlığını artırır, energetik səpilməni daraldır.

Açar sözlər: bərk məhlullar, dielektrik nüfuzluğu, dielektrik itgi bucağının tangensi, elektrik keçiriciliyi.

GİRİŞ

$TlGaSe_2$ kristalı tallium halkogenid $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ tipli birləşmələrinə aid laylı quruluşa malikdir. Geniş zonalı yarımkeçiricilər ailəsinə daxil olan $TlGaSe_2$ kristalı perspektivli materialdır. Bunun əsasında fotoelektrik keçiricilər, spektr analizatoru və rentgen neytron şüalanma detektorları hazırlanır [1]. $TlGaSe_2$ kristalları monoklin struktura malik olub, fəza qrupu C2/c-C^6_{2h}-dır və elementar qəfəs parametrləri a=10.772Å, b=10.771Å, c=15.636Å, β=100,6^o [2].

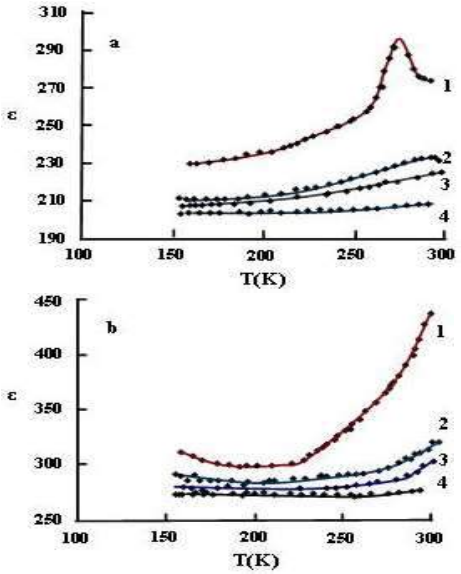
$A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ tip ailəyə məxsus kristalların spesifik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, bu yarımkeçiricilər həm də seqnetoelektrik xassələrə malikdirlər. Laylı quruluşlu olduğundan politip modifikasiyalar əmələ gəlir və buda onların fiziki xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur [3]. Bundan başqa bu tip kristalların çox saylı nümayəndəsi ardıcıl faza keçidinin olması ilə fərqlənir. Bu onlarda uzunperiodlu ölçüyə gələn və ölçüyə gəlməyən modullaşmış ifratstrukturlu olması ilə və onların temperaturun dəyişməsi ilə nəticələnir [4]. Bu kristallar praktik tətbiqə görə də əhəmiyyətlidirlər.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Dielektrik nüfuzluğunun (ε), elektrik keçiriciliyin (σ) və dielektrik itgi bucağının tangensinin tgδ ölçmələri, müstəvi kondensator metodu ilə $TlGaSe_2$ monokristallik lövhələrdə aparılmışdır. Nümunələrin qalınlığı 0,2-0,3mm idi. Ölçmə E7-25 rəqəmli cihazı ilə 25-10^6Hs tezliklərdə və 150-300K-də aparılmışdır. Təcrübələr $TlGa_{(1-x)}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) nümunələrində aparılmışdır. Nümunələrə omik kontakt olaraq gümüş pastası çəkilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

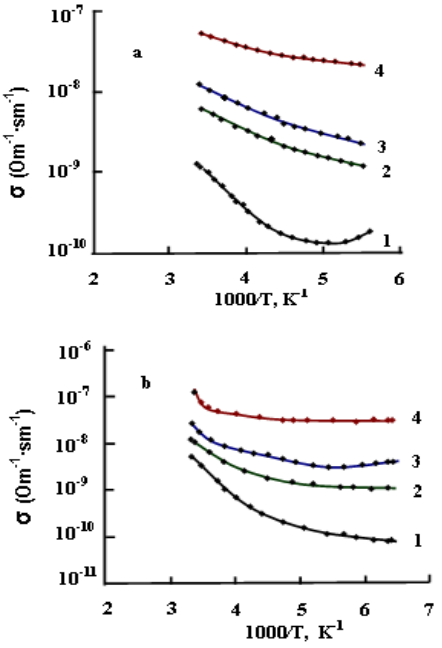
$TlGa_{(1-x)}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) kristalların dielektrik xassələrinin tədqiqi 150-300K temperatur intervalında müxtəlif tezliklərdə aparılmışdır. Şəkil 1(a) ($TlGaSe_2$) və 1(b) (Er 0,5%)-də ε -dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılıqları verilmişdir. $TlGa_{0,995}Er_{0,005}Se_2$ nümunə üçün şəkildən göründüyü kimi ε qiyməti temperatur artdıqca artır.



Şəkil 1

$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ kristallarının dielektrik nüfuzluğunun temperaturdan asılılığı: a) x=0; b) x=0,005 (1-1kHs, 2-10 kHs, 3-100kHs, 4-1MHs).

Şəkil 2(a) və 2(b)-də elektrik keçiriciliyinin (σ) temperatur asılılığı verilmişdir.

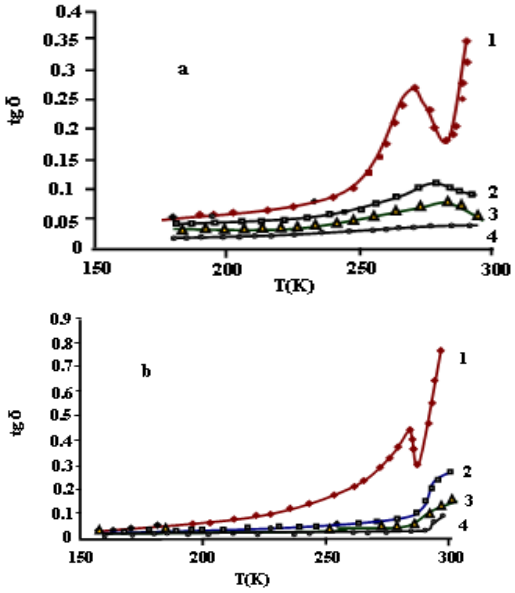


Şəkil 2

$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ kristallarının elektrik keçiriciliyinin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı: a) x=0, b) x=0,005; (1-1kHs, 2-10 kHs, 3-100kHs, 4-1MHs).

$TlGa_{0,995}Er_{0,005}Se_2$ nümunələr üçün şəkildən göründüyü kimi dielektrik nüfuzluğunda olduğu kimi elektrikkeçiriciliyinin qiyməti də temperatur artdıqca artır. σ-ın mütləq qiyməti ölçü sahəsinin tezliyindən asılıdır ki, bu da aşağı temperaturlarda daha kəskin görünür. σ-ın qiyməti tezlik artdıqca bir neçə tərtib artır. Aşağı temperaturlarda keçiricilik praktik olaraq temperaturdan asılı olmur. Yüksək temperatur oblastında keçiricilik $\sigma \sim e^{1/T}$ qanuni ilə eksponensial artır. Bu onu göstərir ki, yüksək temperaturlarda σ əsasən əsas yükdaşıyıcıların konsentrasiyasından asılı olur.

Şəkil 3(a) və 3(b) dielektrik itgi bucağının tangensinin (tgδ) temperatur asılılığı verilmişdir. Şəkillərdən göründüyü kimi $TlGa_{0,995}Er_{0,005}Se_2$ kristalının dielektrik itgi bucağının tangensinin qiymətləri $TlGaSe_2$ ilə müqayisədə temperatur artdıqca artır. Bu artımı sərbəst yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması ilə əlaqələndirmək olar.

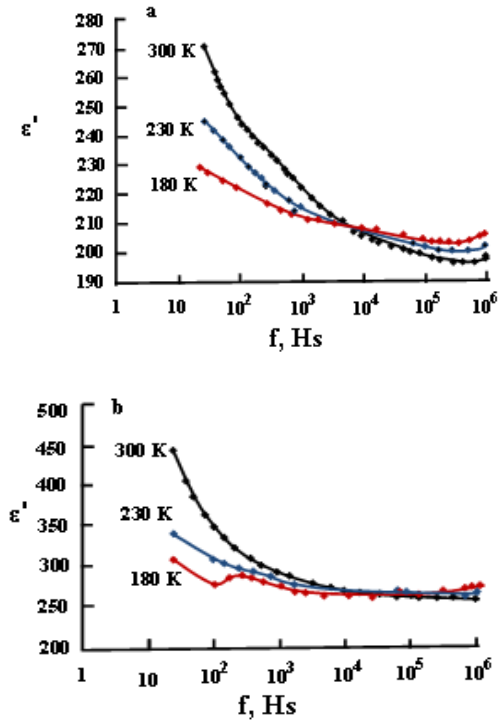


Şəkil 3

$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ kristallarının dielektrik itgi bucağının temperaturdan asılılığı: a) x=0; b) x=0,005 (1-1kHs, 2-10 kHs, 3-100kHs, 4-1MHs).

Şəkil 4-dən görünür ki tezliyin artması ilə $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ bərk məhlullarının dielektrik nüfuzluğunun qiyməti azalır. Tədqiq olunan kristallarda dielektrik nüfuzluğunun belə gedişi kiçik tezliklərdə relaksasiya polyarizasiyasının olması ilə əlaqədardır və aşağı tezliklərdə dielektrik itgisi əmələ

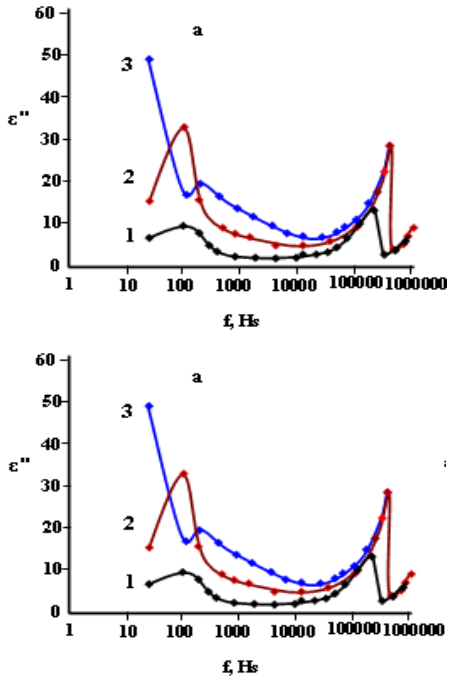
gətirir. Dielektrik itgi bucağının tgδ(T) əyrilərində yarımkeçiricilərə məxsus maksimumlar görünür və ölçü sahəsinin tezliyinin 1kHs-dən 1MHs-ə qədər artması zamanı maksimum bir qədər yayılır. Hansı ki, bu maksimumlar dielektrik nüfuzluğunun qiymətinin kəskin artdığı temperatur oblastında yerləşir. Bu anomaliyanın olması $TlGaSe_2$-də seqnetoelektrik faza keçidinin olması hesabınadır və bir də bu temperatur oblastında ölçüyə gəlməyən fazanın olması hesabınadır [5]. $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) nümunələrin müxtəlif temperaturlarda kompleks dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin (ε`) tezlikdən asılılığı Şəkil 4-də verilmişdir.



Şəkil 4
$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ kristallarının dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin tezlikdən asılığı:
a) x=0; b) x=0,005 *T*=180, 230, 300K.

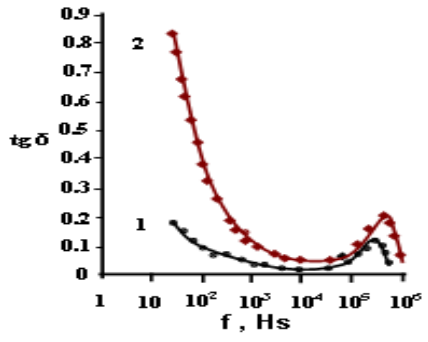
Şəkildən görünür ki, bütün ölçülən tezlik diapazonunda (ε`) $TlGaSe_2$ və $TlGa_{0,995}Er_{0,005}Se_2$ üçün azalma müşahidə olunur. Temperaturun artması və həmçinin $TlGaSe_2$ kristalında 0,5% Er aşqarlandıqda dielektrik nüfuzluğunun (ε`) həqiqi hissəsinin qiymətini nəzərə çarpacaq dərəcədə artır.

$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,05) kristallarının müxtəlif temperaturlarda kompleks dielektrik nüfuzluğunun xəyali ε" hisssəsinin tezlikdən asılılığı Şəkil 5-də verilmişdir. Kompleks dielektrik nüfuzluğunun xəyali hisssəsinin tezlikdən asılılığının relaksasiya xarakteri daşıdığı müəyyən edilmişdir.



Şəkil 5
$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ kristallarının dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsinin tezlikdən asılılığı: a)x=0; b) x=0,005; 1-180K, 2-230K, 3-300K.

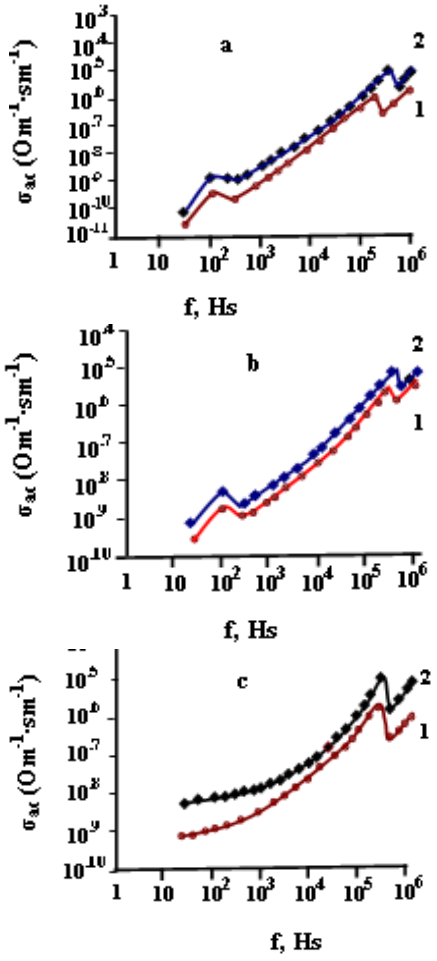
Şəkil 6-da $TlGaSe_2$ (əyri 1) və $TlGa_{0,995}Er_{0,005}Se_2$ (əyri 2) kristallarının dielektrik itgisinin tangensinin (tgδ) tezlikdən asılılıqlarının müqayisəsi verilmişdir.



Şəkil 6
$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ kristallarının dielektrik itgi bucağının tangensinin (tgδ) tezlikdən asılılığı: 1) x=0; 2) x=0,005, *T* = 300K.

Göründüyü kimi bu asılılıq hiperbolik azalma ilə xarakterizə olunur, buda keçiriciliyin itgisi ilə əlaqədardır. Yüksək tezliklərdə tgδ-nın artması relaksasiya itgilərin olmasını göstərir. $TlGaSe_2$-yə nisbətən $TlGa_{0,995}Er_{0,005}Se_2$ kristalının dielektrik itgisinin tangens bucağının qiyməti nəzərə çarpacaq dərəcədə artır.

Həmçinin $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) kristallarının (Şəkil 7) ac-keçiriciliyinin tezlikdən asılılığı öyrənilmişdir. $TlGa_{0,995}Er_{0,005}Se_2$ bərk məhlulu üçün σ_{ac} qiyməti $TlGaSe_2$ kristalı ilə müqayisədə daha yüksək olur.



Şəkil 7

$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ kristallarının keçiriciliyinin tezlikdən asılılığı: 1) $x = 0$ və 2) x=0,005;
(a-180 K, b-230 K, c-300K).

$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) bərk məhlul $\sigma_{ac}(f)$ asılılıq əyrilərində 3 hissə müşahidə olunur: 1-ci halda $\sigma_{ac}\sim f^{0.6}$ müşahidə edilirdi sonra isə $\sigma_{ac}\sim f^{0.8}$ ($10^2\div10^4$Hs-də) qanunu ilə artırdı. Tezliyin qiymətinin 1MHs-ə qədər artdıqda isə $\sigma_{ac}\sim f^{1,2}$ qədər əvəz olunurdu. Biz tərəfdən alınan $\sigma_{ac}\sim f^{0.8}$ qanuna tabe olması Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış hallar üzrə sıçrayışlı keçiriciliyin baş verməsini göstərir [6].

$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) bərk məhlulların Mott yaxınlaşması çərcivəsində hesablanmış parametrləri ($f=10^4$Hs) cədvəldə verilmişdir. Tezliyin $10^2\div10^4$Hs intervalında tədqiq olunan kristallarda $\sigma_{ac}\sim f^{0.8}$ asılılığı müşahidə edilir. $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) bərk məhlulları üçün Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış hallar sıxlığı (N_F) Mott nəzəriyyəsinə görə aşağıdakı düsturla tapılmışdır

$$\sigma_{ac}(f)=\frac{\pi^3}{96}e^2kTN_F^2a^5f\left[\ln\left(\frac{\nu_{ph}}{f}\right)\right]^4, \quad (1)$$

burada e - elektrik yükü, k - Bolsman sabiti, N_F - Fermi səviyyəsi yaxınlığındakı hallar sıxlığı, $a=1/\alpha$ - lokallaşma radiusu, α isə lokallaşmış yük daşıyıcıların dalğa funksiyasıdır $\psi\sim e^{-\alpha r}$; ν_{ph} -fonon tezliyidir. Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış hallar sıxlığının qiymətini hesablayarkən $TlGaSe_2$ kristalı üçün lokallaşma radiusu a=34Å götürülmüşdür [7]. Mott nəzəriyyəsinə əsasən hesablanmış Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış hallar sıxlığının (N_F) qiyməti cədvəldə verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, temperaturun artması və 0,5% Er olan nümunələrdə Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış hallar sıxlığının qiyməti artır (x=0 olduqda $N_F=2{,}23\times10^{18}eV^{-1}sm^{-3}$, x=0,005 olduqda isə $N_F=3{,}08\times10^{18}eV^{-1}sm^{-3}$). Dəyişən cərəyanda sıçrayışlı keçiricilik nəzəriyyəsinə görə sıçrayışlar arası məsafəsi (R)

$$R=\frac{1}{2\alpha}\ln\left(\frac{\nu_{ph}}{f}\right) \quad (2)$$

ifadəsinə əsasən təyin olunur.

$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) kristalları üçün sıçrayışın uzunluğunun (R-in) qiyməti hesablanmış və 10^4Hs tezlikdə 312Å alınmışdır.

$$\Delta E=\frac{3}{2\pi R^3\cdot N_F}. \quad (3)$$

(3) ifadəsinə əsasən $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005)-də Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış halların energetik səpilməsini ΔE qiymətləndirmək olar.

Cədvəl 1-dən görünür ki, temperaturun artması və Er nümunələrdə olması Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış halların sıxlığını artırır, energetik səpilməni Δ*E* daraldır, və lokal səviyyələrin konsentrasiyasının qiymətini dəyişir. Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, $TlGaSe_2$ kristalına erbium daxil edəndə onun fiziki xassələri modifikasiya olunur.

Cədvəl 1

Yüksək tezlikli dielektrik ölçülərindən alınmış $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) kristalların Mott yaxınlaşması çərcivəsində hesablanmış parametrləri.

Kristalın tərkibi $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$	T (K)	N_F, $eV^{-1}sm^{-3}$	ΔE, meV	N_t, sm^{-3}
x=0	180	$1{,}54\cdot10^{18}$	10	$1{,}54\cdot10^{16}$
	230	$1{,}76\cdot10^{18}$	9	$1{,}56\cdot10^{16}$
	300	$2{,}23\cdot10^{18}$	7	$1{,}57\cdot10^{16}$
x=0,005	180	$2{,}48\cdot10^{18}$	6,7	$1{,}66\cdot10^{16}$
	230	$2{,}58\cdot10^{18}$	6,3	$1{,}62\cdot10^{16}$
	300	$3{,}08\cdot10^{18}$	5	$1{,}54\cdot10^{16}$

1. И.В.Алексеев. *Semiconductor detector of neutron radiation based on $TlInSe_2$, Приборы и техника эксперимента*, **3** (2008) 9-13.
2. D.Muller, H.Hahn. *Zur Struktur des $TlGaSe_2$, Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **438** (1979) 258-272.
3. A.M.Panich. *Electronic Properties and Phase Transitions in Low-demensional Semiconductors, J.Phys.: Condens. Matter*., **20** (2008) 1-70.
4. A.D.Beliaev, Yu.P.Gololobov, K.S.Dubrova. *About phase transitions in $TlGaSe_2$ crystals, UFZh*, **36** (1991) 1258-1261.
5. H.D.Hochheimer, E.Gmelin, W.Bauhofer. *Study of the ferroelectric phase transition of $TlGaSe_2$ by dielectric, calorimetric infrared and X-ray diffraction measurements, Z. Phys. B. Condens. Matter.*, **73 (**1988) 257-263.
6. Н.Мотт, Э.Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах, М.: Мир*, (1982) 368.
7. С.Н.Мустафаева, В.А.Алиев, М.М.Асадов. *Анизотропия прыжковой проводимости в монокристаллах $TlGaSe_2$, ФТТ*, **40** (1998) 48–51.

ELECTRICAL AND DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ CRYSTALS (x=0; 0.005)

K.M.HUSEYNOVA

The electrical conductivity, dielectric constant, and dielectric loss tangent of the $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ solid solution in an alternating electric field have been investigated. The change in the dielectric constant as a function of temperature (150÷300K) at low frequencies was associated with the presence of relaxation polarization. From the curves of $\sigma_{ac}(f)$ in $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0.005) crystals it has been seen that at frequencies of $10^2 \div 10^4$Hz, it obeyed the law $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. This indicated the presence of a hopping mechanism of charge transfer in states localized near the Fermi level. Doping the $TlGaSe_2$ crystal with erbium increased the density of states localized near the Fermi level and reduced their spread.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005)

К.М.ГУСЕЙНОВА

Исследована электропроводность, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь твердого раствора $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ в переменном электрическом поле. В исследованных кристаллах изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры (150-300K) при низких частотах связано с наличием релаксационной поляризации. Из кривых зависимости $\sigma_{ac}(f)$ в кристаллах $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) видно, что при частотах $10^2 \div 10^4$Гц она подчиняется закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а это указывает на наличие прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Легирование кристалла $TlGaSe_2$ эрбием увеличивает плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний и уменьшает их разброс.

PACs:29.26.Ni;79.20.Rf

MAYE METAL İON MƏNBƏLƏRİN ANOD İYNƏLƏRİNİN HAZIRLANMASI TEXOLOGİYASI

E.M.ƏKBƏROV

AMEA, Fizika İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr.,131
elchin240@hotmail.com

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: maye metal ion mənbəyi, itiuclu iynə, sahəli emissiya.

REFERAT

Maye metal ion mənbələrində əsas işçi element olan iynələrin kimyəvi üsul vasitəsilə hazırlanması, vakuum şəraitində isladılması araşdırılmışdır. Eyni zamanda iynələrin volt-amper xarakteristikası müqayisəli şəkildə ölçülmüşdür. Təcrübələr zamanı volfram və nikel iynələrdən istifadə edilmişdir.

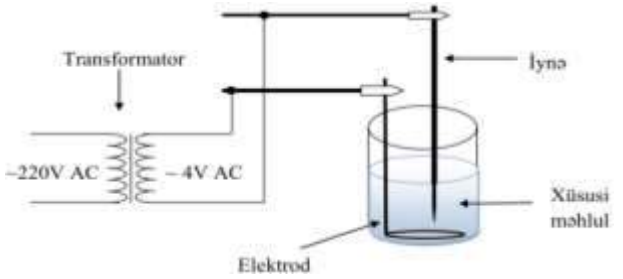
GİRİŞ

Səth emalı texnologiyaları sırasında ion mənbələri vasitəsilə səthin üzərində müxtəlif quruluşların yaradılması aktual istiqamətlərdəndir [1]. Daha kiçik ölçülü strukturların yaradılması üçün çox kiçik emissiya zonasına malik olan maye metal ion mənbələrindən istifadə olunur. Maye metal ion mənbəyi vasitəsilə müəyyən rejimlərdə ionlarla yanaşı yüklü nanozərrəciklərin generasiyası da alınmışdır. Biz səth quruluşlarının yaradılması üçün həm yüklü nanozərrəciklərin çökdürülməsi, həm də ion optikasından istifadə etməyərək səthin aşılanması şərtlərini tədqiq edirik[2-6].

TƏCRÜBƏ

Maye metal ion mənbələrinin əsas elementlərindən biri də iynədir. Belə ki, işçi maddə iynənin üzərində yerləşir və qızdırılma zamanı əriyərək səth boyunca iynənin iti ucuna doğru axır. İşçi maddənin növündən asılı olaraq iynənin materialı ele seçilməlidir ki, o, işçi maddə ilə islansın. Eyni zamanda iynənin materialının ərimə temperaturu işçi maddənin ərimə temperaturundan böyük olmalıdır. Emissiya hadisəsinin baş vermə gərginliyi və iynənin uzunömürlüyü hazırlanan iynənin itiliyindən bilavasitə asılı olur. İynənin mexaniki itilənməsi zamanı emissiya gərginliyi yüksək olduğu üçün onun daha da iti olmasına zərurət yaranır. Bunun üçün də kimyəvi üsul vasitəsilə iynələrin itilənməsi yerinə yetirilir. İynənin ən mühüm xüsusiyyətlərini aşağıdakılar müəyyən edir: hədd gərginliyi, VAX əyrisi, stabillik və uzunömürlülük. Təbii ki, iynənin ucunun radiusu nə qədər kiçik olarsa, emissiyanın hədd gərdinliyi o qədər kiçik olar; iynənin ucunun radiusu bir neçə mikrometr olduqda hədd gərginliyi 1,5kV-a yaxın olur. Volt-amper xarakteristikasının əyrisi iynənin yan səthi üzərində mayenin axma müqaviməti (impedans) ilə təyin edilir, belə ki, iti uclu iynə daha böyük impedansa malikdir, volt-amper xarakteristikası onlar üçün daha mailidir. Uzununa qırışı olan iynənin impedansı azdır və buna görə də VAX daha kəskin olur.

İynənin materialı işçi maddə ilə yaxşı islanmalıdır, lakin əriməməlidir. Bir çox metallar üçün volframdan hazırlanan iynələr uyğun gəlir, eyni zamanda nixrom iynələr qalay və vismut ilə yaxşı islanır. İynənin isladılmasının daha universal üsulu, vakuumda yüksək dərəcədə qızdırılmış işçi maddə ərintisinə batırılmaqla baş verir. Bu yolla ola bilsin ki, istənilən iynəni istənilən maddədə islatmaq olar. Ərinmiş alüminium istənilən metalları əridir. Hətta volfram iynə ilə alüminium ion mənbəyinin xidmət vaxtı 10 dəqiqə təşkil edir. Belə halda ən uyğun gələn material şüşə qrafitdir, vakuumda $t>1000^{o}C$ temperaturda o, alüminium ilə yaxşı islanır və belə emitterin xidmət vaxtı 40 saatdan çox təşkil edir.



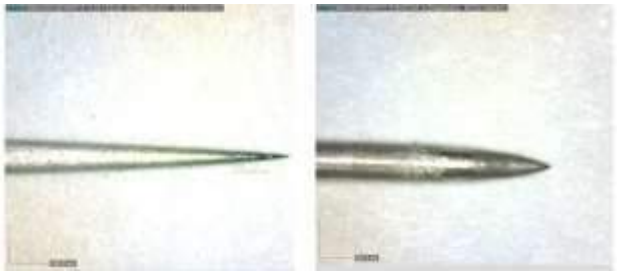
Şəkil 1
İynənin kimyəvi üsul vasitəsilə hazırlanma prosesi.

Şəkil 1-də iynənin kimyəvi üsul vasitəsilə hazırlanma prosesi əks olunmuşdur. Proses aparılan zaman öncə hazırlanan iynənin materialından asılı olaraq hansı kimyəvi məhluldan istifadə ediləcəyi müəyyənləşdirilir.

NƏTİCƏLƏR

Biz W (volfram) və Ni (nikel) iynələrdən istifadə etdiyimiz üçün uyğun olaraq NaOH və HCl məhlullarından istifadə edirik. Təyin edilən məhlul elektrod yerləşdirilmiş xüsusi qaba tökülür, iynə və elektrod sıxac vasitəsilə cərəyanın qütblərinə bərkidilir və ~4V AC gərginlik verilir. Gərginlik verildikdən sonra iynə sürətlə bir neçə dəqiqə məhlula batırılır və çıxarılır. Proses aparılan zaman lupa vasitəsilə iynənin ucu müşahidə edilir.

İtilənmə prosesi tam yerinə yetdikdən sonra iynəyə mikroskop vasitəsilə baxılır (Şəkil 2).



a b

Şəkil 2
a - nikel məftildən hazırlanmış iynə, b - volfram məftildən hazırlanmış iynə.

Volfram iynənin maye ərinti ilə islanması üçün xüsusi texnoloji əməliyyat işlənmişdir. İynə dar qrafit qayıqcığa yerləşdirilir və iynənin iti hissəsinin üzərinə işçi maddənin tozu səpilir. Qayıqcıq qrafit qapaqla bağlanılır və vakuum şəraitində maddə əriyənə qədər qızdırılır. Belə qaydada ucu islanmış iynə (Şəkil 3) sobaya yerləşdirilir və ora işçi maddə əlavə edilir.

Şəkil 3
Au+Ge xəlitəsilə isladılmış volfram iynə.

1. J.Orloff. *Charged Particle Optics.* CRC Press, *Boca Raton-New York- London,* (2009) 665.
2. I.S.Gasanov, I.I.Gurbanov, E.M.Akbarov. *Liquid metal ion source for nanotechnology operation. Int. Conf. "Materials science and informatics for high technologies", Baku,* (2012) 9.
3. И.С.Гасанов, Э.Ю.Салаев, И.И.Гурбанов. *Капиллярная неустойчивость и эмиссия нанокапель в острийном источнике ионов, Прикладная физика,* **5** (2005) 46-49.
4. I.S.Gasanov, I.I.Gurbanov. *Formation of charged nanoparticles at capillary instability of the liquid emitter, Japanese Journal of Applied Physics,* **47** (2008) 8226-8229.
5. I.S.Gasanov, I.I.Gurbanov. *Nanostructure operations by means of the liquid metal ion sources, Review Scientific Instruments. **83*** (2012) 02B906.
6. I.S.Gasanov, I.I.Qurbanov, E.M.Akbarov. *Losses of ion energy in the multicomponent beam, European Physical Journal D,* **69** (2015) 3.

PREPARATION TECHNOLOGY OF ANODE NEEDLES OF LIQUID METAL ION SOURCES

E.M.AKBAROV

The preparation by chemical way of needles which were the main work elements in liquid metal ion sources and its wetting in vacuum conditions have been investigated. At the same time, the volt-ampere characteristics of the needles have been obtained in the comparatively form. Tungsten and nickel needles have been used during the experiments.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНОДНЫХ ИГЛ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ИОНОВ

Э.М.АКБЕРОВ

Исследовалось изготовление химическим травлением игл, являющихся основным рабочим элементом в жидкометаллических источниках ионов, и их смачивание в вакуумных условиях. Одновременно получены вольтамперные характеристики игл в сравнительной форме. В экспериментах использовались иглы из вольфрама и никеля.

УДК: 535.375.54

РАМАНОВСКИЙ СПЕКТР ЭВТЕКТИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА GaSb-Fe_3Ga_4

И.Х.МАМЕДОВ*, Д.Г.АРАСЛЫ, Р.Н.РАГИМОВ, С.С.БАБАЕВ, А.А.ХАЛИЛОВА

Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 131
*Национальная Академия Авиации Азербайджана**
AZ 1045, г.Баку, Бина, 25км
rashad@physics.science.az

Получена: 05.07.2019
Принята к печати: 01.09.2019

Ключевые слова: эвтектический композит, тонкие плёнки, микроструктура, Рамановский спектр.

РЕФЕРАТ
Исследованы Рамановские спектры массивных образцов и тонких плёнок эвтектического композита GaSb-Fe_3Ga_4. Структура и топография поверхности исследованы методами АСМ, СЭМ и рентгеновской дифракции. Рамановской спектроскопией выяснены частоты колебаний различных фаз и типов микроструктур в эвтектике GaSb-Fe_3Ga_4.

ВВЕДЕНИЕ

Эвтектические композиты на основе полупроводниковых соединений III-Y групп и 3d - элементов группы железа обладают необычными и практически важными свойствами, делающими их перспективными объектами как для фундаментальных, так и прикладных исследований. В часности, GaSb-Fe_3Ga_4 - это двухфазная система полупроводник-ферромагнит, содержаший магнитные включения в Fe_3Ga_4 виде игл длиной 20-150мкм, диаметром 1.5мкм, плотностью $3\cdot10^4$см$^{-2}$. В работах [1-4] в широком температурном интервале проведены комплексные исследования кинетических параметров при различных взаимных направлениях электрического тока, магнитного поля, теплового потока, давления и магнитных включений. Обнаружена анизотропия физических свойств и выявлены особенности механизмов электронных и фононных процессов. Известно, что для определения механизмов теплопроводности, теплоёмкости, температуропроводности, теплового расширения, поглощения звука и других свойств необходимо знание фононных спектров. Динамические характеристики эвтектики недостаточно исследованы. В качестве метода исследования оптических фононов полупроводниковых структур широко применяется метод Рамановского рассеяния света.

Спектр оптических фононов, особенно пленок композитов полупроводник-ферромагнетик, представляет самостоятельный интерес. В них наряду с эффектом размерного квантования должно существовать и рассеяние поверхносных фононов на границе раздела нанокристаллических включений и матрицы. Как известно, спектр оптических фононов в эвтектических композитах зависит от свойств матрицы и от метода их получения.

В данной работе изучены рамановский спектр рассеяния массивных образцов эвтектического композита GaSb-Fe_3Ga_4 и их плёнок, полученных методом мгновенного испарения.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки GaSb-Fe_3Ga_4 получены мгновенным испарением [5] из предварительно синтезированного эвтектического композита GaSb-Fe_3Ga_4. Антимонид сурьмы p-типа проводимости с концентрацией дырок $1.7\cdot10^{17}$см$^{-3}$ получен сплавлением компонент в стехиометрических количествах с последующей горизон-

тальной зонной очисткой, эвтектика сплавлением GaSb с 3вес% Fe и Ga, соответствующими формуле Fe_3Ga_4 и вертикальным методом Бриджмена со скоростью движения фронта кристаллизации 1мм/мин [6]. Композит при комнатной температуре имел концентрацию дырок $1.2 \cdot 10^{18}$см$^{-3}$. В зависимости от требуемой толщины пленки полученный композит измельчался в порошок размерами зерен 100-300мкм и загружался в устройство для подачи на испаритель. Процесс подачи осуществлялся со скоростью 12мг/с по наклонному желобу на вольфрамовый испаритель, раскалённый до 2000°С в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$Па. При этом происходило мгновенное испарение порошка и его осаждение на подложку из стекла, находящего на расстоянии 10см над испарителем.

Сравнительные рентгендифракционные спектры пленок и объемных образцов при комнатной температуре полученные на рентгеновском дифрактометре Advance-8D с Cu K_α - излучением (Рис.1) подтверждают идентичность их составов и двухфазность структуры пленок. С помощью высокоразрешающего электронного микроскопа FEI Quanta FEG EDS system-Oxford Inca X-act определены микроструктура и элементный состав пленки (Рис.2). Из рисунков видно, что на поверхности пленки равномерно распределены мелкие и в малом количестве большие образования круглой формы, состав которых отличается в пределах 5-10%.

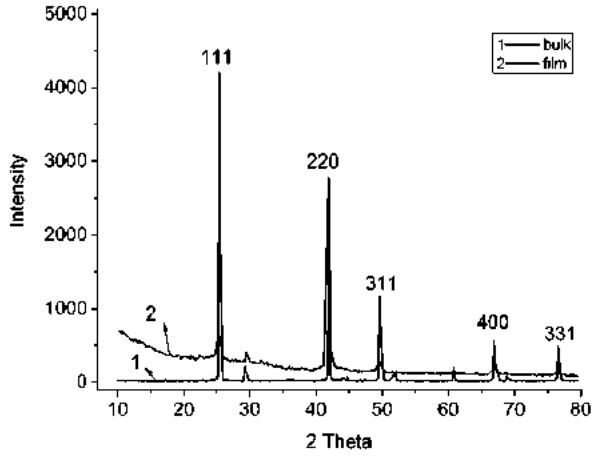
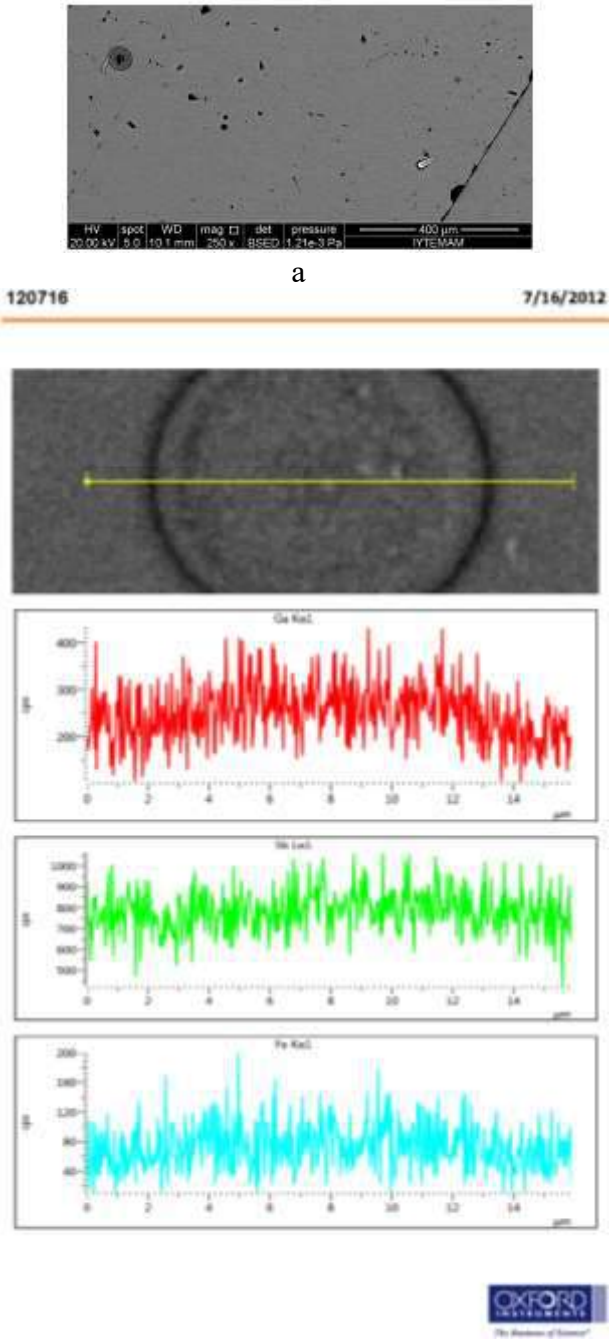


Рис.1

Дифроктаграммы массивного образца (1) и тонкой плёнки (2) GaSb-Fe_3Ga_4.



a

b

Рис.2

a - Микроструктура (a) плёнки GaSb-Fe_3Ga_4;
b - Элементный состав плёнки GaSb-Fe_3Ga_4.

Топография поверхности пленки изучена атомным силовым микроскопом NT-206 Microtest machines Co в контактном режиме с использованием Micromasch CSC-38. Обработка с помощью программы Surface Splore по методике [7] показала равномерно распределенные образованию размерами 0,5-2мкм и высотой

0,8-1.0мкм. Площади сканирования с разных участков поверхности пленки GaSb-Fe_3Ga_4 были 20·20мкм^2 и 5·5мкм^2. На АСМ изображении обнаружены также структуры размерами 8-10мкм округлой формы (Рис.3). Среднеарифметическая и среднеквадратичная шероховатости поверхности 15,4нм и 18,2нм, соответственно. Среднее значение фрактальной размерности, вычисленное методом горизонтальных сечений (площадь-параметр), составляет 2.80, что подтверждает равномерность нанесения покрытия. Однако, на поверхности в нескольких местах обнаружено наличие одиночных продолговатых структур. По-видимому, возникновение этих образований связано с присутствием дефектов на поверхности подложки.

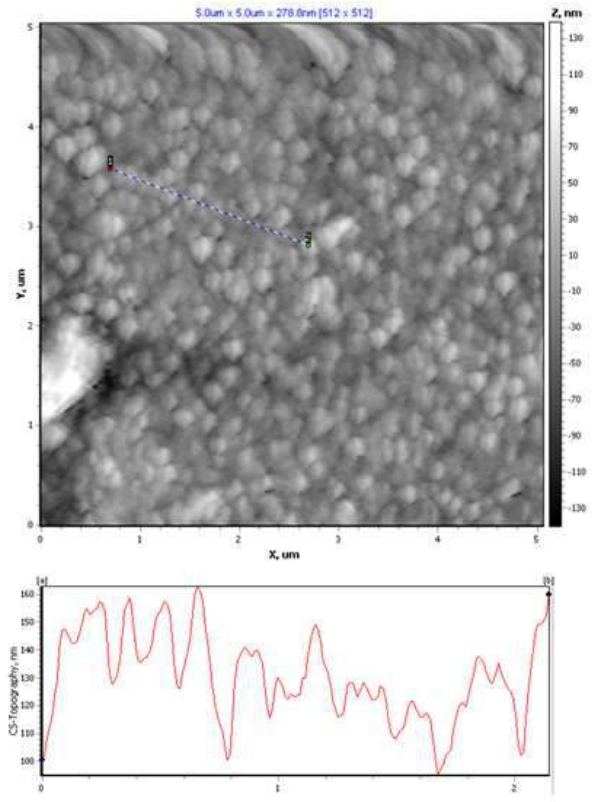


Рис.3
Топография поверхности (а) и профилограмма GaSb-Fe_3Ga_4.

Выяснение существования различных фаз и типов микроструктур в этих пленках проведено исследованиями Рамановских спектров (РС). Известно, что анализ РС дает информацию о динамике кристаллической решетки, структуре и химических связях материала, а также о микродефектах, которые невозможно обнаружить другими методами.

Рамановские спектры образцов были исследованы при комнатной температуре на Raman spectrometer 30 Confocol Laser Microspectroscopy System Nanofinder 30 (Tokyo Instruments, Japan) при длине волны возбуждения λ=532нм в геометрии обратного рассеяния. Диаметр падающего лазерного луча несколько микрометров. Приемником излучения служил охлажденной жидким азотом CCD детектор, работающий в режиме счета фотонов. Мощность лазерного луча 8mW. Спектральные разрешение 0,5см$^{-1}$.

Из-за отсутствия информации о Рамановских спектрах композита GaSb-Fe_3Ga_4, а также соединения Fe_3Ga_4 для проведения сравнительного анализа были исследованы спектры РС плёнок композита GaSb-Fe_3Ga_4 и его объемных кристаллов.

На Рис.4 приведен РС объемного образца эвтектики GaSb-Fe_3Ga_4 при комнатной температуре. В эксперименте длина возбуждающего лазерного луча 532нм, диаметр луча ~5мкм и при этом глубина проникновения ~8-10нм, поэтому сигнал записывался со всего объема. Идентификация пиков РС проведена на основе структуры композита GaSb-Fe_3Ga_4, который состоит из полупроводниковый матрицы GaSb, параллельно ориентированных в матрице магнитных включений Fe_3Ga_4 и межфазной зоны на границе фаз. Как видно, в спектре наблюдаются более интенсивные пики при частотах 107см$^{-1}$, 144см$^{-1}$, 226,9см$^{-1}$ и 232,3см$^{-1}$ и множество слабых пиков. Пики при частотах 226,9см$^{-1}$ и 232,3см$^{-1}$ близки к поперечной (TO) и продольной (LO) модам оптических фононов GaSb [8]. Они отдельно представлены на вставке Рис.4. Интенсивности этих TO- и LO-мод сопоставимы, ширина на полувысоте составляет ~11см$^{-1}$. Разница частот оптических фононов 5,6см$^{-1}$, что намного меньше разницы TO- и LO-фононов (~10см$^{-1}$), приведенной в литературе. Вероятнее всего это связано с наличием напряжения, создаваемого на границе включений и матрицы. Наряду с пиками TO- и LO-

фононов в спектре Рамановского рассеяния доминируют моды при частотах 107см$^{-1}$ и 144см$^{-1}$.

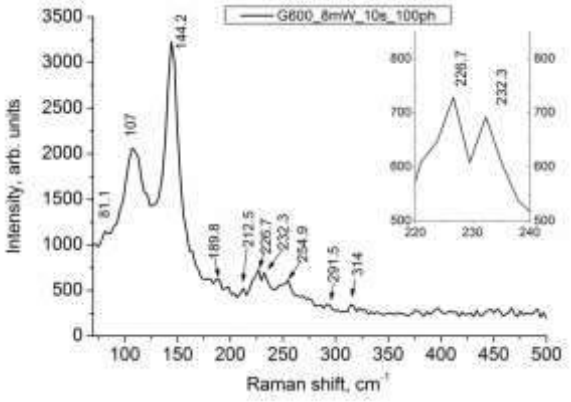


Рис.4

Рамановский спектр массивного образца GaSb-Fe_3Ga_4 при 300К; на выставке: пики в области частот 220÷240см$^{-1}$.

Следует отметить, что в литературе много работ по исследованию РС как монокристаллов GaSb [9-11], так и его аморфных кристаллов [12-14]. Рамановский спектр соединения GaSb, как и других полупроводников со структурой цинковой обманки, в центре зоны Брюллюэна (q=0) состоит из продольных оптических LO- и поперечных оптических TO-фононов. Полупроводник GaSb имеет группу симметрии T_d и по правилам отбора в нём разрешено рассеяние LO- фононов в ориентации <100>, а TO-фононов-<110>. В ориентации <111> возможно присутствие TO- и LO- мод. Отношение LO/TO является показателем степени упорядочения симметрии кристалла. В [8] для нелегированных GaSb частоты ω_{TO}=226см$^{-1}$ и ω_{LO}=236см$^{-1}$, а при легировании частота LO-фононов сначала увеличивается, а затем уменьшается, стремясь к частоте TO- фононов. В [13] отмечено что в рамановском спектре наночастицы GaSb, введенные в матрицу SiO_2, имеют ω_{TO}=225см$^{-1}$ и ω_{LO}=236,1см$^{-1}$, которые смещены в область более высоких частот, что объясняется наличием гидростатического напряжения. С целью получения совершенных пленок во многих работах [10-13] исследования РС GaSb проведены при разных температурах подложки и определено влияние отжига на качество пленок. Показано, что термическое воздействие сначала приводит к появлению, а затем уменьшению количества атомов сурьмы на поверхности. Видимо, низкочастотные пики 107см$^{-1}$ и 144см$^{-1}$, наблюдаемые в спектре GaSb-Fe_3Ga_4 (Рис.4) относятся к фононным модам колебаний гомополярной связи Sb-Sb, обусловленной наличием кристалликов сурьмы. Эти моды были обнаружены в образцах GaSb [10-13, 15] и характеризовались как моды E_g и A_{1g} оптических фононов кристаллической сурьмы. Однако, в имплантированном пористом GaSb эти низкочастотные пики связываются с окисной фазой [16]. Отметим, что при синтезе эвтектики GaSb-Fe_3Ga_4 возможно присутствие атомов сурьмы [6], поэтому наблюдаемые пики 107см$^{-1}$ и 144см$^{-1}$ в спектре GaSb-Fe_3Ga_4 вероятнее всего связаны с фононными модами сурьмы. Наряду с этими модами в спектре на Рис.4 обнаружено множество мелких пиков, идентификация которых затруднена. По-видимому, эти частоты соответствуют колебательным модам в фазы Fe_3Ga_4. Известно, что это соединение кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой C2/m и в элементарной ячейке имеет 42 атома, атомы железа при этом находятся в ячейке в четырех позициях [17]. Вероятно, поэтому, колебательные моды проявляются в спектре в виде пиков малых интенсивностей.

На Рис.5 представлен спектр РС пленки композита GaSb-Fe_3Ga_4 толщиной 1мкм при 300К. Как видно, в спектре доминирует мода с частотой 226.9 см$^{-1}$. Как видно в диапазоне частот 200-250см$^{-1}$ спектр состоит из нескольких отдельных пиков: 218.9см$^{-1}$, 226.9см$^{-1}$, 231.5см$^{-1}$. Пик при 226.9см$^{-1}$ может быть идентифицирован как TO-фонон, что указывает на неупорядоченность исследуемой пленки. Сдвиг LO-фононов по сравнению с её значением в объемном кристалле в сторону увеличения энергии, по-видимому, связан с влиянием деформации на границе раздела между включением и матрицей. Такая деформация в пленках в отличие от объемного образца более сильная. Отметим, что в GaSb-MnSb пик при частоте 228см$^{-1}$ характеризуется как фононная LO-мода [18], а уменьшение частоты LO-мод

связывается с увеличением концентрации носителей тока.

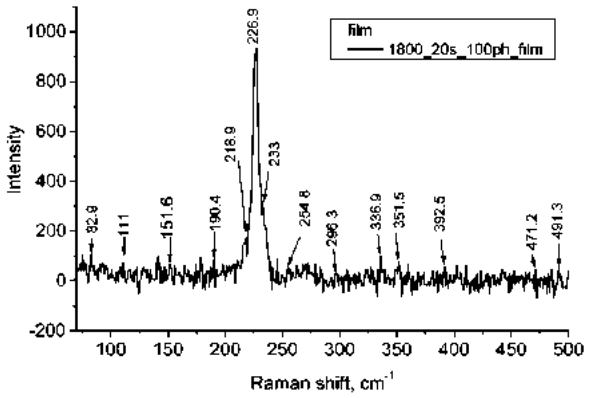


Рис.5
Рамановский спектр плёнки GaSb-Fe_3Ga_4 толщиной 1мкм при 300К.

Пик при 218.9$см^{-1}$ в GaSb-Fe_3Ga_4 не идентифицирован. Можно предположить, что наблюдаемый пик является модой поперечного оптического и поверхностного фонона [19]. Следует отметить, что в спектре пленки, как и в объемном образце, имеются пики сурьмы при 111cm^{-1} и 151cm^{-1}. Однако, они менее интенсивные, что указывает на уменьшение концентрации атомов сурьмы.

Итак, наблюдаемые частоты в объемных кристаллах эвтектики GaSb-Fe_3Ga_4 и плёнках 82,9 $см^{-1}$, 190 $см^{-1}$, 240 $см^{-1}$, 254.8 $см^{-1}$, 296,3 $см^{-1}$, 398,5 $см^{-1}$ возможно связаны с колебательными модами Fe_3Ga_4. Полученные результаты указывают на необходимость дальнейших исследований Рамановского спектра Fe_3Ga_4.

1. M.I.Aliyev, A.A.Khalilova, D.H.Arasly, R.N.Rahimov, M.Tanoglu, L.Ozyuzer. *Features of electron and phonon processes in GaSb-FeGa, J.Phys.D: Applied Phys.* **36** (2003) 2627-2633
2. M.I.Aliyev, A.A.Khalilova, D.H.Arasly, R.N.Rahimov, M.Tanoglu, L.Ozyuzer. *Strain gauges of GaSb-$FeGa_{1.3}$ eutectic composites, Appl.Phys.:A,* **79** (2004) 2075-2079.
3. M.I.Aliyev, I.Kh.Mammadov, A.A.Khalilova, D.H.Arasly, R.N.Rahimov. *Structural features and electrical conductivity of the GaSb-$FeGa_{1.3}$ and GaSb-$CoGa_{1.3}$ eutectic composites. Moldavian Journal of the Physical Sciences,* **11** (2012) 2012 157-161.
4. И.Х.Мамедов, К.И.Янушкевич, Д.Г.Араслы, Р.Н.Рагимов, А.А.Халилова, А.И.Галяс. *Магнитные свойства эвтектики GaSb-$FeGa_{1.3}$, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXXIII** №5 (2013) 26-30.
5. А.С.Борухович, Н.И.Игнатьева, А.И.Галяс, К.И.Янушкевич, А.И.Стогний. *Спиновый транзистор. патент* РФ 2387047 (2007).
6. A.Müller, M.Wilhem. *Uber Den Gerichteten Einbau von Schwermetall phasen in A^3B^5-verbindungen (die eutektika GaSb-CrSb, GaSb-$FeGa_{1,3}$, GaSb-$CoGa_{1,3}$, InAs-CrAs, und InAs-FeAs, J. Phys. Chem. Solids,* **26** (1965) 2029-2035.
7. I.S.Tashlykov, S.M.Baraishuk. *Elemental composition, topography, and wettability of the surface of graphite modified by ion-assisted deposition of chromium coatings, Russian Journal of Non-Ferrous Metals*., **49 (**2008) 303-307.
8. J.E.Maslar, W.S.Hurs. *Raman spectroscopic determination of hole concentration in p-type GaSb, J. Appl. Phys.*, **103** (2008) 013502.
9. S.G.Kim, H.Asahi, M.Seta, J.Takizawa, S.Emura, R.K.Soni, S.Gonda, H.Tanoue. *Raman scattering study of the recovery process in Ga ion implanted GaSb, Journal of Applied Physics,* **74 (**1993) 579-585.
10. C.E.M.Campos, P.S.Pizani. *Strain effects on As and Sb segregates immersed in annealed GaAs and GaSb by Raman spectroscopy, Journal of Applied Physics,* **89** (2001) 3631-3633.
11. S.Winnerl, S.Sinning, T.Dekorsy, M.Helm. *Increased terahertz emission from thermally treated GaSb, Applied Physics Letters,* **85** (2004) 3092-3094.
12. J.H.Dias da Silva, S.W. da Silva, J.C.Galzerani. *Crystallization process of amorphous GaSb films studied by Raman spectroscopy, Journal of Applied Physics,* **77 (**1995) 4044-4048.
13. J.H.Dias da Silva, J.I.Cisneros, M.M.Guraya, G.Zampieri. *Effect of deviation from stoichiometry and thermal annealing on amorphous gallium antimonide films, Physical Review B,* **51** (1995) 6272-6279.

14. F.M.Liu, T.M.Wang, L.D.Zhang. *Raman properties of GaSb nanoparticles embedded in SiO_2 films, Chinese Physics*, **13** (2004) 2169-2173.
15. Qiao Zai-Xiang, Sun Yun, *He Wei-Yu, Liu Wei, He Qing, Li Chang-Jian. Raman scattering of polycrystalline GaSb thin films grown by the co-evaporation process, Chinese Physics B*, **18** (2009) 2012-2015.
16. Ю.А.Данилов, A.A.Biryukov, J.L.Gonçalves, J.W.Swart, F.Iikaway, O.Teschke. *Фотолюминесценция и комбинационное рассеяние света в пористом GaSb, сформированном ионной имплантации, ФТП*, **39** (2005)145-148.
17. Nobuo Kawamiya, Kengo Adachi. *Magnetic and Mossbauer Studies of Metamagnetic Fe_3Ga_4, Journal of the Physica Society of Japan*, **55** (1986) 634-640.
18. А.И.Дмитриева, А.В.Кочура, А.П.Кузьменко, Л.С.Паршина, О.А.Вонодворский, О.Д.Храмова, М.С.Дмитриева, Е.П.Кочура, А.Л.Васильев, Б.А.Аранзон. *Формирование магнитной анизотропии пленок GaMnSb термообработкой ЖЭТФ*, **154** №3(9) (2018) 613-620.
19. И.Е.Тысченко, В.А.Володин, В.П.Попов. *Комбинационное рассеяние света в сферических нанокристаллах InSb, ионно-синтезированных пленках оксида кремния, ФТП,* **53** (2019) 502-507.

GaSb-Fe_3Ga_4 EVTEKTİK KOMPOZİTİN RAMAN SPEKTRİ

İ.X. MƏMMƏDOV, D.H.ARASLI, R.N.RƏHİMOV, C.C.BABAYEV, A.Ə.XƏLİLOVA

GaSb-Fe_3Ga_4 evtektik kompozitin həcmi kristalının və nazik təbəqəsinin Raman spektrləri öyrənilib. Səthin quruluşu və topoqrafiyası, rentgen difraksiyası, AQM və DEM mikroskopları ilə tədqiq olunub. Raman spektr analizi ilə müxtəlif fazaların və strukturların rəqs tezlikləri araşdırılıb.

THE RAMAN SPECTRA OF GaSb-Fe_3Ga_4 EUTECTIC COMPOSITE

I.Kh.MAMMADOV, D.H.ARASLY, R.N.RAHIMOV, C.C.BABAYEV, A.A.KHALILOVA

The Raman spectra of bulk samples and thin films of the eutectic composite GaSb-Fe_3Ga_4 have been studied. microscopy Structure and topography of the surface have been studied by X-ray diffraction, AFM and SEM. The vibration frequencies of various phases and types of microstructures in the GaSb-Fe_3Ga_4 eutectic have been revealed by Raman spectroscopy.

УДК 537.311.33

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ЗОННОЙ ПЛАВКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СИСТЕМЫ InSb-GaSb

З.М.ЗАХРАБЕКОВА, В.К.КЯЗИМОВА, А.И.АЛЕКПЕРОВ, Г.Х.АЖДАРОВ

Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 131
zangi@physics.ab.az

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.2019

РЕФЕРАТ

В пфанновском приближении решена задача аксиального концентрационного распределения компонентов в кристаллах твердых растворов системы InSb-GaSb, выращенных новым модифицированным методом зонной плавки с использованием затравки из InSb. С учетом сложного характера изменения коэффициента сегрегации компонентов с составом расплава рассчитаны концентрационные профили твердых растворов, выращенных при различных длинах расплавленной зоны и составах исходных подпитывающих слитков InSb-GaSb. Показано, что результаты математического моделирования определяют оптимальные технологические параметры для выращивания монокристаллов InSb-GaSb с заданным однородным и переменным аксиальным составом и демонстрируют перспективность модифицированного метода выращивания твердых растворов этой системы.

Ключевые слова: InSb, GaSb, твёрдые растворы, пфанновское приближение, расплавленная зона, распределение компонентов.

Актуальность исследований полупроводниковых твёрдых растворов определяется возможностью управления фундаментальными параметрами кристалла путём изменения соотношения концентраций компонентов. Известно, что квазибинарные твёрдые растворы системы InSb-GaSb относятся к разряду перспективных материалов как в научном, так и в прикладном аспектах. Составные компоненты этой системы полностью растворяются друг в друге в любых соотношениях [1]. Значительное различие в значениях запрещённой зоны GaSb (~0,80эВ) и InSb (~0,23эВ) дает возможность прецизионно управлять величиной этого фундаментального параметра в кристаллах их твердых растворов путём простого изменения состава матрицы.

В данной работе выполнено математическое моделирование распределения компонентов в монокристаллах InSb-GaSb, выращенных новым модифицированным методом зонной плавки [2]. Цель - установление потенциала и перспектив модифицированного метода для выращивания монокристаллов InSb-GaSb с заданным переменным и постоянным составами.

На Рис.1 представлена, заимствованная из [2], концептуальная схема выращивания монокристаллов твердых растворов модифицированным методом зонной плавки с использованием затравки из менее тугоплавкого компонента. В тигель цилиндрической формы закладываются три предварительно изготовленных стержня с соответствующими составами и размерами (Рис.1а). Для случая нашей системы, над монокристаллической затравкой из InSb (1) последовательно размещаются стержень из поликристаллического InSb (2) и макрооднородный подпитывающий стержень из

InSb(1-x)GaSb(x) (3) с заданным x. В условиях вакуума проводится расплавление стержня 2 (Рис.1b, 4). В предстартовый момент начала роста кристалла температура на верхней и нижней границах расплава равна температуре плавления InSb. Рост кристалла на затравке идёт с момента включения механизма перемещения нагревателя и продолжается до полной перекристаллизации подпитывающего стержня (3). Длина зоны расплава Z до момента образования конечной расплавленной зоны поддерживается постоянной. Заметим, что суть модификации в данном случае заключается в том, что здесь стартовый материал расплавленной зоны 2 (Рис.1a) идентичен с таковым затравки в отличие от традиционного метода зонной плавки. Это обстоятельство решает важную проблему затравки, необходимой для получения монокристаллов InSb-GaSb с различным составом путём использования затравки из InSb.

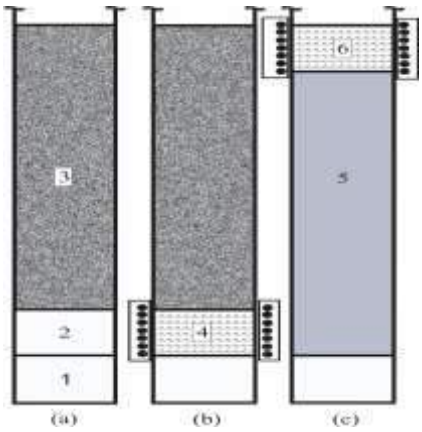


Рис.1

Схематическая диаграмма выращивания кристаллов InSb-GaSb модифицированным методом зонной плавки с использованием затравки из InSb.

Математическую задачу распределения компонентов вдоль кристаллов решали в пфанновском приближении при выполнении следующих стандартных условий [3]: скорость диффузии компонентов в расплаве обеспечивает его однородность; фронт кристаллизации расплава плоский и на нем существует равновесие между жидкой и твёрдой фазами; термическое изменение размеров материала при фазовых переходах пренебрежимо мало; коэффициенты сегрегации InSb и GaSb изменяются с составом расплава в соответствии с диаграммой равновесного фазового состояния этой системы. Заметим, что результаты сравнения математического моделирования концентрационных профилей компонентов в кристаллах твердых растворов, выполненные в этом приближении, показывают достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными при скоростях выращивания материала, обеспечивающих их монокристалличность [4-10].

Ниже введены следующие обозначения: L - суммарная длина исходных стержней (2) и (3) над затравкой (Рис.1); Z - длина расплавленной зоны; ℓ - длина перекристаллизированной части стержней от затравки; C - общая доля молекул второго компонента (GaSb) в расплаве; C_m^0 - доля GaSb в расплаве в стартовый момент кристаллизации; C_c , C_i , C_m - доли атомов второго компонента в растущем кристалле, подпитывающем стержне (3) и в расплавленной зоне, соответственно; $K = C_c/C_m$ - равновесный коэффициент сегрегации GaSb; V_c - объём расплава кристаллизирующийся в единицу времени; V_i - объём стержня (3), расплавляющийся в единицу времени; t - время.

С учетом принятых обозначений имеем

$$C_m = \frac{C}{V_m}, \quad \frac{dC_m}{dt} = \frac{\dot{C}V_m - \dot{V}_m C}{V_m^2},$$
$$V_m = V_m^0 - (V_c - V_i)t. \qquad (1)$$

По условию задачи считаем, что в процессе всего технологического цикла перекристаллизации стержней (2) и (3) V_c и V_i не зависят от времени и до момента образования финальной расплавленной зоны значения параметров V_c и V_i остаются неизменными. В этом случае, на участке длиной L-Z от затравки, справедливы следующие уравнения

$$V_m = V_m^0,\ C_m^0 = 0,\ \ V_i = V_c,\ \dot{C} = V_i C_i - V_c C_m K. \qquad (2)$$

С учетом уравнения (2) из (1) после ряда преобразований и интегрирования имеем

$$\int_0^{C_m} \frac{dC_m}{C_i - C_m K} = \frac{V_c t}{V_m^0} = \frac{l}{Z}. \qquad (3)$$

С момента образования финальной расплавленной зоны длиной Z имеем

$$V_m = V_m^0 - V_c t,\ \dot{V}_m = -V_c,\ \dot{C} = -V_c\, C_m K. \quad (4)$$

С учётом (4) из (1) после преобразований и интегрирования получим

$$\int_{C_{mf}^0}^{C_m} \frac{dC_m}{C_m - C_m K} = \ln \frac{V_m^0}{V_m^0 - V_c t}, \qquad (5)$$

здесь C_{mf}^0 концентрационная доля GaSb в расплаве в стартовый момент кристаллизации финальной расплавленной зоны. По аналогии с (3) запишем (5) в следующем виде

$$\gamma \equiv \frac{l^*}{Z} = 1 - \exp\left[- \int_{C_m}^{C_{mf}^0} \frac{dC_m}{C_m K - C_m} \right], \qquad (6)$$

здесь введены обозначения l^* и $\gamma = V_c t / V_m^0$, соответствующие длине и доле кристаллизованной части расплава конечной зоны в момент *t*.

Уравнения (3) и (6) определяют концентрационные профили компонентов в кристаллах InSb-GaSb, выращенных модифицированным методом зонной плавки с использованием затравки из InSb.

Вычисление концентрационных профилей компонентов в слитках InSb-GaSb по уравнениям (3) и (6) требует знания аналитической зависимости K от C_m для решения соответствующих интегралов. В рассматриваемой системе значение K изменяется сложным образом от состава расплава C_m в интервале от ~12 до 1 и не поддается описанию конкретным соотношением [1]. Это обстоятельство приводит к необходимости вычисления интегралов в (3) и (6) численным методом путём определения сопряжённых значений K в соответствующих интервалах изменения C_m по данным диаграммы равновесного фазового состояния системы.

Рис.2 демонстрирует характерные расчетные концентрационные профили GaSb вдоль кристаллов InSb-GaSb, выращенных модифицированным методом зонной плавки. Расчёты выполнены для трех различных значений C_i исходных подпитывающих стержней твердых растворов InSb-GaSb при заданной длине Z=0.1L. Как видно, в начальной части кристаллов имеет место достаточно резкое возрастание концентрации GaSb, затем по мере дальнейшего роста кристалла, достигается насыщение, при котором $C_c \approx C_i$. Длина начального участка с растущей концентрацией второго компонента зависит от состава подпитывающего слитка C_i, значения и скорости изменения коэффициента сегрегации K с составом расплавленной зоны C_m. Обращается внимание на достаточно быстрый переход кривых 1-3 в область плато, свидетельствующий об однородности кристаллов InSb-GaSb на достаточно большом протяжении.

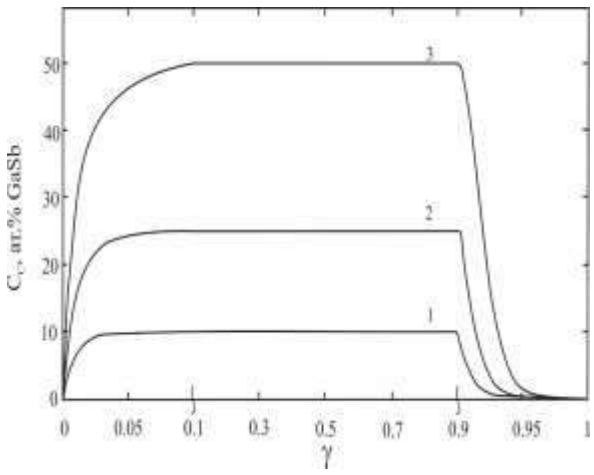


Рис.2

Расчетные концентрационные профили GaSb вдоль кристаллов InSb-GaSb при Z=0.1L, выращенных с использованием затравки из InSb: кривые 1-3 отвечают значениям C_i =0.10; 0.25; 0.50, соответственно.

Аксиальные концентрационные распределения GaSb в процессе перекристаллизации конечной зоны демонстрируют крутой спад

концентрации этой компоненты по длине кристалла от значения $C_c \approx C_i$ до $C_c \approx 0$.

На Рис.3 представлены расчетные кривые концентрационного распределения второй компоненты вдоль кристаллов InSb-GaSb, выращенных при трех различных значениях Z. В представленном примере в расчетах состав всех подпитывающих слитков принят C_i=0.3. Как видно, операционный параметр Z существенно влияет на перераспределение компонентов при зонной перекристаллизации исходного подпитывающего стержня InSb-GaSb заданного состава. При этом, длина как однородной, так и неоднородной по составу части кристалла определяется величиной Z расплавленной зоны. Аксиальные концентрационные распределения GaSb в слитке с момента образования конечной расплавленной зоны, как и в случае представленном на Рис.2, демонстрируют крутой спад концентрации этой компоненты по длине кристалла до значения $C_c \approx 0$ в конце слитка.

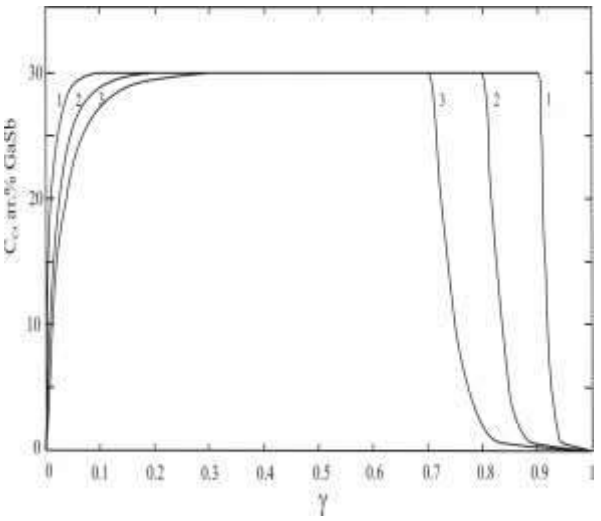


Рис.3

Расчетные концентрационные профили GaSb в кристаллах InSb-GaSb выращенных с использованием затравки из InSb при C_i=0.3: кривые 1-3 соответственно для значений Z= 0.1; 0.2 и 0.3L.

Семейства кривых, представленных на Рис.2 и Рис.3 наглядно демонстрируют потенциал, модифицированного метода с использованием затравки из InSb для получения монокристаллов InSb-GaSb с заданными аксиальными составами во всем непрерывном ряду этих твердых растворов. При этом, результаты математического моделирования определяют оптимальные технологические параметры для выращивания монокристаллов InSb-GaSb с заданным однородным и переменным аксиальным составами.

1. S.C.Tsaur, S.Kou. *Growth of Ga1-xInxSb alloy crystals by conventional Czochralski pulling, J. Crystal Growth,* **249** (2003) 470-476.
2. Z.A.Agamaliev, M.A.Ramazanov, G.Kh.Azhdarov. *Модель модифицированного метода зонной плавки твердых растворов в системе InAs–GaAs, Inorganic Materials,* **55** №8 (2019) 205-209.
3. В.МГлазов, В.С.Земсков. Физико-химические основы легирования полупроводников, Москва, Наука, 371.
4. G.Kh.Azhdarov, T.Kucukomeroglu, A.Varilci et. al. *Distribution of Components in Ge-Si Bulk Single Crystals Grown under the Continuous Feeding of the Melt with the Second Component (Si), J. Crystal Growth,* **226** (2001) 437-442.
5. I.Yonenaga. *Czochralski Growth of Heavily Impurity Doped Crystals of GeSi Alloys, J. Crystal Growth,* **226** (2001) 47-51.
6. D.Bliss, B.Demczyk, B.Anselmo et. al. *Silicon-Germanium Bulk Alloy Growth by Liquid Encapsulated Zone Melting, J. Crystal Growth,* **174** (1997)187-193.
7. N.V.Abrosimov, S.N.Rossolenko, W.Thieme. et. al. *Czochralski Growth of Si-and Ge-Rich SiGe Single Crystals, J. Crystal Growth,* **174** (1997) 182-186.
8. П.ГАждаров, Н.А.Агаев. *Component Distribution in Ge-Si Crystals Grown from the Melt, Неорганические материалы,* **35** (1999) 763-765.
9. K.Kadakura, Y.Takano. *Germanium-Silicon Single Crystal Growth Using an Encapsulant in a Silica Ampoule, J. Crystal Growth,* **171** (1997) 56-60.
10. C.Marin, A.G.Ostrogorsky. *Growth of Ga-Doped Ge0.98Si0.02 by Vertical Bridgman with a Baffle, J. Crystal Growth,* **211 (**2000) 378-383

MODİFİKASİYALANMIŞ ƏRİNTİ ZOLAQ ÜSULU İLƏ BƏRK MƏHLULLARIN ALINMASI: InSb-GaSb MONOKRİSTALLARI SİSTEMİNDƏ KOMPONENTLƏRİN PAYLANMASININ MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

Z.M. ZÖHRABBƏYOVA, Ə.İ. ƏLƏKBƏROV, V.K. KƏZIMOVA, H.X. ƏJDƏROV

Modifikasiyalanmış ərinti zolaq üsulu və InSb maya monokristalının tətbiqi ilə alınan InSb-GaSb bərk məhlul kristallarında komponentlərin konsentrasiyasının aksial paylanma məsələsi Pfann yaxınlaşmasında həll edilib. Kristallaşma proseslərini xarakterizə edən parametrlərin müxtəlif qiymətlərində (belə-ki ərinti zolaq uzunluğu, qidalandırıcı makrobircins InSb-GaSb çubukların tərkibi) alınan bərk məhlul monokristallarında komponentlərin paylanması təyin edilib. Alınan nəticələrin analizi verilmiş bircinsli və ya dəyişən tərkibli InSb-GaSb monokristallarının alınmasını təmin edən optimal şərtləri müəyyən edir. Göstərilib ki modifikasiyalanmış ərinti zolaq üsulu yarımkeçirici bərk məhlul monokristallarının alınması üçün perspektivdir.

A MODIFIED FLOTING-ZONE TECHNIQUE FOR SOLID SOLUTIONS: MODELING OF THE COMPONENS DISTRIBUTIONS IN SINGLE CRYSTALS OF InSb-GaSb SYSTEM

Z.M. ZAKHRABEKOVA, V.K. KAZIMOVA, A.I. ALEKPEROV, G.Kh. AZHDAROV

A problem of the component concentration distribution along of InSb-GaSb crystals grown by the modified zone levelling technique using InSb seed has been solved in Pfann approximation. Components concentration distribution along the crystals grown at different process parameters, such as the molten zone length, and compositions of macrohomogeneous InSb-GaSb feeding rods has been found. Analysis of the obtained results maked it possible to optimize conditions for the growth of single crystals of InSb-GaSb solid solutions with desired uniform and graded compositions. It has been shown that the modified floating zone technique was a promising method for growing single crystals of semiconductor solid solutions.

UOT 621.311

ENERJİ SİSTEMLƏRİNDƏ YENİ TEXNOLOGİYALARIN ANALİZİ

A.M.HƏŞİMOV, E.E.NOVRUZOVA

AMEA, Fizika İnstitutu
AZ-1143, Baku, H.Cavid pr., 131
vefa86haciyeva@gmail.com

Daxil olub: 12.06.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: informasiya, elektrik təminatı, effektivlik, enerji itkisi, texnologiya, funksional asılılıq.

REFERAT

Köhnə və təzə elektrik stansiyalarında yeni texnologiyalar analiz olunur. Şəhər və kənd şəraitində enerji təminatının fərqli cəhətləri izah olunmuşdur. İsbat olunmuşdur ki, xarici mühitlə əlaqə enerji təminatında əsas faktordur. Yeni texnologiyaların tətbiqi dövrənin effektiv işlənməsini təmin edir. Elektrik stansiyalarının effektiv işlənməsinin bəzi şərtləri analiz edilmişdir.

GİRİŞ

Müasir enerji sistemlərinin avtomatlaşdırılması, onlara ərazi bütövlüyündə bir kompleks kimi baxmaq tələb edir. Bu sistemlərdə horizontal və vertikal olaraq baxılır [1]. Horizontal birləşmə enerji sistemlərinin avtomatlaşdırılması, idarəetmə administirasiya müəssisələri, birgə informasiya dövrəsi kimi sahələri birləşdirir. Vertikal birləşmə informasiyanın təşkilatının kompyuter vasitəsilə birləşdirilir və yayılır. Bu informasiya sistemində əsas rolu televizor informasiyası oynayır [2]. Enerji sistemlərinin ərazi paylanması mərkəzləşmiş [3] idarəetmə şəklində istehsalı və təsərrüfat yaradıcılığını tənzimləyir. Belə sistemlərdə informasiyanın planlaşdırılması aşağıdakı kimi istiqamətlərdə aparılır. Elementlər arasında asılılıqların quruluşu nəzərə alınmaqla analizi, xarici mühitin funksiya şəklində analizi, sistemlərarası və xarici mühitlə əlaqənin analizi, başlanğıc halın fundamental analizi. Bu analizlərin əsas məqsədi idarəetmə sistemlərinin funksional asılılıqlarını hərtərəfli analiz etməkdir. Prayektləşdirilmənin analizi tətbiq olunan texnologiyanın vacibliyini müəyyən edir. Bu analizlərdən alınan statistik məlumatlar olan vəziyyəti araşdırmaqdan ibarətdir. Axırıncı olaraq bu statistik məlumatlar izah olunur. Məlumatların yığılması çətin və məhsuliyyətli işdir. Məlumatlar asan və çətin yığıla bilər [3]. Tapılalan məlumatlar ekspertlər tərəfindən yoxlanılması və qəbul edilməlidirlər. Paylanmış informasiyanın idarəetmə sistemləində analizi strategiyanı müəyyən edir. Analoji analiz xarici mühit üçün də aparılır. Başlanğıc halın analizi quruluşun təyinindən başlayır, yəni xarici mühitin tərkibi təyin olunur (əhalinin sosial tərkibi, əhalinin məşğulluğu, əhalinin gəlirləri, istehsalat quruluşları və sairə). Bu analizlər xarici mühitin əsasən məşğulluq istiqamətini (vektorunu) təyin edir. Bundan sonra xarici komponentlər arasında informasiya dəqiqləşdirilir və xarici mühitin xassəsi müəyyən olunur. Xarici mühitlə paylanmış informasiya arasında əlaqənin analizi, əlaqənin növünü və xarakterini təyin edir. Bu analizlər qarşılıqlı əlaqənin lazım olmayan hissələrin ləğv edir. Beləliklə effektiv və sərfəli əlaqə modeli müəyyən olunur. Optimal informasiya modeli müəyyən olunandan sonra enerji sistemlərinin giriş və çıxış xarakteristikaları təyin olunur. Optimal informasiya həmişə yaxşılaşmalı və asanlaşmalıdır. Sistemlərin birgə fəaliyyəti olduğundan informasiya xarakteristikalarının birinin dəyişməsi, dərhal digərlərinin dəyişməsini yaradır. Informasiyanın yüksək effektivliyə nail olması, yuxarıda göstərilən analizlərin dəqiqliyini tələb edir. Belə analizlər əvvəlcədən planlaşdırılan strategiyanın dəqiqliyindən və ehtibarlı olmasından asılıdır. Planlaşdırılma riyazi metodlarla icra olunur. Riyazi araşdırmalar dəqiq və konkret məsələ həll edir. Planlaşdırmanın əsas məsələsi istehsalatın optimal və real buraxılış həcmi müəyyən edir. Burada ictimai tələb əsas xarakte-

ristika hesab olunmalıdır və istehsalda xammal ehtiyatı (yanacaq növləri) nəzərə alınmalıdır. Enerji sistemlərində informasiya texnologiyalarında çoxlu problemlər mövcuddur. Müasir zamanda enerji sistemlərində avtonom olaraq informasiyanın toplanması və yayılması, informasiyanın verilməsi (yayılması) üçün komnukasiyanın zəif olması, informasiyanın elektrik sistemlərində olan avadanlıqlardan funksional asılılığı, müasir zamanda informasiyanın yığılması və optimal effektivliklə analizi, elektrik dövrələrində informasiyanın qorunması v.s. bunları icra etmək üçün energetika texnologiyaları üzərində elmi tətqiqatlar olmalıdır. Müxtəlif kompaniyalar (Avropa ölkələrində, Rusiyada, Çində) bu tətqiqatları icra edirlər, ancaq monolit tətqiqat yoxdur. Dünyada olan energetika komponiyaları ərazi miqyasına və əhali sayını əsas qəbul edərək çalışır, ona görə də idarəetmədə informasiya oxşarlığı yoxdur. Bunlara baxmayaraq bütün ölkələrdərdəki energetika kompaniyaları yeni texnoloji üsulları izləyir və tətbiq edir. Enerji üzərində nəzarət informasiya sisteminin aktual və vacib məsələdir. Yalnız müştəri ilə yox, idarəetmə biliklərlə qarşılıqlı əlaqə, dünya energetika bazar ilə əlaqə informasiya vasitəsilə yaranır. Texnologiyanın tətbiqi ilə yeni yaranacaq elektrik sistemlərinin yerini, gücünü proqramlaşdırmaq mümkündür. Enerji sistemlərində çalışan əməkdaşların bilik səviyyəsi, sayı yaşları ixtiyari kompaniya üçün vacib xarakterik faktorlardır. Məlumatların analiz sürəti, dəqiqliyi əməkdaşların intektual səviyyəsindən çox asılıdır. Elektrik enerjisinin paylanmasında avtomatlaşdırma və informasiya üç əsas istiqamət hissə ilə xarakterizə oluna bilər.

1. Elektrik dövrəsinin iş rejimi idarə edən dispetçer xidməti. Bu xidmətdə xüsusi avtomatlaşdırılmış idarəetmə var. Məlumatlar disperter salonuna daxil olur və sistemin iş rejimi, vəziyyəti analiz olunur, bu salondan qoşma, açılma idarə olunur.
2. Transport idarəsinin avtomatlaşdırılması, buraya texniki hesabat, elektrik enerjisinin faydalı buraxılışı, elektrik enerjisinin itkisi. Burada informatik məlumatlar əsas rol oynayır.
3. Elektrik enerjisinin paylanması və verilməsində plan üzrə təmir işlərinin vaxtında aparılması. Burada effektiv enerji verilməsi üçün dayanma hallarını azaltmaq vacibdir.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

Beləliklə müxtəlif kompaniyaların tətbiq etdikləri yeni texnologiyalar yenilərinin yaranmasına səbəb olur.

Kənd yerlərində elektrik təminatı özünə məxsus xüsusiyyətlərə malikdir. kənd əhalisinin və müəssisələrinin elektrik təminatı nəzarət dərəcəsindən, texniki baxışdan, avtomatlaşdırmaq prosesindən, optimal iş rejimindən ibarətdir. Elektrik sistemlərində idarəetmə prinsiplərinin avtomatlaşdırılması ilə birlikdə kənd yerlərində fərqli olur. Avadanlıqların təmiri qısa müddətdə yerinə yetirilməli, yerli şəraiti, havanı nəzərə alaraq informasiya vaxtında verilməlidir. Aydındır ki, intelektual elektrik stansiyaları ənənəvi stansiyalardan çox fərqlənir. Bu stansiyaların işlənməsi fərqli amillərdən asılıdır. ənənəvi stansiyada müştəri ilə qarşılıqlı əlaqə məhduddur, intelektual stansiyada yüksəkdir. Ənənəvi stansiyada ölçmə mexaniki, intelektual stansiyada rəqəmsal, ənənəvi stansiyada xidmət və vəziyyətin yoxlanması insanlarla, intelektual stansiyada kənardan nəzarət və təmir xarab olanda, ənənəvi stansiyada gücün idarəedilməsi məhdud, intelektual stansiyada elastiki, ənənəvi stansiyada elektrik enerjisinin keyfiyyəti çətin idarə olunur, intelektual stansiyada elektrik verilişi aktiv elementlərdən ibarətdir və dövrənin parametrlərini dəyişə bilir. Intelektual stansiyalardan elektrik enerjisinin verilməsini dəyişmək olur. Bu stansiyaların inşaat sxemi buna imkan verir. Intelektual stansiyalarda yeni texnologiyaların tətbiqinə imkan çoxdur. Bu stansiyada məsafədən ölçmə ilə məlumatlar alınır və informasiya olunaraq paylanır. Intelektual stansiyalar elektrik təminatında yeni etapdır. Bu stansiyalarda dövrəyə xidmət çox-çox azalır, davamlılıq artır, qəza halları azalır və tez tənzimlənir. Müştərilərlə aktiv əlaqə elektrik enerjisinin keyfiyyətini artırır. Kənd yerlərində keyfiyyətli və etibarlı enerji təminatı kənd sənayesinin və məhsullarının artması deməkdir.

Elektrik stansiyalarında enerji etkisinin hesabatı vacib məsələdir. Paylayıcı elektrik stansiyalarında texniki avadanlıqların xarab olmasından enerji itkisi çox olur. Ona görə texniki baxışlar yeni texnologiyalarla təmin olunmalıdır. Paylayıcı stansiyalarda proseslərin idarə olunması, dəqiq riyazi metodlara əsaslanmalıdır. Paylayıcı stansiya-

ların istismarı yeni texnologiyalara əsaslanmalı və informasiya olunmalıdır. Qeyri müəyyənlik mümkün qədər azalmalıdır. Enerji itkisinin idarə olunması yeni yanaşmalara əsaslanmalıdır. Paylayıcı stansiyalarda elektrik enerjisinin itkisi hesabatı rejim parametrlərinin dəyişməsini avtomatmaşdırılma yolu ilə olmalıdır. Məlumatların analizi zamanı ərazinin strukturu nəzərə alınmalıdır. İnformasiya anlaşılan və inandırıcı olmalı və ciddi riyazi hesabatdan alınmalıdır. İnformasiya qeyri-bircins olanda (anlaşılmaz) elektrik ötürmə prosesi qarışır və iş rejimi pozulur. Dövrə mürəkkəb olduqca qəbul olunan texnologiyada xəta çox olur. Enerji itkisinin sistemli analizi, keçmişdə, hal-hazırda və gələcəkdə informatik olaraq yayılmalıdır. Elektrik stansiyalarında enerji itkisinin hesabatı fərqli olur və müqayisə olunaraq optimal iş rejimi seçilir. Elektrik sistemlərində enerji itkisi analiz olaraq, tətbiq olunan texnologiyalar sintez olunur və onların effektivlisi seçilir. İtki hesabatında stansiyada istifadə olunan aqreqatların parametrləri dəqiq təyin olunmalı və onlar lazım olsa yeniləri ilə əvəz olunmalıdır.

Enerji itkisinin tətqiqi aşağıdakı dinamika əsasında olmalıdır. Gərginliyin növünə əsasən, itkisinin növləri, avadanlıqların növünə əsasən elektrik enerjisinin dövrəyə qoşulması əsasında, dövrə elementlərinin boşalması əsasında, dövrənin hissəsinə elektrik enerjisinin verilməsi əsasında, informasiya selinin keyfiyyəti əsasında, vaxtı intervalı əsasında, belə keyfiyyətlər riyazi ehtimallar əsasında hesablanır və dəqiq qiymətlər alına bilməz. İtkinin minimum olması aşağıdakı kriteryalara əsaslanır.

Elektrik enerjisinin itkisində başlanğıc halın analizi və informasiyası, başlanğıc halın birləşmə halının informasiyası, ölçü cihazlarının dəqiq işləməsi, stansiyanın birləşmə formaları, paylayıcı dövrənin ekvivalent sxemi, metroloji hesabat, komersiya itkilərinin quruluş analizi, proqram metodla texniki itkinin əvvəlcədən proqramlaşması, bunlar əsasında itkinin azalması üçün komplekt tədbirlər hazırlanmalıdır.

1. Е.Ю.Косенко, В.Ю.Евтушенко. *Оценка параметров структуры информационно-управляющих систем в энергетике, Известия ЮФУ, Технические науки*, **102** №1(2010) 130-136.
2. Е.Ю.Косенко, С.С.Макаров, В.И.Финаев. *Методы моделирования и проектирования распределенных информационно управляющих систем, Ростов-на-Дону Из-во Рост. Университета,* (2011) 2004.
3. М.З.Зеуровский, А.В.Добронагов, Т.Н.Помтеранцева. *Исследование социальных процессов на основе методологии системного анализа, Киев, Наукова Думка,* (1977) 221.

LATEST TECHNOLOGY ANALYZES IN ENERGY SYSTEMS

A.M.HASHIMOV, E.E.NOVRUTHOVA

In old and new power plants have been analyzed new technologies. It has been shown that energy supply in urban and rural areas was significantly different. As a result of the analysis, it has been obtained that the relationship with the external environment in the power supply system is the main information factor. The use of new technological methods reduces energy losses and increases the efficiency of networks.

Some conditions for the efficient operation of power plants have been analyzed.

НОВЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

А.М.ГАШИМОВ, Э.Э.НОВРУЗОВА

В энергетических системах анализируются новые технологии в старых и в новых электростанциях. Показано, что энергоснабжение в городских и в сельских местах существенно отличаются. В результате анализа, получено что, взаимосвязь с внешной средой в процессе энергоснабжения является основным информационным фактором. Применение новых технологических методов снижает потери энергии и повышает эффективность работы сетей.

Анализированы некоторые условия эффективной работы электростанций.

УДК 538.911; 538.958

КРАЕВОЙ ЭКСИТОН В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$

С.Г.ДЖАФАРОВА

Гянджинский Государственный Университет
г.Гянджа, пр.Г.Алиева 187
ekerimova@physics.science.az

Получена: 21.05.2019
Принята к печати: 01.09.2019

РЕФЕРАТ

Выращены монокристаллы твердых растворов двойного замещения $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ (x=0÷0,3). Установлено, что край оптического поглощения этих твердых растворов формируется прямым экситоном с положительным температурным коэффициентом, составляющим в среднем $2\cdot10^{-4}$эВ/К. Обнаружена немонотонность изменения энергии экситона в зависимости от состава твердого раствора, хотя общий характер этой зависимости - смещение в длинноволновую область.

Ключевые слова: твердые растворы, край оптического поглощения, экситон.

Твердые растворы тройных полупроводниковых соединений класса $TlA^{III}B^{VI}_2$ (A - In, Ga; B - S, Se, Te) уже давно привлекают внимание исследователей. Смешанные соединения этого класса дают множество возможностей варьирования их физических параметров, что позволяет успешно применять их в качестве оптических анализаторов, фото- и рентген-преобразователей, тензодатчиков [1,2]. Система $TlGaS_2$-$TlInSe_2$ исследовалась в работе [3], где на основе дифференциально-термического и рентгенофазового анализов построена диаграмма состояний и показано, что в этой системе образуются ограниченные твердые растворы, причем растворимость $TlInSe_2$ в $TlGaS_2$ составляет около 50мол%. Исследованию фото- и рентген-проводимости монокристаллов $Tl(GaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ ($0,1\leq x\leq0,5$) посвящена работа [4], в которой установлено, что фото- и рентген-чувствительность этих твердых растворов растет по мере увеличения **x**, а максимум спектральной чувствительности при этом смещается в сторону длинных волн.

Твердые растворы $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ (x=0; 0,005; 0,02; 0,1; 0,2; 0,3) были синтезированы нами в графитизированных кварцевых ампулах по методике, описанной в работе [3]. Затем модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера были выращены их совершенные монокристаллы. Все выращенные монокристаллы $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ (x=0÷0,3) обладали слоистой структурой и позволяли изготавливать образцы путем расщепления слитка по плоскостям естественного скола.

Для изучения спектров оптического поглощения полученных твердых растворов двойного замещения $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ (x=0÷0,3) изготавливались образцы в форме тонких пластинок толщиной от 20 до 50мкм. Свет направлялся на образцы перпендикулярно слоям параллельно кристаллографической оси **c**. Исследование спектров пропускания проводилось при помощи монохроматора МДР-23 и азотного криостата с образцом на хладопроводе и возможностью стабилизации температуры в интервале 77÷380К (точность стабилизации ±0,5К). В качестве приемника излучения использовался ФЭУ-100. Разрешение установки составляло 2Å.

Известно, что край поглощения кристалла $TlGaS_2$ формируется прямой экситонной линией, которую удается наблюдать вплоть до температур 180-200К. Кроме того, $TlGaS_2$ обладает весьма редко встречающейся у полупроводников температурной зависимостью ширины запрещенной зоны, имеющей положительный ко-

эффициент. Все это вызывает интерес к исследованию края оптического поглощения твердых растворов $TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$, полученных на основе полупроводникового соединения $TlGaS_2$ замещением блока GaS_2 на $InSe_2$ вплоть до 30 атомных процентов.

Эксперимент показал, что, несмотря на двойную замену, структура края поглощения монокристаллов $TlGaS_2$ и твердых растворов $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ (x=0÷0,3) существенно не отличается. Во всех изученных составах наблюдается краевая экситонная полоса поглощения, связанная с рождением прямого экситона.

Получены температурные зависимости положения экситонного пика для всех составов в интервале температур 77÷180К. Эти зависимости приведены на Рис.1. Можно видеть, что для всех изученных составов сохраняется положительный знак температурного коэффициента максимума экситонной полосы. Если принять во внимание слабую зависимость энергии связи экситона от температуры, то данный факт говорит о росте, как и в $TlGaS_2$, ширины запрещенной зоны всех этих соединений с температурой.

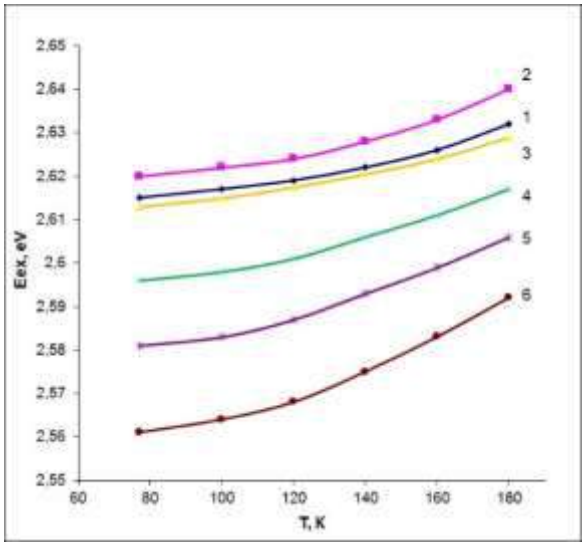


Рис.1

Температурные зависимости энергетического положения экситонного пика в монокристаллах $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$, при значениях **x**:
1 - 0; 2 - 0,005; 3 - 0,02; 4 - 0,1; 5 - 0,2; 6 - 0,3.

Изменение энергии экситона в зависимости от состава твердого раствора $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ при температуре 77К представлено на Рис.2, откуда следует, что за исключением одного состава (x=0,005), во всех изученных нами составах наблюдается монотонный спад энергии краевого экситона с ростом **x**. К примеру, при Т=77К для состава с 30% $TlInSe_2$ максимум экситонной полосы смещен на 54мэВ в длинноволновую сторону по сравнению с $TlGaS_2$. Надо отметить, что, как видно из Рис.1, температурный коэффициент максимума экситонного пика $\partial E_{ex}/\partial T$, в свою очередь, с изменением состава твердого раствора, т. е. с ростом **x**, возрастает. Средняя величина $\partial E_{ex}/\partial T$ составляет примерно $2\cdot10^{-4}$эВ/К.

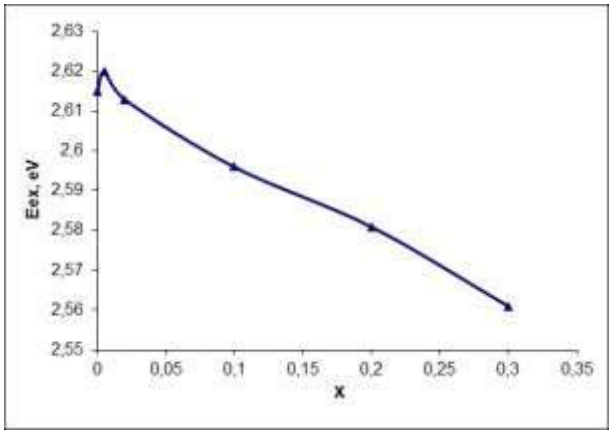


Рис.2

Зависимость положения краевого экситонного пика в твердых растворах $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ от состава при температуре 77К.

Пока не ясно с чем связан такой сложный характер смещения экситонного пика при замене GaS_2 на $InSe_2$, однако естественно было бы ожидать уменьшения ширины запрещенной зоны при такой замене, так как соединение $TlInSe_2$ имеет по сравнению с $TlGaS_2$ намного более узкую запрещенную зону.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о довольно сложном процессе, происходящем в зонной структуре полупроводникового кристалла $TlGaS_2$, связанным с частичной заменой GaS_2 на $InSe_2$.

Таким образом, установлено, что в твердых растворах двойного замещения $(TlGaS_2)_{1-x}(InSe_2)_x$ (x=0÷0,3) край оптического

поглощения формируется прямым экситоном, температурный коэффициент которого имеет положительный знак, как и в $TlGaS_2$. С ростом **x** $\partial E_{ex}/\partial T$ растет, а энергия экситона монотонно убывает (за исключением состава с x=0,005).

1. Г.Д.Гусейнов, Н.Д.Джураев, С.Х.Умаров. *Стационарные характеристики фотопроводимости смешанных кристаллов $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$, Известия АН Уз. ССР, сер. физ.-мат. наук.* **6** (1984) 33-36.
2. И.Нуритдинов, С.Х.Умаров. *Монокристаллы $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ - эффективный материал для полупроводниковой тензометрии, Перспективные материалы*, **6** (2002) 33-36.
3. Э.М.Керимова, Г.Д.Гусейнов, Д.Г.Агамалиев, Ф.М.Сеидов. *Физико-химическое исследование системы $TlInSe_2$-$TlGaS_2$, Доклады АН Азерб. ССР, Сер. физ.-мат. наук*, **6** (1987) 81-84.
4. Э.М.Керимова, С.Н.Мустафаева, Р.Н.Керимов, Г.А.Гаджиева. *Фото- и рентгенопроводимость твердых растворов $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$, Неорганические материалы,* **35** (1999) 1313-1314.

$(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ BƏRK MƏHLULLARDA SƏRHƏD EKSITONU

S.Q.CƏFƏROVA

$(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ (x=0÷0,3) ikiqat əvəzlənmiş bərk məhlul monokristallari yetişdirilmşdir. Müəyyən edilmişdir ki, bərk məhlullarin optik udma sərhədi, temperatur əmsalının müsbət işarəli $2\cdot10^{-4}$eV/K orta giymətində düz eksiton kecidi ilə formalaşır. Eksiton enerjisinin bərk məhlulun tərkibindən asılılığı geyri monoton xarakterlidir, ümumilikdə isə bu asılılq uzundalğalı oblasta sürüşmə ilə xarakterizə olunur.

EDGE EXCITON IN SOLID SOLUTIONS $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$

S.G.JAFAROVA

The single crystals of solid solution of double replacement $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ (x=0÷0,3) have been grown. It has been established that the edge of optical absorption of these solid solutions was formed by straight line exciton with the positive temperature coefficient averaging at $2\cdot10^{-4}$eV/K. It has been found that changes of exciton energy depending on solid solution structure were nonmonotonic, though the combined character of this dependence was the displacement to longwave range.

УДК 524.338

ОБ ОДНОЙ ОСОБЕННОСТИ МОЛОДОЙ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ GW ОРИОНА

Г.Б.МАМЕДХАНОВА

Институт Физики НАН Азербайджана
AZ1143, г. Баку, пр.Г.Джавида 131

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.20

Ключевые слова: молодые звезды, фотометрия, спектроскопия, двойственность, GW Ori.

РЕФЕРАТ

В работе анализируются наблюдательные данные спектрально-двойной системы типа Т Тельца - GW Ori. Недавнее открытие методом спектр-интерферометрии в ИК-части спектра третьего компонента системы приводит к некоторым противоречивым результатам и усложняет интерпретацию кривой блеска системы, приведенной ранее другими авторами. Показано, что, используя элементы теории звездообразования, можно качественно объяснить исчезновения затмения в системе GW Ori.

ВВЕДЕНИЕ

По современным представлениям в протозвездной стадии начальные массы звезд зависят от аккреции газа, которая происходит на поверхность звезды через аккреционный диск. В случае двойных или кратных звезд, из-за существования дополнительных резервуаров околозвездного вещества, картина еще более сложная [1-2]. Для понимания природы таких возмущений, источников и природы аккреции необходимы постоянные наблюдения двойных и кратных систем. Одной из таких двойных молодых звезд является GW Ori.

Спектральные наблюдения Джоя [3,4] показали, что эта звезда имеет яркие линии H, K CaII и бальмеровской серии водорода, и спектральный класс ее соответствует dK5e. Звезда входит в молодой комплекс λ Ori [5]. Бонсак и Гринснейн [6] показали присутствие в спектре особо сильной линии Li I λ6707Å. Спектральный класс GW Ori также оценивался Бонсаком и Гринстейном [6] и Джоем и Вильсоном [3], как dK3e, в то время как Хартман и др. [7] и Кохен и Кухи [8] определили его как G5V, а Хербиг [9], как G8V.

Лучевые скорости GW Ori были определены Кухи [10] 18км/с, Хербигом [9] и Хартманом и др. [7] примерно 34км/с. Спектральные наблюдения профилей линий H_α и D NaI показали, что GW Ori типичная звезда типа Т Тельца с широкими эмиссионными линиями [11].

Скорость вращения звезды оценивается порядка ~40км/с [11, 2]. Согласно [11], эмиссия в линии Hα достигает W_λ=46Å, в то время как вуалирование фотосферных линий абсорбции незначительно. Джонстоном и Пенстоном [13] обнаружено магнитное поле на поверхности звезды около 1110Гс.

Фотоэлектрические наблюдения Мендозы [16], Мосидзе [17], а также наблюдения последних лет Хольтзмана и др. [18], Бауера и др. [19], показали, что изменения цветов и блеска звезды в отдельных наблюдениях достигает $0^m.4$. Бауером и Бертоутом [20] был найден период переменности блеска для GW Ori, равный 3.3 дням, с амплитудой $0^m.1$ в *U*-фильтре. Авторы объяснили причину переменности блеска звезды наличием пятен на поверхности звезды. По данным Исмаилова [21], звезда GW Ori находится, в основном, в ярком состоянии блеска, но временами происходят ослабления с амплитудой, доходящей до $0^m.6$ в полосе *U*, и до $0^m.3$ в полосах *B* и *V*, соответственно. Из спектральных наблюдений Исмаилова [21] видно, что спектральный класс звезды меняется в интервале G0-G5, а для абсолютной светимости получено значение $M_V=+4^m$. Из ана-

лиза результатов фотометрических наблюдений Хербст и др. [22] пришли к выводу, что одной из причин переменности GW Ori, может быть переменная, околозвездная экстинкция. Во многих работах [23,24] было показано существование значительного ИК-избытка в спектре звезды.

Мэтью и др. [14] обнаружили, что звезда GW Ori является спектроскопической двойной с орбитальным периодом P≈242 дня. Полученные авторами спектроскопические элементы орбиты являются необычными, т.к. двойные системы с солнечными массами компонентов редко имеют круговую орбиту при таком значении орбитального периода. Кроме того, GW Ori имеет большой ИК-избыток, и по расчетам Мэтью и др. [14] из полной $L_{bol}=70L_{\odot}$ светимости более половины ($44L_{\odot}$) дает аккреционный диск, а лишь $26L_{\odot}$ дает фотосфера. Учитывая данные о скорости вращения vsini~40км/сек [11,12], а также неуверенно определенный фотометрический период осевого вращения звезды, равный 3.3 дня [20], Мэтью и др. [14] определили угол наклона орбиты к лучу зрения как i=30° при звездном радиусе $5.6R_{\odot}$. Однако, период 3.3 дня в дальнейшем по многим наблюдениям не был подтвержден.

В работе [15] показано, что наблюдаются алголоподобные ослабления блеска с периодом P=242 дня, с продолжительностью ослаблений 0.1P. Были вычислены параметры компонент в модели покрытия центральной звезды газопылевой оболочкой, аккрециирующей из плоского околозвездного протопланетного диска. По данным Шевченко и др. [15] алголоподобные затмения происходили в 1987-1992 гг с постепенным уменьшением глубины, а затем полностью исчезли. Авторы [15] предложили гипотезу, согласно которой первичный компонент затмевался газопылевой оболочкой вокруг вторичного компонента, которая в это время заполнял свою полость Роша.

В работах [14] и [25] показано, что происходит смещение центра массы системы с периодом около 1000 дней. Это свидетельствует о существовании в системе дополнительного третьего компонента. Недавно Бергер и др. [26] с помощью ИК-интерферометрических наблюдений обнаружили третью компоненту “C” на расстоянии 8а.е., и второй компоненты -“B”, на расстоянии 1.4а.е от центрального источника “A”. Согласно данным этих авторов, наблюдаемое фотометрическое затмение невозможно объяснить в рамках обнаруженного ими расположения отдельных компонент системы. В настоящее время по имеющимся наблюдательным фактам невозможно интерпретировать все особенности системы GW Ori. В данной работе нами предлагается гипотеза, позволяющая устранить эти противоречия.

НАБЛЮДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектральные наблюдения. В оптическом диапазоне нами были выполнены спектральные наблюдения в кассегреновском фокусе 2-м телескопа с применением 2x2-призменного спектрографа «Канберра». Спектрограф имеет зеркальный коллиматор обратной системы Кассегрена с диаметром 45мм и фокусным расстоянием f=660мм, и две двухпризменные (2x2)-системы F2 и ИВК-7. При комбинации призм F2 в минимуме отклонения находится длина волны λ4340Å, а при комбинации ИВК-7 λ3970Å. Общий угол отклонения равен примерно 95°. Две сменные камеры имеют четырехлинзовые объективы диаметром 55мм и фокусными расстояниями 82,5мм и 137,5мм, соответственно, изготовленные из УФ-стекла. Мы применили комбинацию камеры f=137.5мм с призмами F2, которая дает обратную линейную дисперсию 94Å/мм у линии Hγ. Спектральный диапазон охватывал λλ3600-5100 ÅÅ.

В качестве светоприемника были применены фотопластинки типа Kodak (103a0 и 103aF) и ORWO (ZU-21). Средняя экспозиция составляла около 30 минут. После съемки пластинки обрабатывались в стандартных условиях. Спектрограммы записывались на микрофотометре “Lirefo” с увеличением в 40 раз. Полученные регистрограммы из почернений переводились в интенсивности по соответствующей характеристической кривой фотоэмульсии. По полученным профилям спектральных линий были вычислены эквивалентные ширины отдельных линий водорода, Hβ, Hγ, Hδ, H и

K, CaII, FeI, CaI. Часть результатов этих спектральных исследований были нами опубликованы в работе [21]. Средняя ошибка определения эквивалентных ширин эмиссии достигает 20%, а для более слабых линий металлов немного больше, до 25%.

На Рис.1 приведена зависимость эквивалентных ширин эмиссии линии Hβ и H, K CaII от фазы спектроскопического периода 241.9 дней, определенного в работе [14]. Как видно из первой панели Рис.1, около фазы 0.5 наблюдается значительное уменьшение эквивалентной ширины линии Hβ. Как видно из нижней панели Рис.1, линии H, K CaII также показывают незначительное уменьшение эквивалентных ширин около фазы 0.5.

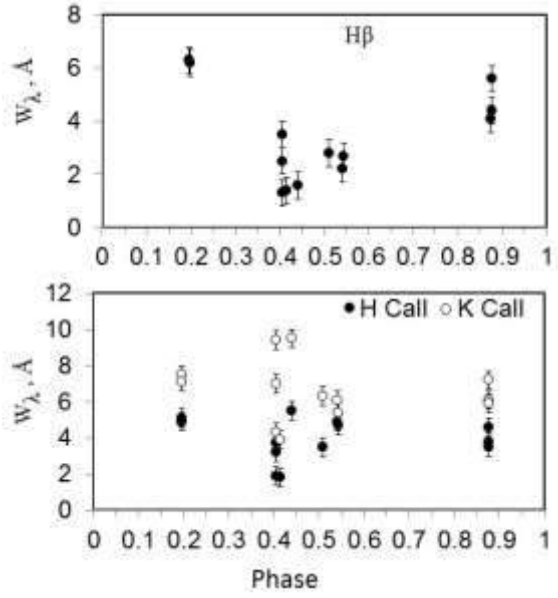


Рис.1
Зависимость эквивалентных ширин эмиссии Hβ (вверху) и H и K CaII (внизу) от фазы периода P=241.9 дней.

На Рис.2 приведена зависимость между собой эквивалентных ширин различных абсорбционных линий CaI λ4226Å, FeI λ λ4045, 4325, 4383ÅÅ. Как видно из первых двух панелей, существует слабая корреляция между эквиваленными ширинами этих линий (r=28%). Среди названных линий наименьшее изменение значений эквивалентных ширин наблюдается у линии CaI λ4226Å. На последней панели на Рис.2 видно, что эквивалентные ширины эмиссионных линий Hβ и K CaII показывают корреляцию (r=24%).

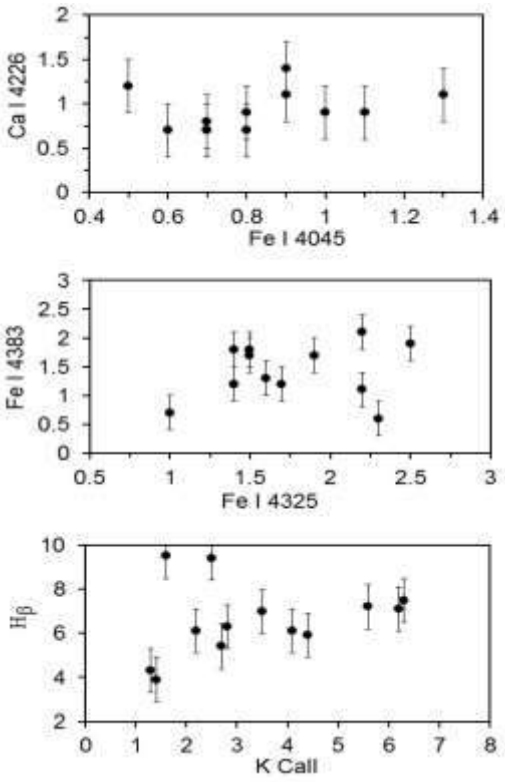


Рис.2
Зависимость между собой эквивалентных ширин абсорбционных линий (CaI, FeI) и эмиссионных линий (Hβ, K CaII). Все шкалы эквивалентных ширин приведены в ангстремах.

Таким образом, по данным наших наблюдений явной периодический зависимости в спектре оптического диапазона звезды не наблюдается.

УФ-спектры. Нами были использованы спектрограммы УФ-диапазона, полученные IUE. Как известно, архив IUE состоит из спектров, которые были получены с помощью трех камер, первая из которых охватывает диапазон 1175-2000Å (Short Wavelength Prime - SWP), вторая и третья - 2000-3200Å (Long Wavelength Prime - LWP и Long Wavelength Redundant - LWR). Спектральное разрешение составляет около 6Å. Общий визуальный просмотр спектрограмм показывает, что в рассматриваемых спектрограммах имеются многочисленные, накладывающиеся друг на друга линии-бленды.

Во избежание учета межзвездного покраснения в спектральных линиях, а также дополнительных ошибок из-за разнородности полученных спектрограмм, мы применяли классический метод обработки спектрограмм, в котором измерение производится в относительных единицах: после проведения уровня непрерывного спектра определялись центральные остаточные интенсивности (R_λ=1-$\frac{I}{I_0}$) и полуширины ($\Delta\lambda_{1/2}$ - FWHM) линий или бленд. Здесь I - абсолютный поток при вершине линии, I_0 - абсолютный поток на уровне континуума при основании линии. В таком измерении основная ошибка в интенсивности линии возникает из-за неправильного проведения уровня непрерывного спектра. Поэтому, процедуру проведения непрерывного спектра мы выполняли очень тщательно, добиваясь постоянства проведения континуума через отдельные участки спектра. Вся процедура измерений выполнялась в программе IRIS и дополнительно контролировалась в приложении Paint в операционной системе Windows XP. Подробный метод обработки УФ-спектрограмм звезды приведен в нашей работе [27].

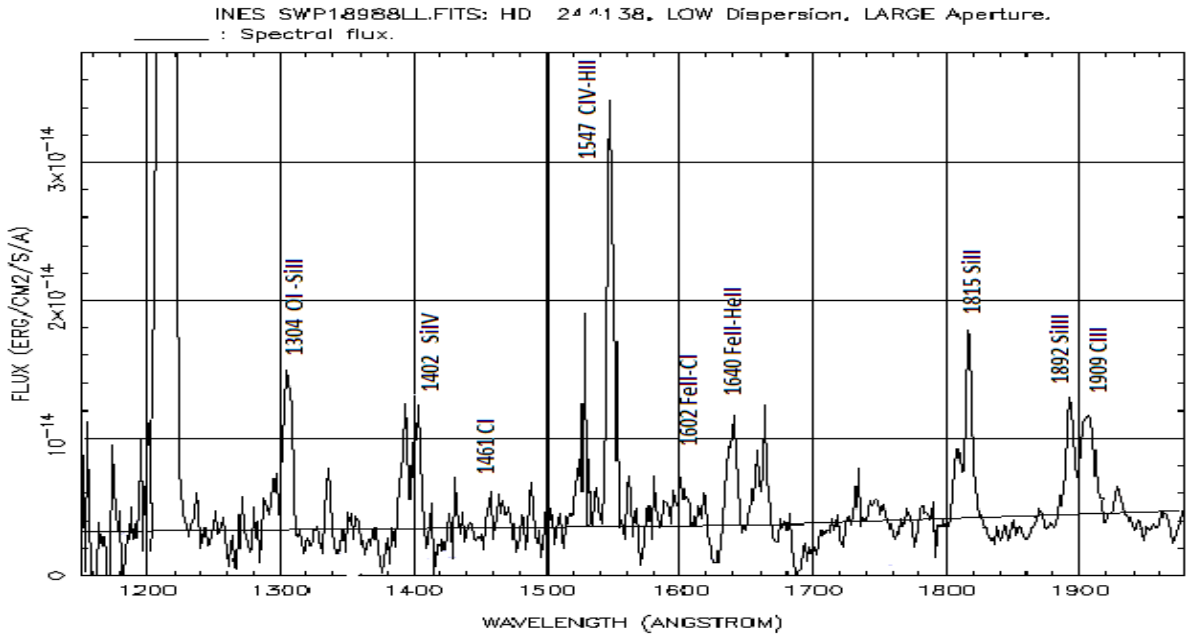
На Рис.3 приведен фрагмент SWP-спектра, полученного 11.01.1988 г. в диапазоне λλ 1200-2000ÅÅ, где указаны отождествленные нами спектральные линии.

В Таблице 1 приведены результаты измерений параметра R_λ по разным линиям. Как видно, имеется всего 3 спектрограммы типа SWP и 12 спектрограмм типа LWP. К сожалению, из-за малочисленности спектров данные не позволяют проследить ход изменения спектральных параметров со временем. Но можно судить о взаимосвязи между разными эмиссионными линиями.

В Таблице 2 приведены аналогичные результаты измерения по спектрам типа LWR и LWP.

На Рис.4 приведено изменение профилей дублета резонансных линий MgII λλ2798, 2805ÅÅ по разным датам. Использованы спектрограммы из архива MAST HST (http://archive.stsci.edu/). Как видно из Рис.4, по разным датам наблюдается значительное изменение как в структуре линий, так и в их интенсивностях.

Рис.3



Пример SWP-спектра, полученного 11.01.1988г. Видны колибровочные прямые, а внизу, также уровень проведеннго нами континуума.

Таблица 1

Интенсивности и полуширины спектральных линий по SWP-спектрам.

Линии	1304 OI-SiII	1402 SiIV	1547 CIV-HeII	1602 FeII-CI	1640 FeII-HeII	1815 SiII	1892 SiIII	1909 CIII
JD2440000+	R_i							
3810,262	-3,58	-2,84	-5,575	-1,6	-1,58	-2,91	-2,91	-0,51
5340,202	-4,26	-2,51	-8,2	-1,93	-2,5	-3,22	-1,91	-1,26
5346,206	-3,29	-0,73	-8,71	-0,97	-2,125	-3,2	-1,95	-1,59
	FWHM, Å							
3810,262	8,69	8,56	9,8	7,1	5,76	5,68	5,68	5,68
5340,202	12,85	9,8	8,64	7,1	7,1	4,32	5,76	7,2
5346,206	11,26	9,8	9,8	8,52	7,1	7	5,76	10,08

Таблица 2

Интенсивности и полуширины спектральных линий по спектрам.LWR и LWP.

JD 2440000+	2620 OI	2623FeI	2674 CrII	2800 MgII	2906 FeI
	R_i				
4558,972	-0,54			-6,46	-0,15
4558,948	-0,32		-0,15	-3,27	-0,19
4559,947	-0,61	-0,56		-7	
4559,957			-0,44	-5,34	-0,25
4560,374			-1,39	-8,58	-1,04
4560,699	-0,23	-0,23	-0,22	-2,46	-0,13
4560,763			-0,58	-4,66	-0,15
4560,931	-0,19	-0,16	-0,78	-6,34	-0,31
5340,191			-0,78	-7	-0,54
5340,701	-0,38		-0,36	-2,89	
5346,335	-1,04	-1,13		-4,31	-0,32
6360,421				-14,21	
	2620 OI	2623FeI	2674 CrII	2800 MgII	2906 FeI
	FWHM, Å				
4558,972	12,8			15,54	7,77
4558,948	10,24		12,8	12,95	10,36
4559,947	15,36	10,388		10,36	
4559,957			7,68	12,95	10,36
4560,374			10,24	12,95	5,18
4560,699	10,24	7,791	10,24	12,95	10,36
4560,763			12,8	12,95	10,36
4560,931	10,24	7,791	5,12	12,95	5,18
5340,191			12,8	15,54	10,36
5340,701	15,36		7,68	15,54	
5346,335	12,8	12,985		15,54	7,77
6360,421				12,95	

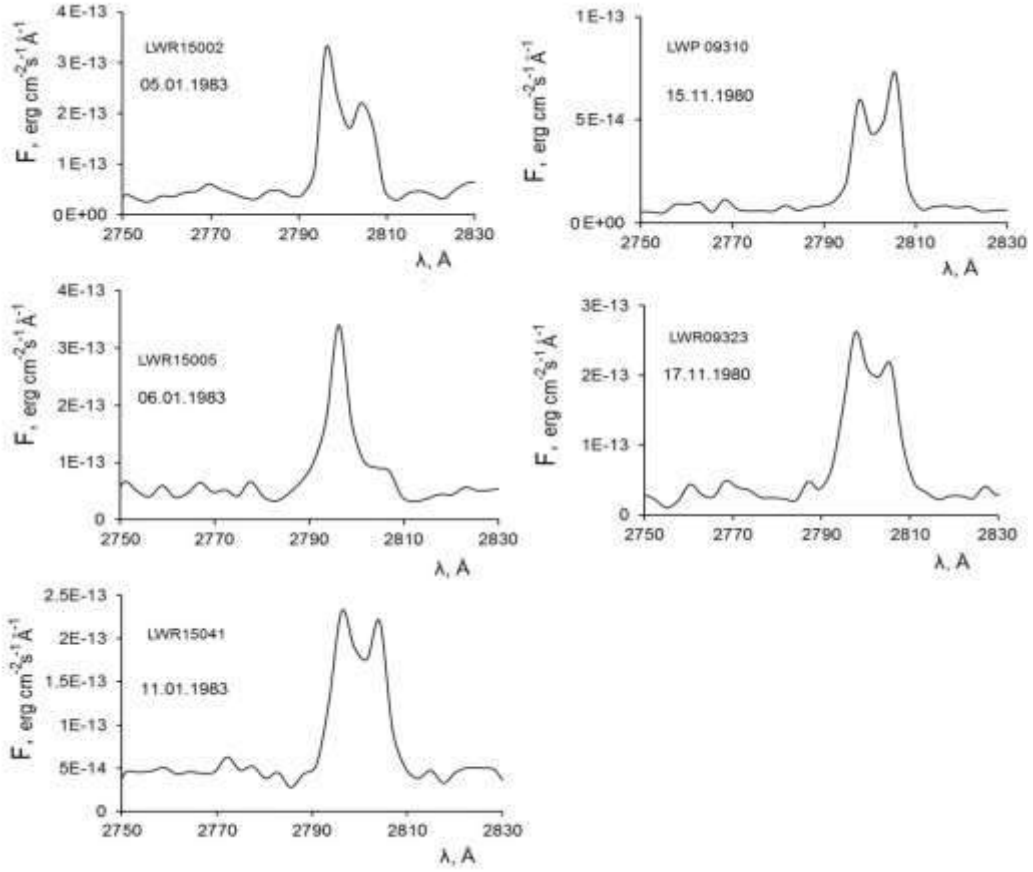


Рис.4

Изменение эмиссии в линиях резонансного дублета MgII λλ 2798, 2805ÅÅ в разные даты. По ординате приведен абсолютный поток илзучения в линиях.

Наши измерения показали, что интенсивности и полуширины отдельных эмиссионных линий показывают значительные изменения в разные даты. Большинство спектрограмм получены около фазы 0.2 и 0.4 орбитального периода, поэтому полученные результаты не позволяют проследить переменность с фазой. Однако, различные эмиссионные линии показали синхронное изменение интенсивностей эмиссионных линий. Например, коэффициент корреляции между интенсивностями линий Cr II λ2674Å и MgII λ2800Å дает 93%, у линий OI λ2620Å и Mg II λ2800Å он равен 20%, а между линиями Fe I 2906Å и Mg IIλ 2800Å - около 70% (Рис.5). Это свидетельствует о том, что отдельные линии образуются в одинаковых физических условиях в газопылевом диске звезды.

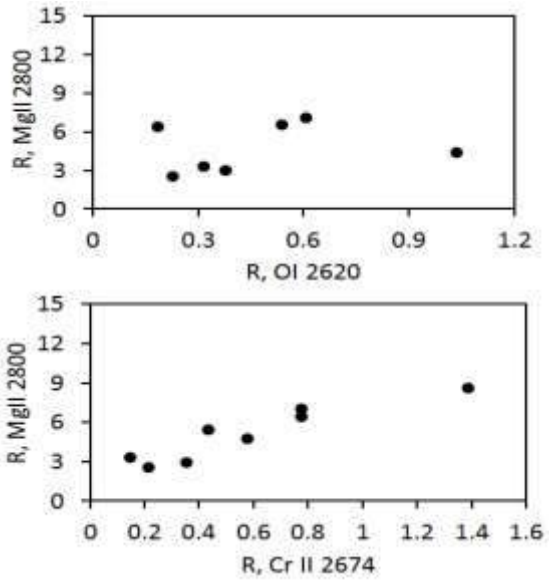


Рис.5

Зависимость интенсивностей разных спектральных линий в УФ- спектре GW Ori.

Фотометрические характеристики. Для анализа многолетнего изменения блеска GW Ori нами были использованы все фотоэлектрические UBVR данные из архива Веселианского университета [31], где приведен также наблюдательный массив, полученный Исмаиловым [32], а также данные, полученные Гранкиным и др. [33]. Кроме того, нами были использованы старые фотографические данные, приведенные в работе Холопова [34].

На Рис.6 приведена сводная кривая блеска звезды в двух панелях. На верхней панели рисунка приведены результаты фотографических наблюдений, а на нижней панели - результаты фотоэлектрических значений блеска. Характерная особенность кривой блеска системы состоит в том, что звезда чаще всего наблюдается в ярком состоянии, но временами наблюдается глубокое затмение, с амплитудой, доходящей до 1^m в фотографических величинах и в V-полосе. По данным фотоэлектрических наблюдений [15] некоторая часть данных показала периодические затмения со спектроскопическим периодом 242 дня.

Как уже говорилось во введении, звезда GW Ori представляет собой тройную систему, где главный компонент “A” - звезда спектрального класса dK0-dK3$_e$, второй компонент “B” составляет с компонентом “A” тесную пару (расстояние между ними $r_{AB}\approx 1.4$а.е.), и третий компонент “C”, находящийся от главного на расстоянии $r_{AC}\approx 8$а.е. [26]. Модель этой системы была построена, исходя из анализа спектроскопических [14] и фотометрических [15] наблюдательных данных, а также интерфотометрических снимков, полученных в инфракрасных лучах [26]. Все исследователи [14,15,26] сходятся на том, что период обращения компонент “A” и “B” вокруг общего центра тяжести $P_1=242^d$, а компонента “C” $P_2=3600^d$ [26]. Орбиты компонент “B” и “C” вокруг “A” примерно круговые [26] и, судя по параметрам орбиты, орбитальная плоскость образует небольшой наклон с лучом зрения.

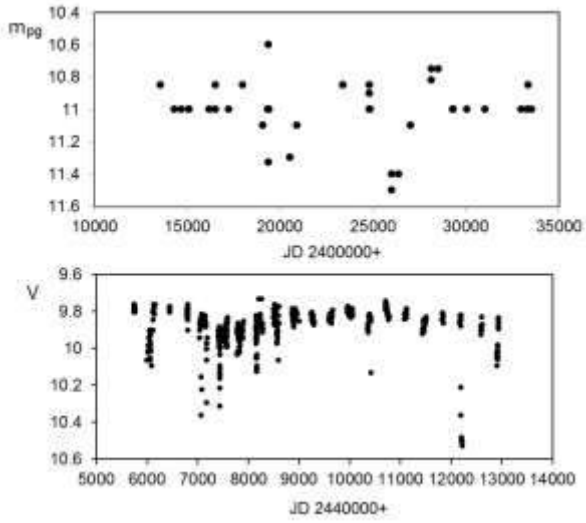


Рис.6

Кривые блеска GW Ori по фотографическим данным (верхняя панель) и по фотоэлектрическим данным (нижняя панель).

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ GW ORI

Здесь имеется противоречие между результатами, полученными в работах [15] и [26]. В работе [15] четко было показано наличие затмений в системе GW Ori некоторое время назад, которые затем прекратились, а из модели в работе [26], построенной по нескольким снимкам системы, полученным в разное время, такие затмения просто невозможны, что отмечают и сами авторы работы, даже если мы примем предлагаемое значение в [15] для главного компонента $8R_\odot$. Если же принять то, что орбита компонента “B” вокруг “A” существенно не изменилась за весь наблюдательный интервал, то приходится сделать предположение о том, что компонент “A” имел значительно большие размеры, и, поэтому, исходя из наличия все же небольшого эксцентриситета орбиты, имели место затмения.

Теперь мы рассмотрим Рис.7, на котором представлена диаграмма изменения колор-индексов U-B от B-V [31]. Здесь выбраны периоды наблюдений, соответствующие минимуму блеска при затмении и нормальному состоянию блеска. Из рисунка видно, что одновременно с затмениями, уменьшаются значения (U-B), т.е. во время затмений двойная звезда “голубеет”. Понятно, что в нашем случае это

связана с перекрыванием из-за затмения компонентом “A” потока от компонента “B”, который, скорее всего, является маломассивной, холодной звездой.

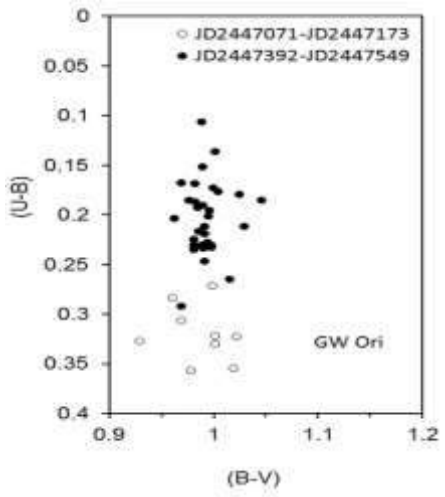


Рис.7
Диаграмма U-B и B-V для GW Ori по датам, полученным при затмении (светлые кружки) и вне затмения (черные кружки).

В работе [14] для эксцентриситета авторы получили значение 0,04±0,06. Теоретические модели для молодых звезд малой массы M~1÷3M$_\odot$ были даны в работах [28,29], где предполагается, что в момент “рождения”, когда звезда становится видимой (т.е. верхние слои ее атмосферы становятся прозрачными для оптического излучения), ее радиус может составлять либо 50R$_\odot$, либо 2R$_\odot$, после чего начинается сжатие звезды. Если принять (следуя результатам [26]), что наклон плоскости орбиты компонента “B” к лучу зрения составляет ≈10^0, то максимально оптимистичное для нас значение эксцентриситета составит ≈0,25, что приводит к первоначальному значению радиуса компонента A≈130R$_\odot$. При больших значениях первоначальной массы звезды радиус ее расширения пропорционально увеличивается и для GW Ori (компонент “A”, масса ~3M$_\odot$) может достигать ~150R$_\odot$. В то же самое время, если основываться на значениях параметров, полученных в работах [15] (время затмения составляет ≈ 0,1P$_1$) и [14] (скорость движения по орбите компонента вокруг “B” компонента “A” равна 4,7км/с), то получим значение для первоначального радиуса компонента “A” 45R$_\odot$. В работе [30] авторы пишут, что в настоящее время наблюдатели для первоначальных радиусов маломассивных молодых звезд получают значения, лежащие между 50R$_\odot$ и 2R$_\odot$. В нашем же случае возможно, что полученное несоответствие между двумя вычисленными значениями радиуса связано как с некоторой приблизительностью вычислений, так и довольно большими ошибками в используемых наблюдательных данных.

Мы считаем, что уменьшение глубины затмений, вероятно, связано с падением вещества верхних слоев молодой звезды на горячее ядро. Звезда начинает сжиматься, и затмения становятся все менее глубокими, пока совершенно не исчезают. Об этом же говорят и эволюционные треки, построенные для этой звезды в работе [15]. Хорошо видно, что точка, соответствующая главному компоненту GW Ori, попадает примерно на точку перегиба трека, т.е. туда, где трек Хаяши переходит в трек, соответствующий сжатию звезды.

Возможно, что в системе GW Ori существует (или существовал) обмен массами между компонентами “A” и “B”, о чем говорится и в [15]. В этом случае тесная двойная система компонент “A” и “B” как бы сыграла роль “ускорителя” эволюции. Компонент “A” стал меньше, а компонент “B” приобрел дополнительную массу и размеры за счет вещества верхних, гравитационно наиболее слабо связанных слоев атмосферы компонента “A”. Возможно, что подобным обменом масс можно объяснить и тот факт, что в работе [15] авторами были получены два значения периода примерно одинаковой достоверности - P$_1$=242^d,02 и 242^d,32. А именно, в рассматриваемый авторами наблюдательный период и происходил обмен масс между компонентами “A” и “B”. Кроме того, этим же, вероятно, можно объяснить и то, что в [15] авторами были получены разные возрасты для компонент “A” и “B”, на основе сравнения их положений на соответствующих эволюционных треках для нормальных одиночных звезд. Мало того,

оказалось, что менее массивный компонент “B” оказался старше компонента “A”.

Таким образом, используя параметры, предполагаемые в теории звездообразования, для звезд солнечной массы можно качественно объяснить вышеуказанное загадочное явление об исчезновении затмений в двойной системе GW Ori.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты спектральных наблюдений звезды в видимой и в УФ-областях спектра системы GW Ori свидетельствуют о существовании значительных изменений интенсивностей линий по разным датам. Это показывает, что в околозвездной структуре системы происходят значительные изменения физических условий. К сожалению, наши результаты не позволяют установить однозначное соответствие этих изменений со спектроскопическим периодом 242 дней.

Нами предложена модель системы GW Ori, позволяющая объяснить некоторые противоречия в наблюдательных данных, на основе современных теоретических и наблюдательных фактов.

1. M.R.Bate & I.A.Bonnell. *Accretion during binary star formation - II. Gaseous accretion and disc formation, MNRAS* **285** (1997) 33-48
2. Y.Ochi, K.Sugimoto & T.Hanawa, *ApJ Accretion onto binary YSOs Through Gap from Their Circum-binary Disk,* **623** (2005) 922.
3. A.H.Joy, R.E.Wilson. *Stars whose Spectra have Bright H and K lines of Calcium. Astrophys.J.,* **109** (1949) 231-243.
4. A.H.Joy, *Bright line stars among the Taurus dark clouds. Astrophys.J.*, **110** (1949) 424-438.
5. R.Duerr, C.L.Imhoff, J.L.Charles. *Star formation in the λ Orionis region.I. The distribution of young objects. Astrophys.J.*, **261** (1982) 135-150.
6. W.K.Bonsack, J.L.Greenstein. *The abundance of litium in T Tauri stars and related objects, Astrophys.J.* **131 (**1960), 83-98.
7. L.Hartmann. *Cool Stars, Stellar Systems, and the Sun*, ed. G.Wallerstein, ASP Conf.Ser. **9** (1990) 289.
8. M.Cohen, L.V.Kuhi. *Observational studies of pre-main sequence evolution. Astrophys.J. Suppl. Ser.*, **41** (1979) 743-843.
9. G.H.Herbig. *Radial velocities and spectral types of T Tauri stars, Astrophys.J.* **214** (1977) 747-758.
10. L.V.Kuhi. *Mass loss from T Tauri Stars. Astrophys.J.* **140** (1964) 1409-1433.
11. T.J.Shneeberger, S.P.Warden, M.S.Walkerson. *High resolution line profiles of T Tauri star, Astrophys. J. Suppl. Ser.* **41** (1979) 369-389.
12. J.Bouvier, C.Bertout, W.Benz, M.Mayor. *Rotation in T Tauri stars. I. Observation and immediate analysis. Astron. Astrophys.* **165** (1986) 110-119.
13. R.M.Johnstone, M.V.Penston. *A search for magnetic fields in the T Tauri Stars GW Ori, Co-347151 and RU Lup. Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.* **219** (1986) 927-941.
14. R.D.Mathieu, F.C.Adams, D.W.Latham. *The T Tauri spectroscopic binary GW Orionis. Astron. J.*, **101 (**1991) 2184-2198.
15. В.С.Шевченко, К.Н.Гранкин, С.Ю.Мельников, С.А.Ламзин. *Квазиалгол GW Ori. Природа затмений и оценка масс компонентов. Письма в Астрон. журн.*, **24 (**1998) 614-621.
16. E.E.Mendoza. *Infrared photometry of T Tauri stars and related objects, Astrophys. J.*, **143** (1966) 1010-1014.
17. Л.И.Мосидзе. *Трехцветная фотометрия нескольких звезд типа RW Возничего в ассоциации Orion TI, Телец TI, Цефей T2 и Возничего TI, Переменные звезды*, **16** (1987) 149-156.
18. J.A.Holtzmann, W.Herbst, J.Booth. *PhotometricVariations of Orion Population stars. IV. Coordinated spectroscopy in 1984/85 with some success for RY Tau. Astron. J.*, **92** (1986) 1387-1395.
19. J.Bouvier, C.Bertout, P.Boucher. *Spots on T Tauri stars: the photometric database. Institut D'astrophysique de Paris, pre-publication*, **229** (1988) 2-54.
20. J.Bouvier, C.Bertout. *Spots on T Tauri Stars. Astron. Astrophys.*, 211 (1989) 99-114.
21. Н.З.Исмаилов. *Спектральное и фотометрическое исследование молодых звезд. I. GW Ориона, Кинем. физ. небес. тел.*, **3** (1993) 65-70.
22. W.Herbst, D.K.Herbst, E.J.Grossman, D.Weinstein. *Catalogue of UBVRI photometry of T Tauri*

stars and analysis of the causes of their variability Astron. J., **108 (**1994) 1906-1923.
23. M.Cohen. *Infrared observations of young stars - VIH. Spectra in the ten-micron region MNRAS,* **191 (**1980) 499.
24. M.Cohen, R.D.Schwartz. *Infrared observations of young stars. VII. Simultaneous optical and infrared monitoring for variability. Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.*, **174** (1976) 137-155.
25. R.D.Mathieu., F.C.Adams, G.A.Fuller, E.L.N.Jensen, D.W.Koerner, A.I.Sargent. *Submillimeter continuum observations of the T Tauri spectroscopic binary GW Orionis, Astron. J.,* **109** (1995) 2655-2669.
26. J.P.Berger, J.D.Monnier, R.Millan-Gabet et al. *First astronomical unit scale image of the GW Orionis triple system, Astron. Astrophys.*, **529** (2011) 1-4.
27. Н.З.Исмаилов, Ф.Н.Алимарданова, Г.Р.Бахаддинова, О.В.Халилов. *Исследование ультрафиолетового спектра молодых звезд. I. Метод обработки спектрограмм архива IUE, Вестник БГУ*, №1 (2010) 167-173.
28. Ch.Hayashi. *Stellar evolution in early phases of gravitational contraction, Publ. A. S. Jap.,* **13** (1961) 450-452.
29. R.B.Larson. *Numerical calculations of the dynamics of a collapsing proto-star, MNRAS,* **145** (1969) 271-295.
30. В.Г.Сурдин, С.А.Ламзин. *Протозвезды: где, как и из чего формируются звезды, Москва, Наука,* (1992).
31. W.Herbst, V. S.Shevchenko. *A "Photometric Catalog of Herbig AE/BE Stars and Discussion of the Nature and Cause of the Variations of UX Orionis Stars", Astron. J.,* **118** (1999) 1043-1060.
32. N.Z.Ismailov. *Photometric observations of T Tauri stars: DI Cep,T Tau, V410 Tau, GW Ori, V649. Ori. Inform. Bull. Var. Stars. (IAU),* **4470 (**1997) 1-4.
33. K.N.Grankin, S.Y.Melnikov, J.Bouvier et al. *The long-term photometric variability of classical T Tauri stars, Astron. Astrophys.*, **461** (2007) 183-195.
34. П.Н.Холопов. *Переменные звезды,* **8** (1951) 83.

CAVAN GW ORİON QOŞA SİSTEMİNİN BİR XÜSUSIYYƏTI HAQQINDA

G.B.MƏMMƏDXANOVA

İşdə T Buğa tip spektral qoşa sistem olan GW Orionun müşahidə materialları analiz olunmuşdur. Son zamanlarda spekl-interferometriya metodu ilə aşkarlanan sistemin üçüncü komponentinin spektrinin İQ hissəsi bir sıra ziddiyyətli məsələlərə gətirib çıxarır və sistemin işıq əyrisinin əvvəllər digər müəlliflər tərəfindən verilən izahını mürəkkəbləşdirir. Göstərimişdir ki, ulduzəməlegəlmə nəzəriyəsinin elementlərindən istifadə edərək GW Ori sistemindəki tutulmanı izah etmək olar.

ON ONE PECULIARITIES OF YOUNG GW ORION DOUBLE SYSTEM

G.B.MAMMADKHANOVA

The observational data of the T Tauri type spectral binary system - GW Ori have been analyzed. The recent discovery of speckle interferometry in the IR range spectrum of the third component of the system has led to some contradictory results and complicates the interpretation of the light curve of the system which was given earlier by other authors. It has been shown that by using elements of the theory of starformation, one can qualitatively explain the disappearance of the eclipse in the GW Ori system.

УДК 53.05/07

MULTİSPEKTRAL PEYK TƏSVİRLƏRİNİN TƏTBİQİ İLƏ BİTKİ ÖRTÜYÜNÜN OPTİK XARAKTERİSTİKALARININ QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

B.M.ƏZİZOV, C.S.MEHDİYEV

Milli Aviasiya Akademiyası
AZ 1045, Bakı, Mərdəkan pr., 30
cafar.maa@mail.ru

Daxil olub: 12.06.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: bitki örtüyü, spektrometriya, Qoudrian modeli, optik xarakteristikalar, dənli bitkilər, əks olunma, kəmiyyət göstəriciləri.

REFERAT

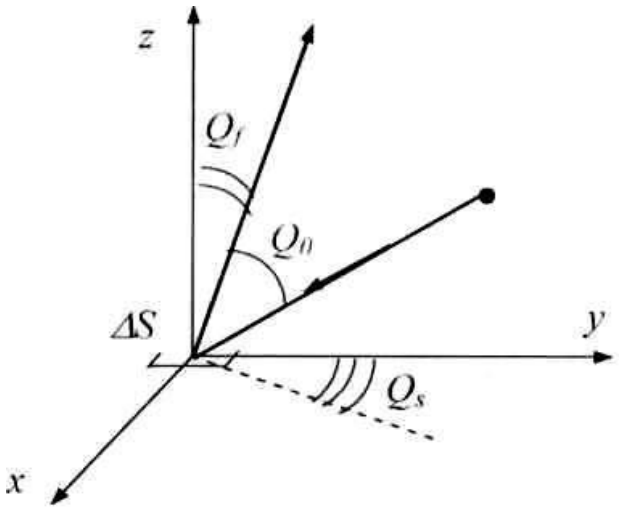
Təqdim olunan məqalədə bitki örtüyünün optik xarakteristikalarının kəmiyyətcə qiymətləndirilməsinin daha mükəmməl emal tətbiqinin araşdırılması göstərilmişdir.Qoudrian modeli əsasında çoxkanallı sistemlərdən alınan məlumatların qarşılıqlı müqayisəsi əsasında kəmiyyət göstəricilərinin optimal qiymətləndirməsi mümkünlüyü göstərilmişdir. Müxtəlif spektral əks olunma modellərinin ümumiləşdirilmiş nəticələrinin təhlili əsasında Qoudrian modelinin tətbiqinin göstəriçiləri aşkar edilmişdir.

Ekoloji problemlərin mövcudluğu və getdikcə kəskinləşməsi şəraitində, biosferin durumunun qiymətləndirilməsində və nəzarət sistemləri vasitəsilə böyük ərazilərin əhatə olunmasında, informasiyanın operativ surətdə çatdırılmasında çoxkanallı skaner sistemləri daha önəmli rol oynayır. Bu sistemlərin vasitəsi ilə informasiyanın alınması, müasir texnologiyalar əsasında email və interpretasiyası bitki örtüyünün bəzi parametrlərinin kəmiyyətcə qiymətləndirilməsində əhəmiyyətli yer tutur.

Məlum olduğu kimi, bitki örtüyünün optik xüsusiyyətlərinin qiymətləndirilməsində Qoudrian modeli bu sahədə tətbiq olunan digər modellərə nisbətən daha mükəmməl olduğundan, onun çoxkanallı sistemlərə tətbiqinin mümkünlüyünün bəzi aspektlərini nəzərdən keçirək. Qoudrian modeli siqnalın inteqral əksetmə və zəifləmə xüsusiyyətləri əsasında qurulduğundan, onun çoxkanallı sistemlərə tətbiqində müəyyən məsələlər nəzərə alınmalıdır [1]. Qoudrian modelində bitki örtüyü üfüqi istiqamətdə fitoelementlərin təsadüfi qanunauyğunluqla paylanmış bir səth kimi, şaquli istiqamətdə isə *m* saylı nazik elementar təbəqələrdən ibarət bir sistem kimi qəbul edilib. Bu system üçün baxılan istiqamətdə *(θ)* və fitoelementlərin əks etdirmə istiqamətindən (θ_f) asılı olaraq inteqral radiasiya selinin zəifləməsi yarpağın L_{ef} sahəsindən asılı olur (Şəkil 1), yəni

$$L_{ef}(\theta_f,\theta)=\frac{L_S G(\theta_f,\theta)}{sin\theta}, \qquad (1)$$

burada L_s - fitoelementlərin ümumi sahəsi; $G(\theta_f, \theta)$ - verilən istiqamətlə fitoelementlərin əks etdirmə xüsusiyyətini təyin edən asılılıqdır.



Şəkil 1
ΔS sahəsini əhatə edən bitki örtüyündən şüalanmanın qeydə alınması.

Əgər bitki örtüyünün təbəqələrindən şüanın bir hissəsi zəifləmədən keçirsə, onun miqdarı

$$M(\theta_f, \theta)=1-L_{ef}(\theta_f, \theta) \qquad (2)$$

olur. *M*-in hesablanması fitokütlənin miqdarını, onun qiymətini müəyyənləşdirir. İnteqral əks olunmada fitoelementlərin səpələnməsinin Lambert tipli olmasının qəbul edilməsinə baxmayaraq, bitki örtüyünün bütün təbəqələri ilə səpələnən şüalar müəyyən bucaq paylanmalarına malik olurlar. Bunun səbəbi izotrop səthlərdən fərqli olaraq L_{ef} ilə θ arasında funksional asılılığın olmasıdır. Çəki funksiyası $B_l(\theta_0,\theta_f)$ bu effekti nəzərə alır. Yəni

$$B_l(\theta_0,\theta_f)=\frac{B_u(\theta_0)L_{ef}(\theta_0,\theta_f)}{\sum_{Qs=1}^{n}B_u(\theta_s)L_{ef}(\theta_s,\theta_0)}, \qquad (3)$$

burada θ_0 - düşən şüa selinin istiqaməti; θ_s- səpələnən şüa selinin istiqaməti; B_u - *f* meyllik bucağı istiqamətində şüalanmanın bütün istiqamətlərə bərabər paylanmasını əks etdirir və aşağıdakı kimi təyin olunur

$$B_u(\theta)=\int_{\theta_1}^{\theta_2}2sin\theta cos\theta d\theta. \qquad (4)$$

Əgər fərz olunsa ki, bütün təbəqələrdə olan fitoelementlərin parlaqlığı onların meyl bucağından asılı deyil, bu halda

$$L_{ef}(\theta)=L_S G(\theta)sin\theta, \qquad (5)$$

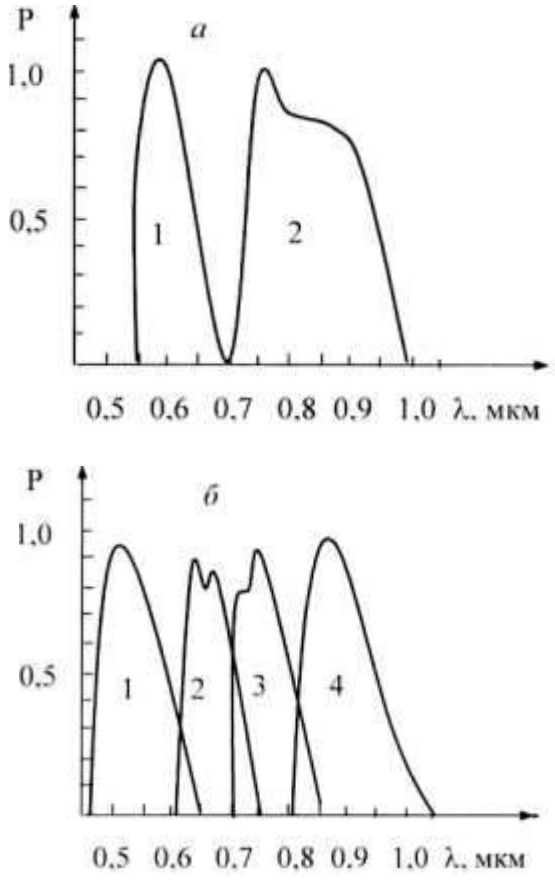
burada L_s - birbaşa Günəş radiasiyasının qiymətidir.

Burada tənliyin həlli məlum sərhəd şərtləri daxilində aparılır [2-4]. Bu məsələləri çoxkanallı sistemlərə tətbiqini nəzərdən keçirək.

BİTKİ ÖRTÜYÜNÜN SPEKTRAL ƏKS ETMƏ MODELİNİN QURULMASI

Təyyarə - laboratoriyalar vasitəsi ilə əldə olunmuş məlumatların təhlili göstərir ki, müxtəlif göstəricilərə malik (fitokütlənin həcmi, torpağın təsiri və s.) bitki örtüyünün spektral parlaqlıq əmsalının *p(λ)* qiymətinə əsasən bitki örtüyünün, atmosferi və istifadə olunan spektral kanalın xüsusiyyətləri, ölçmələr aparan texniki avadanlığın göstəriciləri və ölçmə nəticələrinə digər təsir edən parametrlərin qarşılıqlı əlaqəsinə görə məsafədən alınan məlumatlar əsasında bitki örtüyünün parametrlərini qiymətləndirmək olar.Aerokosmik avadanlıqlar vasitəsi ilə bitki örtüyünün tədqiqi üçün spektrin görünən və infraqırmızı (İQ) spektral kanallarından geniş şəkildə istifadə olunur [5-8]. Şəkil 2-də təqdim edilən qrafik materiallarda AVHRR radiometr və MSS spektrometrin spektral həssaslığı *R(λ)*əks etdirilmişdir (λ - ölçmənin dalğa uzunluğudur).

Bu avadanlıqlar uyğun olaraq ABŞ-a məxsus NOAA və «Landsat» peyklərində quraşdırılmışdır. Göstərilən avadanlıqlardan alınan məlumatlar əsasında bizim tərəfimizdən bitki örtüyünün parametrlərinin qiymətləndirilməsinin təkmilləşdirilməsi məsələsinə baxılmışdır.



Şəkil 2
AVHRR *(a)* və MSS avadanlıqlarının əhatə etdiyi spektral kanalları.

İfadə (1)-ə uyğun olaraq kosmosdan yuxarıda göstərilən çoxkanallı sistemlər vasitəsi ilə bitki

örtüyündən əks olunan şüalanmanın qiyməti aşağıdakı kimi, belə ki, *i*-ci kanal üzrə *k* tipli avadanlığın tətbiqi ilə əks olunan şüalanmanın qiyməti belə təyin olunur:

$$L_{efi}(m,k,r,M,\theta,h_{\otimes}) = \quad (6)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}[L_s(\mathrm{m},\lambda,\mathrm{h}_{\otimes}) + L_{s.səp}(\mathrm{m},\lambda,\mathrm{h}_{\otimes})] \times \rho_i(\lambda,\mathrm{m},\theta,\mathrm{r})$$

burada $L_s(m,\lambda,h_{\otimes})$ - baxılan λ-dalğa uzunluğunda birbaşa Günəş radiasiyası, *m* - atmosferi səciyyələndirən parametr, $h_{\otimes}$ - Günəşin qalxma hündürlüyü; $L_{s.səp}(m,\lambda,h_{\otimes})$ - yer səthində səpələnmiş Günəş enerjisinin qiymətidir; *M*- bitkilərin fitokütləsi; *r* - torpağın xüsusiyyətlərini səciyyələndirən parametridir. Bu parametr torpağın nəmliyini, onun tipini və strukturunu qiymətləndirir; $\rho_i(\lambda,m,\theta,r)$ spektrin əks olunma xüsusiyyətini əks etdirən səpələnmə indikatrissasının funksiyasıdır; θ - zenit zenit bucağıdır.

Beləliklə, belə qənaətə gəlmək olar ki, əks olunan şüalanmanın bucağa görə paylanması bitki örtüyünün fiziki xüsusiyyətlərindən, səthinin formasından, düşən şüanın düşmə bucağından asılıdır, bu da əsasən Günəşin qalxma hündürlüyündən ($h_{\otimes}$), atmosferin şəffaflığından (*m*) və indikatrisa funksiyasının [$\rho_i(\lambda,m,\theta,r)$] qiymətindən asılıdır. İfadə (6) M fitokütləsinin hesablanmasında əsas rol oynayır.

Bitki örtüyünün parametrlərinin kəmiyyətjə qiymətləndirilməsində ölçmə nəticələrinə güclü təsir göstərən amillərdən biri də müəyyən müddət ərzində zəiflənən və yaxud güclənən əks olunmanın qiymətləndirilməsidir. Bu amillərin əsas səbəbi radiasiya şüalanmalarının bitki örtüyünün müxtəlif qatlarında və torpaqda əks olunması və ya udulmasıdır.

Bitki örtüyünün (*j* qalınlığı) hündürlüyünün qiymətindən zəiflənən radiasiyanın ümumi qiyməti aşağıdakı kimidir

$$I(j) = \sum_{\theta_s=1}^{n} L_{efi}(\mathrm{m},\mathrm{k},\mathrm{r},\theta,\mathrm{h}_{\otimes}) \cdot \\ \cdot [\varphi_d(\mathrm{m},\mathrm{r},\theta_s,\mathrm{j}) + \varphi_u(\theta_s,\mathrm{m},\mathrm{r},\mathrm{j}+1)] \quad (7)$$

burada $\varphi_d(m,r,\theta_s,j)$- *j* təbəqəsindən θ_s istiqamətində zəiflənən şüalanmanın qiyməti; $\varphi_u(\theta_s,m,r,j+1)$-*j*+1 təbəqəsindən keçərək artan şüalanma qiymətidir.

Araşdırmalar prosesində (5), (6) və (7) ifadələrinin qarşılıqlı müqayisəsi əsasında müxtəlif istiqamətli fitoelementləri olan bitki örtüyündə spektral əks olunma xüsusiyyətlərini qiymətləndirməyə imkan verən aşağıdakı ümumiləşdirilmiş tənlikləri alırıq

$$\left.\begin{aligned}\varphi_d(\mathrm{m},\mathrm{r},\theta_0,\mathrm{j}+1) &= \mathrm{M}(\theta_0,\mathrm{r},\mathrm{m})\varphi_d(\theta_0,\mathrm{j}) + 0{,}5(\rho+\tau)B_s(\theta_0,\mathrm{r},\mathrm{m})\mathrm{I}(\mathrm{j})\\ \varphi_u(\theta_s,\mathrm{m},\mathrm{r},\mathrm{j}) &= \mathrm{M}(\theta_0,\mathrm{r},\mathrm{m})\varphi_u(\theta_0,\mathrm{r},\mathrm{m},\mathrm{j}+1) + (\rho+\tau)B_s(\theta_0,\mathrm{r},\mathrm{m})\mathrm{I}(\mathrm{j})\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Tənliklər sistemi (8) aşağıdakı sərhəd şərtləri əsasında həll edilir. Yuxarı sərhəddə bitki örtüyünün azalan şüalanması düşən və səpələnən şüalanmanın cəminə bərabər olur. Qeyd olunmalıdır ki, şüalanma ancaq baxılan bucaq altında düşür. Aşağı sərhəddə radiasiyanın izotrop mühit olan torpaqdan əks olunması nəzərə alınmalıdır. Belə ki,

$$\varphi_u(\theta_0,\mathrm{r},\mathrm{m}+1) = \rho_t B_u(\theta_0)\sum_{\theta_s=1}^{n}(\theta_s,\mathrm{r},\mathrm{m}+1), \quad (9)$$

burada p_t- torpağın izotrop şüalanmasıdır.

Alınmış nəticələrə təsir göstərən amillərdən biri də ümumilikdə bitki torpaq sistemin təsirindən spektral parlaqlıq əmsalının qiymətidir. Bu qiymət aşağıdakı kimi hesablanır

$$b_{\lambda} = \frac{\varphi_u(\theta_s,\theta_0,\mathrm{m},\mathrm{r},\mathrm{j})}{B_u(\theta_a)} \quad (10)$$

b_λ-nın hesablanması da yuxarıda qeyd etdiyimiz sərhəd şərtləri daxilində aparılır. Əvvəlcə fərz olunur ki, bitki örtüyünün yarpaqları mütləq qaradır.

Bu şərt daxilində (8) tənliklər sistemi bitki örtüyünün bütün təbəqələri üçün həll edilir. Sonradan bu əməliyyat təkrar olunur, lakin hesablamaya fitoelementlərdən spektral səpələnməni səciyyələndirən əmsallar daxil edilir[3,9,10].

Göstərilən model əsasında hesablama nəticələrinin qarşılıqlı müqayisəsi aparılmışdır. Təcrübi ölçmə nəticələri kimi NOAA-l8 peykindən alınmış məlumatlar əsas götürülmüşdür. Peyklərdən alınan informasiya 5 kanallı AVHRR (Advanced Veru High Resolution Radiometer) radiometer vasitəsi ilə alınmışdır. Bizim tədqiqatlarımızda 1-ci (λ=0,58÷0,68mkm) və 2-ci kanalın (λ=0,725÷l,lmkm) məlumatlarından istifadə edilmişdir. Peykin müşahidə zonasının eni 3000km, fəza ayırdetməsi l,lkm təşkil

etmişdir. Azərbaycan ərazisini əhatə edən məlumatlarını interaktiv peyk arxivindən istifadə etməklə (Internet Web-sayt: www.saa.noaa.gov (Satellite Active Archive) müxtəlif vegetasiya dövrlərində bitki örtüyünün spektral parlaqlıq əmsallarının qiymətləndirilməsi aparılmışdır.

Tədqiqat ərazisi kimi Kür-Araz ovalığı götürülmüşdür. Bu da onunla əsaslanır ki, bu region üçün torpaq və bitki örtüyünün spektral xüsusiyyətləri ətraflı tədqiq olunub və müxtəlif səpgili böyük həcmli materiallar mövcuddur.

Peyk sistemlərindən alınmış xarakterik parametrlərin kəmiyyətcə qiymətləndirilməsi üçün eyni bir bitki növü üçün hesablama nəticələri ilə təcrübi nəticələr qarşılıqlı müqayisə olunaraq (10) ifadəsi ilə hesablanan b_λ-nın qiymətləri arasındakı fərqlər müəyyən olunmuşdur.

Bu halda aparılmış yerüstü ölçmələrin o nəticələri götürülmüşdür ki, onların aparıldığı müddətdə Günəşin qalxma hündürlüyü peyk vasitəsilə aparılan ölçmələr zamanı qeyd olunmuş qalxma hündürlüyünə bərabər və yaxud ona çox yaxın olmaqla yanaşı, hər ikisinin spektral ölçmə diapazonu eyni olmalıdır.

Ölçmə və hesablama nəticələri arasındakı xətanın qiyməti Δ aşağıdakı kimi (11) təyin olunmuşdur

$$\Delta = \frac{\left(b_{\lambda_\Delta} - b_{\lambda_y}\right)}{b_{\lambda_y}}. \qquad (11)$$

Bitki növü kimi buğda əkin sahəsinin spektral göstəriciləri əsas götürülmüşdür. Aşağıdakı cədvəldə baxılan diapazonlarda *b*-nın hesablama və təcrübədən alınmış qiymətlər arasındakı fərqlər göstərilmişdir.

Günəşin qalxma hündürlüyü $h_\otimes$ 45°-dən böyük olmalıdır.Göründüyü kimi xətaların qyiməti mənfi və müsbət istiqamətlərdə dəyişir. Xətaların mütləq qiyməti isə 15 %-dən yuxarı olmur.

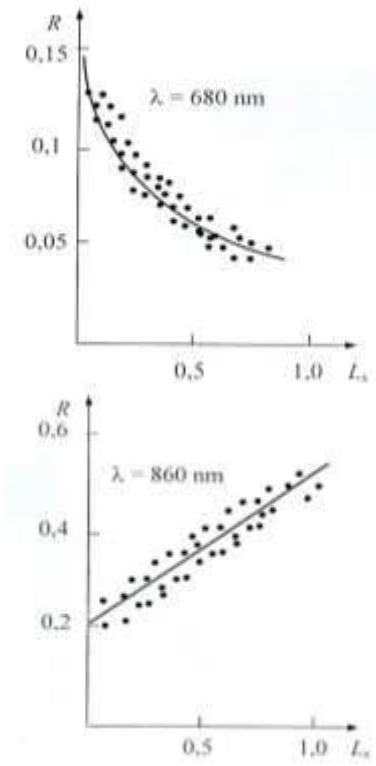
Tədqiqat şəraitində baxılan dalğa uzunluqlarına aid xətaların kəmiyyəti

Cədvəl

Dalğa uzunluğu, mkm	*Δ*, %	*/Δ/*, %
0,58-0,68	-11,8 ... 17,8	14,8
0,725- 1,1	-11,4 ... 13,0	12,2

Bu qiymət ilk baxışda çox görünsə də, ölçmə prosesinin mürəkkəbliyi bir çox obyektiv və subyektiv amillərin ölçmə nəticələrinə təsiri böyük olduğundan, alınmış qiymətlər qənaətbəxş hesab olunmalıdır. Xətanın qiymətinin azaldılması üçün ölçmələr bitki örtüyünün müxtəlif vegetasiya dövrlərini əhatə etməlidir. Tədqiqatlarda kosmik gəminin orbitinin seçilməsi imkanları xaricində olduğundan biz ancaq bir vegetasiya fazasını əhatə edə bilmişik.

Şəkil 3-də spektral parlaqlıq əmsalının bitkinin tutduğu sahədən asılılığının baxılan dalğa uzunluqlarında dəyişmə xüsusiyyəti verilmişdir.



Şəkil 3

Dənli bitkilərin çiçəklənmə müddətində spektrin qırmızı (680nm) və yaxın infraqırmızı (860nm) zonalarında spektral parlaqlıq əmsalının bitkilərin sıxlığından asılılığı(R-əks olma əmsalı; L_s - bitki sıxlığı).

Şəkildən görünür ki, bitki örtüyünün sıxlığı diapazonunda spektral parlaqlıq əmsalının qiyməti demək olar ki, xətti artır. Bu iki parametr arasında korrelyasiya əlaqəsi yaratmaqla vegetasiya müddətindən asılı olaraq biokütlənin miqdarını hesablamaq mümkündür.

Beləliklə, təklif olunan üsulla spektral parlaqlıq əmsalların və onlardan irəli gələn göstəricilərin və diqər parametrlərin müəyyən edilməsi üçün aşağıdakı nəzərə alınmalı şərtlər göstərilir:

1. İşıqlanma şərti və spektral diapazonda birbaşa və səpələnmə sulla şüalanması nəticəsində ümumi işıqlanma seli, Günəşin qalxma hündürlüyü, spektral diapazonun eni və spektral ayırdetmə xüsusiyyəti.
2. Bitki örtüyünün strukturu: fitoelementlərin nisbi sahəsi, fitoelementlərin meyletmə bucağının diferensial funksiyası.
3. Ayrı-ayrı fitoelementlərin optik xüsusiyyətləri: spektral əksetmə və spektral buraxma əmsalı.
4. Torpağın optik xüsusiyyətləri: torpağın spektral əksolunma əmsalı.

NƏTİCƏLƏR

1. Məqalədə şərh olunan elmi konsepsiyanın reallaşdırılması nəticəsində müxtəlif bitki örtüklərində, o cümlədən, kənd təsərrüfatı, meşə örtüyü və otlaqlarda, baş verə biləcək proseslərin izlənilməsi və regional miqyasda proqnozlaşdırılması məsələlərinin həlli mümkünlüyü göstərilmişdir.
2. Çoxkanallı sistemlərin tətbiqi ilə bitki örtüyünün vegetasiya dövrlərində alınmış məlumatlar əsasında məhsuldarlıq proqnozlaşdırıla bilər.
3. Ölçmələrdən alınan nəticələr əsasında müxtəlif bitki növlərində təbii və antropogen təsirlər nəticəsində baş verən dəyişiklikləri səciyyələndirən məlumat bankının yaradılması imkanı mümkündür və bu olduqca zəruridir.
4. Çoxkanallı peyk ölçmə sistemləri vasitəsi ilə bitki örtüyü üçün alınmış nəticələrini ayrı-ayrı bitki növlərinə bilavasitə tətbiqinin təmin edilməsi məqsədi ilə, ayrı-ayrı parametrlərin qiymətləndirilməsi üçün kompleks aerokosmik tədqiqatların aparılması məqsədəuyğundur.

1. В.В.Козодеров, В.С.Косолапов. *Модели взаимосвязей биометрических и оптико-спектральных характеристик лесной растительности, Исследование Земли из космоса,* **1** (1996) 91-98.
2. A.Ş.Mehdiyev, B.M.Əzizov, A.N.Bədəlova. *Məsafədən zondlamanın fiziki əsasları, Bakı,* (2015) 303.
3. Б.М.Азизов. *Оценка содержания хлорофилла в растениях, подвергнутых антропогенному воздействию спектрометрическим методом, Оптика и спетроскопия,* **3** (2009)514-517.
4. В.В.Козодеров, В.С.Косолапов. *Оптические зондирования биосферы по многоспектральным аэрокосмическим изображениям, Оптика атмосферы и океана,* **5**(1992) 852-859.
5. Б.М.Азизов, Ш.А.Ахмедов. *Дистанционное определение показателей биоресурсов морских вод, Исследование Земли из космоса»,* **4** (2008)77-80.
6. Б.М.Азизов, Д.С.Мехтиев. *Определение методом дистанционного зондирования уменьшения содержании хлорофилла в растениях подвергнутых антропогенному воздействию, Milli Aviasiya Akademiyasının Elmi Məcmüələri,* **4** (2004) 51-55.
7. Е.Н.Белоковская, К.О.Коротков. *Выявление механизмов взаимодействия рельефа и растительного покрова для оценки экологических ситуаций Большого Кавказа методом дистанционного зондирования, Всероссийская научная конференция по картографии, Москва, РАН,* (2001) 236-245.
8. Р.А.Полуэктов, Б.М.Азизов. *Использование СВЧ радиометрических дистанционных измерений влажности почв при решении задачи прогнозирования урожайности сельскохозяйственных культур, Баку., Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy,* **XXIV** №2 (2004) 123-126.
9. К.К.Росс. *Математическое моелирование переноса радиации в растительных средах. Л., Гидрометеоиздат*, (1992)198.
10. В.И.Сагалович. *Определение содержания воды в растительности по гиперспектральным вегатационным индексом,Исследование Земли из Космоса,* **1**(2004) 63-66.

ПРИМЕНЕНИЕ СПУТНИКОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА

Б.М.АЗИЗОВ, Д.С.МЕХТИЕВ

В представленной статье изучена возможность использования эффективного метода исследования оптических характеристик растительного покрова и показана применимость сравнительной информации, полученной с помощью спутниковых многоканальных систем. На основе изучения обобщённых результатов исследования данных спектрального отражения растительного покрова выявлена возможность применения этого метода для оптимальной количественной оценки на основе модели Гоудриана.

APPLICATION OF SATELLITE IMAGES TO ASSES THE OPTICAL CHARAKTERISTICS OF VEGATATION

B.M.AZIZOV, J.S.MEKHTIYEV

The article presents an examination of the possibility of applying a more efficient quantitative assessment of the optical characteristics of vegetation.

The possibility of its optimal quantitative evaluation is shown on the basis of the Goudrian model and comparative information obtained using multi-channel systems. The study of the obtained generalized results of certain spectral reflection models made it possible to identify indicators of the use of this model.

UOT 524

GÜNƏŞ RADİOŞUALANMASININ ZAMAN SIRALARININ MODELLƏŞDİRİLMƏSİNİN MÜASİR PROBLEMLƏRİ

Ş.Ş.HÜSEYNOV, S.Ş.HÜSEYNOV

AMEA N.Tusi adına Şamaxı Astrofizika Rəsədxanası
AZ5626, Şamaxı r., Y. Məmmədəliyev qəs.
shirin.guseyn@gmail.com, sedi-hüseynov@mail.ru

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

РЕФЕРАТ
İşdə, Günəşin müxtəlif radioastronomik qurgularda alınan müşahidə məlumatlarından istifadə olunmuşdur. Alınan məlumatlar, əsasən Günəş atmosferində baş verən qeyri-stasionarlıgı əks etdirdiyindən araşdırma dinamik Fraktal tədqiqat üsulunun köməyi ilə aparılmışdır. Başqa sözlə, Günəşdə yaranan mürəkkəb proseslərin tədqiqində sinergetik yanaşmanı-dinamik sistemlərin qeyri-xətiliyini və dissipativliyini nəzərə alm $1<D_t<1,5$ olduqda Günəş radioşualanması flaktuasiyalarının zaman sıraları-davamlı (inersiyalı) zaman sıralarıdır. Müasir dinamik üsul olan-Fraktal təhlilin tətbiqi sayəsində Günəşdə mövcud olan proseslərin dinamik parametirlərini təyin etmış oluruq.

Acar sözlər: Günəş radioşualanması, qeyri-stasionar zaman sıraları, sinergetika, fraktal təhlil, proqnoz, kosmik hava.

GİRİŞ

XIX-əsrin 60-cı ilin sonuna yaxın Günəş radioşualanmasını tədqiq edən rus radiofiziki O.İ.Yudin bu radioşüalanmalarda Günəşdə baş verən fiziki proseslərlə əlaqəli fliktuasiyaların varlıgını təsdiq etdi. Həmin əsrin 70-ci illərində Nijni-Novqorod şəhərində yerləşən Radiofizika elmi-tədqiqat inistutunun elmi işcisi prof. M.M.Kobrin (əməkdaşları ilə birlikdə) həmin fluktasiyaların dinamikasının Günəş atmosverində baş verən alışma hadisələri ilə əlaqəli olduğunu əks etdirən elmi nəticələr nəşr etdirməyə başladı [1,2].

Hal-hazırda, bu müşahidələr diametrləri 2÷100m olan, müxtəlif ölkələrin ərazilərində fəaliyyət göstərən və f=1÷17 Qhs-tezliklərdə işləyən radioastronomik teleskoplarda aparılmasına baxmayaraq, alınan nəticələr əsaslı şəkildə bir-birini təkzib edir. Bunun əsas səbəbləri öz izahını qismən də olsa [3] tapmışdır. Bu səbəblərdən ən mühümü Günəş radioşualanması fluktuasiaları əsasında tərtib olunmuş zaman sıralarının tədqiqinə Furye-cevirməsi və onun müxtəlif modifikasiyalarının tətbiq olunmasıdır. Çünkü bu klassik üsullar stasionar proseslərin araşdırılmasında daha real nəticələr almağa imkan verir.

Son bir necə onilliklərdə tədqiqatcılara aydın oldu ki, Dünyada bir sıra mühüm hadisələr və proseslər mövcuddur ki, onların izahını təkcə rəqs və dalga nəzəriyyəsinə görə vermək mümkün deyildir. Burada, real təkamül edən proseslərdə keyfiyyət göstəricisi kimi "xaos" nəticəsində qeyri-xətti sistemlərə kecid nəzərdə tutulur.

Beləliklə, mürəkkəb hadisələrin və proseslərin mahiyyətini dərk etmək ücün dinamik sistemlərin qeyri-xəttliyini və dissipativliyini qəbul etmək lazımdır.

Dissipativ quruluş nəzəriyyəsi–acıq sistem fizikası və qeyri-xətti dinamika anlayışlarının məcmuyu kimi başa düşülür. Bunlar, dünyada baş verən qeyri-xətti hadisələri təsvir etmək ücün əsas göstəricilərdir. Bu nəzəriyyəyə görə, hərəkətin və təkamülün dəyişmə səbəblərini materiya özü yaradır. Ona görə də qanunauyğunluqları onların xüsusi inkişafında aqxtarmaq lazımdır [4].

Özündə stasionar və qeyri-stasionar təsadüfi prosesləri əks etdirən zaman sıralarının tədqiqi ücün müxtəlif dinamik və statistik üsullardan istifadə olunur. Dinamik üsullarda zaman sıralarında

determiləşmiş "xaosun" statistik üsullarda isə "küyün" olması nəzərdə tutulur. Bu üsulların hər birinin öz üstünlükləri və nöqsanları vardır.

Son 30 ildə, müxtəlif elm sahələrində çalışan mütəxəsislər tərəfindən dünyada canlı və cansız obyektlərdə baş verən hadisələrin və proseslərin yaranma səbəblərini, təkamülünü araşdırmaq üçün dəyərli müddəalar, təkliflər və üsullar işlənib hazırlanmışdır. Bunlardan bir qismi geniş şəkildə monoqrafiyalarda [5,6,7] və dərsliklərdə [8] öz əksini tapmışdır. Hər hansı açıq sistemlərdə apardığımız müşahidələr əsasında tərtib olunmuş zaman sıralarının tədqiqi onun quruluşunu müəyyən etmək və kecmiş məlumatlar əsasında gələcəyini araşdırmaqdan ibarətdir.

Biz bu işin yerinə yetrilməsində yuxarıda qeyd etdiyimiz elmi əsərlərdən faydalanaraq, Günəşin radioastronomik müşahidə məlumatlarından tərtib olunmuş zaman sıralarına dinamik üsul-Fraktal tədqiqat üsulunun tətbiqi sayəsində alışma hadisəsinin və onun Yer atmosverinə təsirinin qabaqcadan xəbər verilməsi və diaqnostikasına qismən də olsa aydınlıq gətirmək istəmişik.

Başqa sözlə, dinamik üsullarda (Fraktal, Veyvlet-cevirməsi və Emprik mod) tədqiq etdiyimiz prosesin xaosla idarə olunması sayəsində, determiləşmiş xaotikliyin mövcudluğu və onun dinamikası araşdırılır.

MÜŞAHİDƏ MƏLUMATLARININ İSTİFADƏSİ VƏ ONLARIN İŞLƏNMƏSİ

Müşahidə məlumatları kimi, 12 ədəd izolə edilmiş və gücü $2 \le K \le 3$ bal olan Günəş radio püskürmələrindən istifadə olunmuşdur. Müşahidələr 2010÷15-ci illərdə Qazağıstan Respublikasının İonosfer İnstitutunda f=1Qhs və f=3Qhs tezliklərdə işləyən 12m-lik radioteleskopda aparılmışdır.

Günəşin müşahidəsi yerli vaxtla səhər 08:00-dən 18:00-ə kimi 10.7 və 27.8sm dalğa uzunluqlarında müntəzəm olaraq davam etdirilmişdir. Alınan məlumatların diskret addımı ∇t=5san olduğu üçün 7÷8 saat ərzində gündəlik məlumatların sayı N=5400÷5700-ə bərabər olur. Bu da imkan verir ki, fluktuasiyalardan 5-dəqiqədən 70-dəqiqəyə qədər davamlı xarakteik dəyişmələrin dinamikasını izləmək mümkün olsun. Nəzərdə tutulmuş radiopüskürmələr və onların ətrafında alınmış müşahidə məlumatlarının işlənməsi Dinamik Furye Çevrilməsi (DFÇ) və Fraktal Təhlil Üsulunun (FTÜ)-köməyi ilə aparılmışdır[3,9].

Birgə aparılan tədqiqat sayəsində Günəş aktivliyinin 24-ci tsiklində 17 may və 6 yanvar 2014-cü il baş vermış proton hadisəsindən başqa, daha üç güclü proton hadisələrinin-27 yanvar,7 mart və 13 mart 2012-ci ildə baş verdiyi təsdiqləndi [9]. Bu proton hadisələrnin baş verdiyi müddət ərzində Yerdə Günəşin kosmik şüalanmasının artması müşahidə olunmuşdu. Proton hadisəsi-kosmik havanın ən vacib və qorxulu təzahürlərindən biri olaraq, onun diqqətilə və hərtərəfli öyrənilməsini gözləyir.

Bundan başqa, biz Nobeyamada(Yaponiya) 1, 2, 3 və 4Qhs tezliklərdə işləyən, 2010÷15-ci il tarixlərində radiopolyarimetrlərdə alınan məlumatlardan da istifadə etmişik. Riyazi işlənmə üçün bu məlumatlar htt://solar.nro.ac.jp-saytından götürülmüdür. Zaman sıraları Δt=1 dəq addım ilə diskret qiymətlər əsasında tərtib olunmuşdur. Biz ləkələrin təkamülü ilə əlaqəli olan (sahələrin dəyişməsi, intensivliyinin artması) və gücü $5.5 \le M \le 8.7$ aralıqda dəyişən alışma hadisələri ətrafında tərtib olunmuş zaman sıralarını tədqiq etmişik. Hal-hazırda proton hadisəsi zamanı həyacanlaşmanın qiymətini beş ballıq şkala ilə R1-dən (M-ballı alışma üçün) R5-ə qədər (M>12.5-ən güclü alışma üçün) qiymətləndirirlər.

MÜŞAHİDƏ MƏLUMATLARININ İŞLƏNMƏSİNİN NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONUN TƏHLİLİ

Son 25-ilə yaxın müddətdə elmin müxtəlif sahələrində-fizikada, geofizikada, radiofizikada, biologiyada, tibbdə, iqtisadiyyatda və sairə baş verən qeyri-stasionar proseslərin dinamikasını özündə əks etdirən zaman sıralarnı təhlil etmək üçün müasir üsullardan (Fraktal, Veyvlet-çevirməsi Emprik mod) geniş istifadə olunur [3].

Fraktal tədqiqat üsulunun radioastronomik zaman sıralarına tədbiqi öz əksini [3,10] tapmışdır. Zaman sıralarnın xaotiklik dərəcəsini təyin etmək Fraktal tədqiqatın əsas mahiyətidir. Fraktal ölçü dərəcəsinin qiymətləndirilməsi üçün müxtəlif üsullar mövcuddur. Qeyri-stasionar zaman sıraları üçün təklif olunan sadə R/S-üsulu ingilis hidroloqu Xerest tərəfindən irəli sürülmüşdür [11]. Bu üsulda

H_t - Xerest göstəricisi əsasında Fraktal ölçü dərəcəsi - D_t təyin olunur. İşdə 12 ədəd güclü alişma və 5-ədəd proton hadisələri kimi qiymətləndirilən proses ətrafinda (hadisidən 3 gün əvvəl, hadisə günü və hadisədən 2 gün sonra) tərtib olunmuş radioastronomik zaman sıraları modifikasiya edilmiş Fraktal tədqiqat üsulunun köməyi ilə təhlil olunmuşdur. Alışma hadisələrinin təhlili zamanı, araşdırma üçün önəmli olan lokal sıçrayışlar ətrafında tətqiq etdiymiz zaman sıralarındakı diskret nöqtələrin sayı 100≤N≤300 nisbətən az olduqda Erik Naymanın emprik yolla təkminləşdirdiyi aşağıdakı düsturdan istifadə etmişik [12]

$$H_t=\ln(R/S)/\ln(\pi+\frac{N}{2})(-0{,}0011*\ln N+1{,}0136), \quad (1)$$

burada a = π/2 - verilmiş sabit müsbət ədəddir.

Xerest təbiət hadisələrinin təhlili zamanı sıraların diskret qiymətlərnin sayı az olduqda, təcrübü yolla bu sabitin qiymətnin a=0.5-ə bərabər qiyymətnin realligı daha düzgün əks etdirdiyi qənaətinə gəlmişdir. Onda $\pi=2a=2\cdot0.5=1$ olur. Biz (1) düsturundan sonrakı hesaplamalarmızda istifadə etmişik. Harda kı, N-zanam sirasindakı müşahidə məlumatlarının sayıdır. S-müşahidə siralarnın orta kvadratik meyl etməsidir. R-sərhəd daxilində qolaylanma(paзмax) qiymətidir.

Xerest hesablama nöqtəsi olaraq, Eyneşteyinin hissəciklərin Broun hərəkəti haqqında əsərindən götürduyu $R=\sqrt{T}$ - düsturundan isdifadə etmişdir. T-isə zaman göstəricisidir.

Xerest göstəricisinə görə Fraktal ölçü dərəcəsi - D_t aşağıdakı sadə düsturla təyin edilmişdir

$$D_t=2-H_t. \quad (2)$$

Alışma hadisələri ətrafında tərtib olunmuş zaman sıraları üçün xaotikliyin D_t -Fraktal ölçü dərəcələri qiymətləndirilmişdir

$$0{,}5 < H_t \le 1; \quad 1 < D_t < 1{,}5.$$

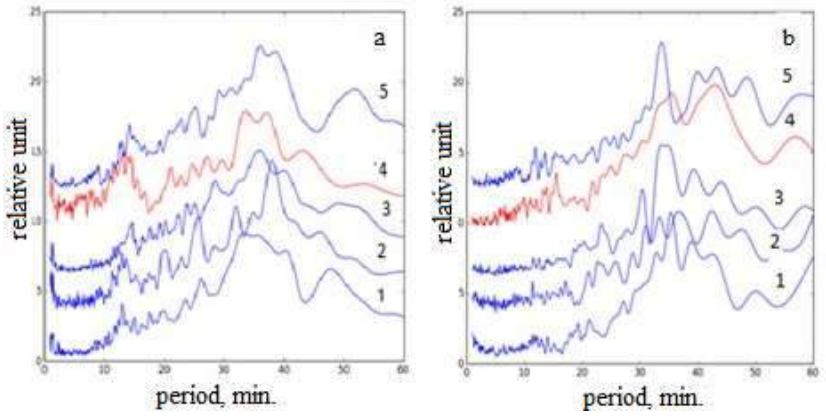
Bu qiymətlər imkan verir ki, radioastronomik fluktuasiyalardan tərtib olunmuş zaman sıralarının davamlı (ətalətli) zaman sıraları olduğu anlamına gələk.

Əgər $H_t \approx 0{,}5$; $D_t \approx 1{,}5$ dirsə, onda prosesin təsadüfi olduğu aşkarlanmış olunur.

Müşahidə məlumatlarmın statistik və dinamik usularla işlənməsinin nəticələri aşağdakı qrafiklərdə və cədvəllərdə göstərilmişdir.

Şəkillərdən görnür ki, 1(a)-Şəklində göstərilmiş güc spektrlərində t_x=10÷15 dəq. xarakterik dəyişməsi olan piklər və 1(b) isə t_x=35÷40 dəq. xarakterik dəyişmələr üstünlük edirlər. 1Qhs tezlikdə aparılmış müşahidələrinin nəticələri əsasında qurulumuş güc spektrlərnin alışma hadisələri ilə əlaqəsi aşkar edilmədi. 1(b)-şəklindən aydın görnür ki, f=3Qhs tezlikdə tərtib olunmuş zaman sıraları əsasında qurulmuş güc spektrlərində alışma hadisəsinə yaxınlaşdıqca, $t_x \approx 35 \div 40$ dəqiqəlik xarakterik dəyişmələr üstünlük təşkil edir.

İşdə alınmış bu nəticələr öz nəzəri izahnı qismən də olsa A.A.Solovyov və Y.A.Kiriçik tərəfindən irəli sürülmüş "kiçicik günəş ləkələri" modelində tapılmışdır [13].



Şəkil 1

1Qhs və 3Qhs - tezliklərdə fluktuasiyaların ortalaşdırılmış amplitud (güc) spektrləri. 4-ədədi ilə işarə edilmiş əyrilər alışma günlərinin ortalaşmış spektrləridir.

Cədvəldə verilmiş qiymətlərdən görünür ki, alışma hadisəsinə yaxınlaşdıqca, xaotiklik daha rəvan (səlis) determiləşmiş xaotikliklə əvəz olnur.

İşdə 5-ədəd proton hadisəsinin araşdırılması sayəsində alınmış qiymətlər onu deməyə əsas verir ki, Fraktal ölçü dərəcəsinin qiymətinin proton hadisəsinin gücündən asılılığı tərs mütənasibdir.

NƏTİCƏ

Bu işin yerinə yetrilməsi, yekunda aşağıdakı elmi nəticələri söyləməyə imkan verir:

1. Müəyyən edilmişdir ki, gücü $2 \leq K \leq 3$ bal olan alışmadan 1÷3 gün əvvəl xarakterik dəyişmə müddəti $t_x \geq 35$dəq. olan döyüntülər daha üstünlük təşkil edirlər.
2. Aşkar edilmişdir ki, Günəş radioşüalanması fluktuasiyalarının zaman sıraları, Fraktal ölçü dərəcəsinin qiymətinə $1 < D_t < 1{,}5$ görə davamlı (ətalətli) zaman sıraıarıdır. Başqa sözlə, alışma hadisələrinə yaxınlaş-dıqca xaotiklik daha rəvan determiləşmiş xaotikliklə əvəz olunur.
3. 5-ədəd proton hadisəsinin tətqiq olunması sayəsində hesablanmış fraktal ölcü dərəcəsinin qiymətinin proton hadisəsinin gücündən asılılığının tərs mütənasib olduğu aşkar edilmişdir. Daha doğrusu, proton hadisələrinə 1÷3 gün qalmış $D_{t\ güclü} < D_{t\ zəif}$ -şərti saxlanılır.
4. Müəyyən edilmişdir ki, radioastronomik zaman sıralarına dinamik Fraktal tədqiqat üsulunun tətbiqi, Günəşdə gedən proseslərin və onun Yer atmosferi ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan fiziki şəraitin deterimləşmiş xaotikliklə idarə olunmasını nəzərə alır. Bu da, tətqiq etdiyimiz obyektin enerji balansının keyfiyyət və kəmiyyət cəhətdən qiymətləndirilməsinə imkan verir.

Beləliklə, müasir dinamik üsul olan - Fraktal təhlil Günəşdə baş verən qeyri-stasionar proseslərin araşdırılmasında daha real nəticələr əldə etməyə şərait yaradır.

Cədvəl 1

Alışma hadisəsi ətrafında gündəlik zaman sıralarının Xerest göstəriciləri və Fraktal ölçü dərəcələrinin qiymətləri.

Günlər, ay, il	3.03.2011	4.03.2011	5.03.2011	6.03.2011	7.03.2011 Alışma günü	8.03.2011	9.03.2011
Xrest göstəricisi **H**	0.827	0.825	0.828	0.814	0.766	0.825	0.830
Fraktal ölçü dərəcəsi **D**	1.172	1.174	1.171	1.185	1.233	1.174	1.169

Cədvəl 2

07.03.201-ci il tarixində müxtəlif zaman intervallarında baş vermiş 3-ədəd alışma müddətində Fraktal ölçü dərəcələrinin qiymətləri.

Alışma günü	Alışmanın müddəti	Hadisə vaxtı **D**
7.03.2011	1) 04.54÷05.40	1.157
	2) 07.55÷08.41	1.171
	3) 09.00÷09.50	1.168

Cədvəl 3

Müxtəlif günlərdə baş vermiş proton hadisələrinin gücünün Fraktal ölçü dərəcəsinin qiymətindən asıllığı.

Proton hadisələrinin baş verdiyi gün,ay,il	05.03.2012	09.03.2012	13.03.2012	07.03.2012
Proton hadisələrinin gücü	M 5.5	M 6.3	M 7.9	X 5.5; X 1.5 α-β-γ
Fraktal ölçü dərəcəsinin qiymətləri	1.272	1.260	1.246	1.193

MİNNƏTDARLIQ

Müəlliflər bu işin yerinə yetirilməsində RT-12 metrlik radioteleskop qurğusunda alınan müşahidə məlumatlarından istifadəyə şərait yaratdıqlarına görə Qazaxıstan Respublikasının İonosfer İnstitutunun rəhbərliyinə öz dərin minnətdarlığını bildirirlər.

1. О.Н.Юдин. *Квазипериодические низкочастотные флуктуации радиоизлучения Солнца, Доклады АН СССР*, **180** (1968) 821-823.
2. M.M.Kobrin, A.I.Korshunov. *On quasi-periodic components with periodic from 30 to 60min of amplitude fluctuations of X-band solar radio emission, Sol. Phys.*, **25** (1972) 339-342.
3. Ş.Ş.Hüseyinov, S.Ş.Hüseyinov. *Santimetrlik-desimetrlik dalğa uzunluğunda Günəş radioşüalanmasıı fluktuasiyalarının zaman sıralarının statistik və dinamik tədqiqi, "Aviakosmik problemlərin həllində gənclərin yaradıcısı potensialı" lll-beynəlxalq elmi-praktiki gənclər konfransı*, (2018) 171-173.
4. И.Пригожин. *От существующего к возникающему, М.: Наука*, (1980) 342.
5. И.Пригожин, И.Стингерс. *Время - хаос, квант, К решению парадокса времени.-М.: Эдиториал УРСС*, (2001) 239.
6. В.М.Сомисков. *К основам физика эволюции, Алматы*, (2016) 306.
7. А.Ю.Лоскутов. *Основы теории сложных систем, М.: Регулярная и хаотическая динамика*, (2007) 311.
8. А.Ю.Лоскунов, А.С.Михайлов. *Введение в синергетику, М: Наука,* (1990) 272.
9. Ш.Ш.Гусейнов, И.Г.Гахраманов, С.Ш.Гусейнов, В.М.Сомсиков и др. *Исследование характеристик параметров солнечных радиовсплесков - как эффективный критерии прогнозирования космической погоды, Azarbaijan Astronomical Journal*, **11** №2 **(**2016) 20-26.
10. Ш.Ш.Гусейнов. *Некоторые особенности характеристик хаотических колебаний, Fizika, AMEA-nin Fizika İnstitutu,* №3 (2002) 31-34.
11. H.E.Hurst. *Lonq stroge of reservoirs: an experimental study, Transactions of the American Society of Civil Engimeers*, **116** (1951) 779-808.
12. Э.Найман. *Как покупать дешево и продавать дорого: Пособие для разумного инвентара, М.: «Альпина Паблишерз»*, (2011) 552.
13. А.А.Соловьев, Е.А.Киричек. *Солнечное пятно, как уединенная магнитная структура: устойчивость и колебания, Астрофизика. бюлл.*, **63** №2 (2008) 180-192.

MODERN PROBLEMS MODELING THE TIME SERIES OF THE SOLAR RADIORADIATION

Sh.Sh.GUSEYNOV, S.Sh.GUSEYNOV

The solar observational data, obtained at various radioastronomy devices has been used. A synergistic approach in the study of complex processes that arise in the Sun-the nonlinearity of dynamic systems and dissipation has been used. It has revealed that when the value of fractal measure degree is in the interval $1<D_t<1,5$ the temporal series of the solar radiation have been persistent temporal series. Throgh the application of the method of fractal analysis, which is a modern dynamic processes that occur in the Sun.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПО ВРЕМЕННЫМ РЯДАМ СОЛНЕЧНОГО РАДИОИЗЛУЧЕНИЯ

Ш Ш.ГУСЕЙНОВ, С.Ш.ГУСЕЙНОВ

В работе были использованы солнечные наблюдательные материалы, полученные на разных радиоастрономических устройствах. При исследовании сложных процессов на Солнце учитывали синергетические подходы: нелинейность и диссипативность в динамических системах. Выявлено, что если полученные на основе временных рядов флуктуаций радиоизлучения Солнца фрактальные оценки $1<D_t<1,5$, то тогда существующий ряд имеет инерционный характер. Применение на практике современного динамического метода фрактального анализа дало возможность определить динамические параметры (эволюция пятен, прогноз вспышечных событий и оценить их мощность и др.) на Солнце.

УДК 523:531.01

К ВОПРОСУ О НЕОРБИТАЛЬНОМ ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОМ ДВИЖЕНИИ НЕКОТОРЫХ ПЛАНЕТ

Н.А.НАСИБОВ

Азербайджанский Технический Университет
AZ 1073, Баку, пр. Г.Джавида, 25
nasibovn1@mail.ru

Получена: 12.06.2019
Принята к печати: 01.09.2019

РЕФЕРАТ

Рассмотрено неорбитальное движение двух планет Солнечной системы, а именно, Меркурия и Юпитера, относительно гелиоцентрической системы отсчета. Под термином «неорбитальное» понимается такое движение планеты, при котором последняя представляется не как некоторая материальная точка, движущаяся по своей траектории (орбите), а как твердое тело конечных размеров. И при этом исследуется основная часть неорбитального движения (основное неорбитальное движение), т.е. вековые перемещения и различные возмущения из рассмотрения исключаются. Показано, что в пределах отмеченных условий на относительно небольшом (по космическим масштабам) участке орбиты неорбитальное движение этих планет при первом приближении может быть рассмотрено как плоскопараллельное движение твердого тела. Определены основные кинематические характеристики данного движения для указанных планет.

Ключевые слова: неорбитальное движение, планета, Меркурий, Юпитер, гелиоцентрическая система отсчета, плоскопараллельное движение, угловая скорость.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование движения тел Солнечной системы наряду с вопросами гравитации считаются важнейшими задачами космической механики [1- 7 и др.].

В нашей статье [6] рассмотрены некоторые вопросы неорбитального плоскопараллельного движения планет Солнечной системы относительно гелиоцентрической системы отсчета. Неорбитальным было названо такое движение планеты, при котором последняя рассматривается не как некоторая материальная точка, движущаяся по своей траектории (орбите), а как некоторое твердое тело конечных размеров. Было показано, что на относительно малом участке своей орбиты неорбитальное движение некоторых планет (Меркурий, Венера, Юпитер), благодаря достаточно малому значению их угла между плоскостями орбиты и экватора, при первом приближении может быть рассмотрено как хорошо изученное в теоретической механике плоскопараллельное движение твердого тела. Сказанное было отнесено к основному неорбитальному движению указанных планет, т.е. к движению без учета их вековых перемещений и различных возмущений. При этом основное неорбитальное движение Венеры было проанализировано относительно подробно.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В данной статье рассматриваются особенности аналогичного движения Меркурия и Юпитера. Следует отметить, что между характером кинематики неорбитального движения Венеры и этих двух планет имеются некоторые существенные различия. К указанным различиям можно отнести, например, то, что направ-

ление вращения Венеры вокруг собственной оси, в отличие от направления аналогичного вращения других, в том числе и этих планет, обратное, а эксцентриситет орбиты Меркурия наибольший (равен 0,206) в сравнении с таковыми у всех остальных планет. В то же время, как на это было указано в [6], на роль плоскопараллельно движущегося космического тела из всех планет больше всего подходит именно Меркурий, так как у него угол между плоскостями орбиты и экватора (характерный угол) наименьший ($0{,}01^0$). А отсюда следует, что плоскости экватора и орбиты Меркурия практически совпадают, что имеет решающее значение для того, чтобы неорбитальное движение планеты считать довольно близким к плоскопараллельному.

Однако из-за относительно большого значения эксцентриситета орбиты Меркурия возникает другой вопрос. Спрашивается, а можно ли, хотя бы в первом приближении, принимать орбиту Меркурия, аналогично орбите Венеры, за окружность, что позволяло бы неорбитальное движение и этой планеты рассмотреть, как сумму ее вращений вокруг двух параллельных осей. Это сильно упростило бы задачу. Рассмотрим данный вопрос. Известно, что эксцентриситет эллипса

$$e=\frac{\sqrt{a^2-b^2}}{a}=\sqrt{1-\left(\frac{b}{a}\right)^2}, \qquad (1)$$

где a и b соответственно длины большой и малой полуосей эллипса. Из (1) находим

$$b=a\sqrt{1-e^2}\ . \qquad (2)$$

Заметим, что ниже при выполнении числовых расчетов необходимые данные (характеристики планет) были приняты согласно [2]. Расчеты приближенные.

Длина большой полуоси орбиты Меркурия составляет $a\approx 58\cdot 10^6$км, а значение эксцентриситета приведено выше. Подставляя эти данные в (2), находим длину малой полуоси орбиты Меркурия

$$b\approx 58\cdot 10^6\cdot\sqrt{1-0{,}206^2}\approx 56{,}76\cdot 10^6\ \text{км}.$$

Средний радиус, точнее, средняя длина радиус-вектора, орбиты Меркурия

$$R_{\text{ср.}}=\frac{1}{2}(a+b)=\frac{1}{2}(58+56{,}76)\cdot 10^6\approx 57{,}38\cdot 10^6\ \text{км}.$$

Наибольшее отклонение длин полуосей орбиты Меркурия от среднего радиуса этой орбиты

$$a-R_{\text{ср.}}=R_{\text{ср.}}-b=(58-57{,}38)\cdot 10^6=0{,}62\cdot 10^6\ \text{км}.$$

А в процентном отношении

$$\frac{a-R_{\text{ср.}}}{R_{\text{ср.}}}\cdot 100\%=\frac{0{,}62\cdot 10^6}{57{,}38\cdot 10^6}\cdot 100\%\approx 1{,}08\%.$$

Таким образом, максимальное отклонение длины радиус-вектора орбиты Меркурия от ее усредненного значения составляет чуть более одного процента. Это указывает на то, что в первом приближении и орбиту Меркурия можно принимать за окружность с радиусом равным, примерно, $57{,}38\cdot 10^6$км и с центром, условно совпадающим с Солнцем. Отсюда следует, что движение Меркурия вокруг Солнца, в указанном приближении и в соответствии с положениями теоретической механики [8], допустимо представить аналогично движению Венеры как частный случай плоскопараллельного движения, а именно, как сумму вращений вокруг двух параллельных осей: вращения вокруг собственной оси 1-1 (ось относительного вращения) и вращения этой оси вокруг параллельной ей и, проходящей через центр Солнца, оси 2-2 (ось переносного вращения) (Рис.1).

Угловые скорости Меркурия при относительном и переносном вращениях обозначим через ω_r и ω_e, соответственно. То, что оба эти вращения происходят, если смотреть со стороны Северного полюса, против хода часовой стрелки, известно.

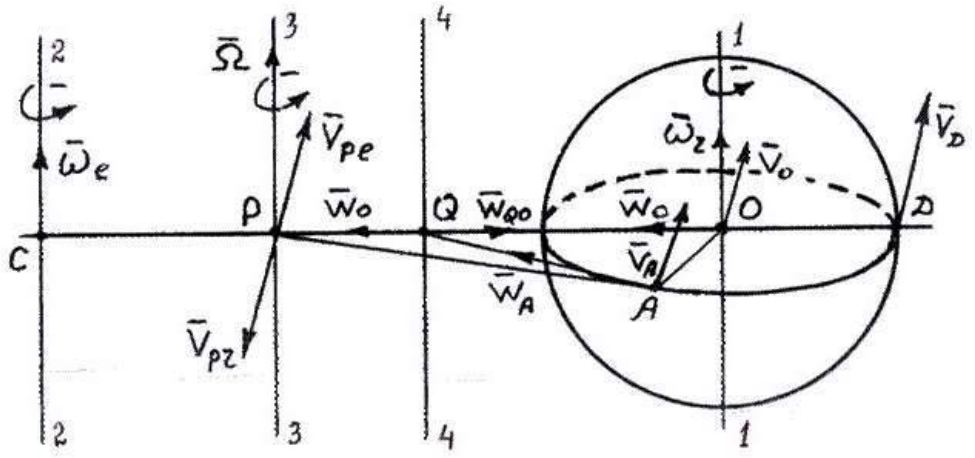


Рис.1

Кинематическая схема плоскопараллельного движения планеты Меркурий: 1-1 – собственная ось вращения планеты (ось относительного вращения); 2 -2 – ось переносного вращения; 3-3 – мгновенная ось вращения; 4 -4 – мгновенная ось ускорений.

На Рис. 1 точки *P* и *Q* - соответственно мгновенный центр скоростей и мгновенный центр ускорений экваториального сечения Меркурия. Проходящие через эти центры перпендикулярно к плоскости экваториального сечения прямые 3-3 и 4-4 представляют собой соответственно мгновенную ось вращения (МОВ) (называемую также мгновенной осью скоростей) и мгновенную ось ускорений (МОУ).

Сидерический период обращения Меркурия вокруг Солнца (меркурианский год) составляет 87,97 земных суток, а сидерический период вращения (меркурианские звездные сутки) равен 58,65 земным суткам. Тогда

$$\omega_e = 1\frac{\text{об.}}{87{,}97\text{сут.}} \approx 0{,}83\cdot 10^{-6}\ \frac{\text{рад.}}{\text{с}},$$

$$\omega^* = 1\frac{\text{об.}}{58{,}65\text{сут.}} \approx 1{,}24\cdot 10^{-6}\ \frac{\text{рад.}}{\text{с}},$$

где ω^* - угловая скорость вращения Меркурия относительно звезд. А угловая скорость этой планеты при вращении (повороте) относительно прямой, соединяющей ее центр с центром Солнца, или, как иногда говорят, относительно центра Солнца (относительная угловая скорость)

$$\omega_r = \omega^* - \omega_e = 1{,}24\cdot 10^{-6} - 0{,}83\cdot 10^{-6} = 0{,}41\cdot 10^{-6}\ \frac{\text{рад.}}{\text{с}}.$$

В соответствии с положениями сложения одинаково направленных вращений вокруг двух параллельных осей мгновенная угловая скорость Меркурия будет равна сумме ее переносной и относительной угловых скоростей, т.е.

$$\Omega = \omega_e + \omega_r = (0{,}83 + 0{,}41)\cdot 10^{-6} = 1{,}24\cdot 10^{-6}\ \frac{\text{рад.}}{\text{с}}.$$

Из равенства численных значений ω^* и Ω следует, что вращение Меркурия относительно звезд происходит не вокруг ее собственной оси вращения, а вокруг ее МОВ.

Для определения положения МОВ Меркурия достаточно найти положение мгновенного центра скоростей *P* экваториального сечения этой планеты. Значение скорости точки *P*

$$V_p = V_{pe} - V_{pr} = 0, \qquad (3)$$

где V_{pe} и V_{pr} - скорости центра *P* при переносном и относительном вращениях экваториального сечения соответственно. В данном случае $V_{pe} = \omega_e \cdot PC$, $V_{pr} = \omega_r \cdot PO$. Подставляя эти выражения в (3), и учитывая, что *PC=CO-PO,* находим

$$PO = \frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_r} \cdot CO \cdot \qquad (4)$$

Положение мгновенного центра ускорений Q экваториального сечения (и тем самым, положение МОУ) Меркурия можно определить из выражения

$$W_Q = W_{QO} - W_O = 0, \qquad (5)$$

где W_Q - ускорение центра Q; W_o- ускорение центра O Меркурия; W_{QO}- ускорение центра Q при вращении экваториального сечения вокруг принятого за полюс точки О.

В данном случае

$$\left.\begin{aligned} W_O = \omega_e^2 \cdot CO, \quad W_{QO} = \Omega^2 \cdot QO = \left(\omega_e + \omega_r\right)^2 \cdot QO. \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Соответствующие тангенциальные ускорения считаются равными нулю, так как вращения предполагаются равномерными.

Подставляя (6) в (5), находим

$$QO = \frac{\omega_e^2}{\left(\omega_e + \omega_r\right)^2} \cdot CO \cdot \qquad (7)$$

Скорости и ускорения точек Меркурия могут быть определены по методике, аналогичной методике, изложенной в [6] для точек Венеры. На Рис.1 показаны векторы скоростей и ускорений некоторых точек (точек *O, A, D*) экваториального сечения Меркурия.

Рассмотрим теперь вопрос об определении числового значения расстояний от центра Меркурия до МОВ и МОУ этой планеты.

Средний радиус орбиты Меркурия определили выше. Принимаем: $CO=R_{ср.}=57{,}38\cdot10^6$км. Тогда согласно (4) и (7)

$$PO = \frac{0{,}83\cdot10^{-6}}{0{,}83\cdot10^{-6} + 0{,}41\cdot10^{-6}} \cdot 57{,}38\cdot10^6 \approx 38{,}41\cdot10^6 \text{ км},$$

$$QO = \left(\frac{0{,}83\cdot10^{-6}}{0{,}83\cdot10^{-6} + 0{,}41\cdot10^{-6}}\right)^2 \cdot 57{,}38\cdot10^6 \approx 25{,}71\cdot10^6 \text{ км}.$$

Как видно, в отличие от Венеры, мгновенные центры как скоростей, так и ускорений экваториального сечения (следовательно, как МОВ, так и МОУ) Меркурия расположены между этой планетой и центром ее орбиты (говоря проще, между Меркурием и Солнцем).

Рассмотрим теперь аналогичные вопросы для Юпитера.

Угол отклонения оси вращения Юпитера от перпендикуляра к плоскости ее орбиты (характерный угол, т.е. угол между плоскостями экватора и орбиты) составляет $3{,}1^0$, что больше чем аналогичный угол у Меркурия и Венеры, но в то же время достаточно мал, чтобы можно было на относительно малом участке орбиты считать неорбитальное движение и этой планеты практически плоскопараллельным (пренебрегая при этом относительными перемещениями между ее частями. Как известно, Юпитер не входит в число планет земной группы, и, вообще говоря, не является твердым телом, только здесь условно принимается таковым).

Средний радиус орбиты Юпитера $CO\approx778\cdot10^6$км. Орбита с достаточной в данном случае точностью может быть принята за окружность (эксцентриситет орбиты 0,049).

Сидерические периоды обращения Юпитера вокруг Солнца (юпитерианский год) и вращения относительно звезд (юпитерианские звездные сутки) равны соответственно 4332 и 0,413 земным суткам. В таком случае

$$\omega_e = 1\frac{\text{об.}}{4332\text{ сут.}} \approx 1{,}68\cdot10^{-8}\ \frac{\text{рад.}}{\text{с}},$$

$$\omega^* = 1\frac{\text{об.}}{0{,}413\text{ сут.}} \approx 1{,}76\cdot10^{-4}\ \frac{\text{рад.}}{\text{с}},$$

где ω^* – угловая скорость вращения Юпитера относительно звезд. Тогда

$$\omega_r = \omega^* - \omega_e = 1{,}76\cdot10^{-4} - 1{,}68\cdot10^{-8} \approx 1{,}76\cdot10^{-4}\ \frac{\text{рад.}}{\text{с}}.$$

Мгновенная угловая скорость вращения Юпитера

$$\Omega = \omega_e + \omega_r = 1{,}68\cdot10^{-8} + 1{,}76\cdot10^{-4} \approx 1{,}76\cdot10^{-4}\ \frac{\text{рад.}}{\text{с}}.$$

Как видно, угловая скорость обращения Юпитера вокруг Солнца вращения практически не влияет на значение ее мгновенной угловой скорости.

Найдем теперь расстояние от центра Юпитера до мгновенных центров скоростей и ускорений его экваториального сечения. В соответствии с формулами (4) и (7), имеем

$$PO = \frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_r} \cdot CO = \frac{1{,}68 \cdot 10^{-8}}{1{,}68 \cdot 10^{-8} + 1{,}76 \cdot 10^{-4}} \cdot 778 \cdot 10^6 \approx 74300\text{км}$$

$$QO = \frac{\omega_e^2}{(\omega_e + \omega_r)^2} \cdot CO = \left(\frac{1{,}68 \cdot 10^{-8}}{1{,}68 \cdot 10^{-8} + 1{,}76 \cdot 10^{-4}}\right)^2 \cdot 778 \cdot 10^6 \approx 7{,}1\text{км}$$

Из этих расчетов видно, что МОВ Юпитера (экваториальный радиус 71490 км) проходит совсем недалеко (по космическим меркам) от центра этой планеты, а МОУ практически совпадает с ее собственной осью вращения.

Следует подчеркнуть, что подход, развиваемый в данной статье, несколько отличный от существующих, позволяет более наглядно представить себе характер основного неорбитального движения космических тел, и может оказаться полезным в некоторых случаях, например, при исследовании механики приливных явлений у планет.

В заключение отметим, что все приведенные в статье численные решения приближенные, и при необходимости могут быть уточнены.

1. Э.В.Кононович, В.И.Мороз. *Общий курс астрономии. М., ЛЕНАНД,* (2015) 544.
2. C.M.Quluzadə. *Klassik astronomiya. Baki, BDU nəşriyyati,* (2007) 250.
3. А.А.Бережной, В.В.Бусарев, Л.В.Ксанфомалити и др. *Солнечная система. М., Физматлит*, (2009) 400.
4. Ю.В.Баркин. *Тонкие механические явления во вращательном движении Луны. Доклады АН СССР*, т.315, № 5 (1990) 1082-1085.
5. Н.А.Насибов. *Очерки по космической механике (монография), Баку, Элм,* (2017) 99.
6. Н.А.Насибов. *Неорбитальное движение некоторых планет как плоскопараллельное движение твердого тела, Теоретическая и прикладная механика,* **3-4** (2018) 102 - 106.
7. Н.А.Насибов. *О законе всемирного тяготения. Теоретическая и прикладная механика,* 3 (2010), 46-50.
8. Н.Н.Никитин. *Курс теоретической механики. М.,Высшая школа,* (1990) 608.

BƏZİ PLANETLƏRİN QEYRİ-ORBİTAL MÜSTƏVİ-PARALEL HƏRƏKƏTİ HAQQINDA MƏSƏLƏYƏ DAİR

N.A.NƏSİBOV

Heliosentrik hesabaparma sisteminə nəzərən Günəş sisteminin iki planetinin – Merkurinin və Yupiterin qeyri-orbital hərəkətinə baxılır. Qeyri-orbital termini altında planetin elə hərəkəti nəzərdə tutulur ki, bu vaxt ona öz trayektoriyası (orbiti) boyunca hərəkət edən bir maddi nöqtə kimi yox, sonlu ölçülərə malik bərk cisim kimi baxılır və bu halda qeyri-orbital hərəkətin əsas hissəsi nəzərdən keçirilir, yəni onun əsrlik yerdəyişmələri və müxtəlif sarsınmaları nəzərə alınmır. Göstərilir ki, deyilən şərtlər daxilində orbitin nisbətən kiçik hissəsində (kosmik miqyasla) göstərilən planetlərin hərəkətinə ilk yanaşmada bərk cismin müstəvi-paralel hərəkəti kimi baxmaq olar. Həmin planetlər üçün bu hərəkətin kinematik xarakteristikaları təyin edilir.

ABOUT PROBLEM OF NON-ORBITAL PLANE-PARALLEL MOTION OF SOME PLANETS

N.A.NASIBOV

Non-orbital motion of two planets of the Solar system, and namely, Mercury and Jupiter, relative to the heliocentric reference system has been considered. The term “non-orbital” would mean such a motion of a planet, at which the latter is represented not as some material point moving along its trajectory (orbit), but as a solid body of finite size. And wherein the main

part of the non-orbital motion has been considered, i.e.age-old movements and various perturbations has been excluded from the consideration. It has been indicated that within the marked conditions at relatively small (as per cosmic scale) orbit segment non-orbital motion of these planets at the first approximation can be considered as plane-parallel motion of a solid body. The main kinematical characteristics of the given motion for the mentioned planets havr been determined.

УДК 53.94

LAZERİN ATASI ƏLİ CAVAN

N.N.EMİNOVA, T.R.EMİNOV

AMEA Fizika institutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavıd pr., 131
enailya@rambler.ru

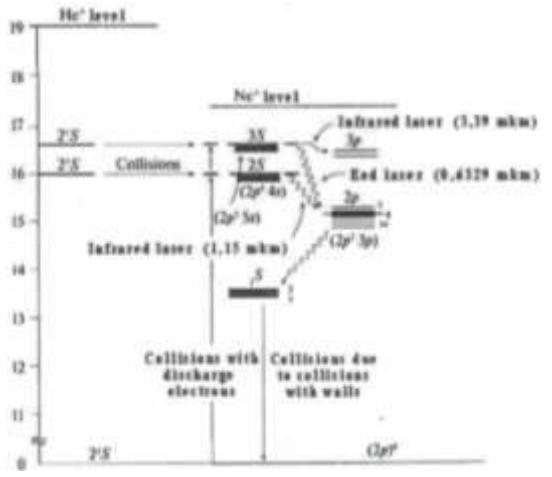
Daxil olub: 12.06.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: Əli Cavan, Amerika, qaz lazeri, fizika, Tehran, spekroskopiya.

REFERAT
Məqalədə Amerika fiziki azərbaycanlı Əli Cavanın dünya elmindəki rolu qeyd olunur. Əli Cavan - ilk qaz lazerini ixtira edən alimdir. Onu "lazerin atası" və "Şərqin Eynşteyni" adlandırırlar.

Əli Cavan - fizik, "Müasir dövrün 100 dahisi" siyahısında yer alan on dördüncü dahidir[1]. O, ilk dəfə olaraq, hazırda telekommunikasiyanı onsuz təsəvvür edə bilmədiyimiz qaz (helium-neon) lazerini ixtira etmişdir. Rabitə sahəsində, materialların emalında, informasiyanın saxlanmasında və ötürülməsində, tibbdə və s. sahələrdə istifadə olunan hər hansı bir texnoloji qurğu kvant elektronikası sahəsində çalışan alimin kəşvləri əsasında işləyir. Əli Cavanı "Şərqin Eynşteyni", "lazerin atası" adlandırırlar, o, ən yüksək mükafat olan Albert Einstein World Medal of Science medalı ilə təltif olunmuşdur. Amerika Birləşmiş ştatlarında Əli Cavanın elmi işlərinin nəşr edilməsi böyük alim və ixtiraçıya münasibətdə şərəfli vəzifə hesab olunur.

Əli Cavan - Amerika fiziki, 1926-cı ildə Tehranda azərbaycanlı ailəsində anadan olmuşdur. 1948-ci ildə gələcəyin dahi aliminin ailəsi ABŞ-na köçür və 6 il sonra fəlsəfə doktoru, 38 yaşında isə - Massaçusets Texnologiya Universitetinin professoru adını alır. 1959-cu ildə Əli Cavan "Physical Review Letters" jurnalında məqalə dərc etdirərək, ilk kəsilməz qaz lazerini tədqiq etməyi təklif edir və bununla da kvant elektronikasında yeni olan qeyri-xətti spektroskopiya sahəsini açır. Alim özünü bütövlükdə lazerə həsr edə bilərdi.[2] O, aktiv mühit qismində qazdan istifadə etməyə qərar verdi, belə ki, bu sadə maddənin tədqiqatları asanlaşdıracağını ehtimal edirdi. Lakin Əli Cavan düşünürdü ki, yüksək gücə malik lampalardan bilavasitə həyəcanlaşmış halı almaq üçün istifadə etmək mümkün deyil. Bunun üçün ya xalis neon mühitində elektronlarla birbaşa toqquşmalardan, yaxud da digər növ toqquşmalardan istifadə etmək olar. Bu halda boşalma borusu iki növ qazla doldurulur. Həmin qazlar elə seçilir ki, elektrik boşalmasında elektronlarla toqquşma yolu ilə həyəcanlaşan birinci qazın atomları öz enerjilərini ikinci qazın atomlarına ötürərək, onları həyəcanlaşdırır. Qaz qarışıqlarının bəzilərinin enerji səviyyələrinin quruluşu bu tələblərə cavab verirdi. Faktiki olaraq elə etmək lazım idi ki, ikinci qazın enerji səviyyəsinin enerjisi birinci qazın həyəcanlaşma enerjisinə bərabər olsun. Mümkün qaz kombinasiyalarında alim helium və neon kombinasiyasını seçdi. (Şəkil 1)



[3]

Şəkil 1
Helium qaz (He) və neon (Ne) enerji səviyyələri.
Burada əsas lazer keçidləri göstərilir.

O hesab edirdi ki, istənilən fiziki proses enerjinin səviyyələr üzrə Bolsman paylanmasını ödəməyə can atır (başqa sözlə aşağı səviyyənin sıxlığı yuxarı səviyyənin sıxlığından artıqdır). Buna görə stasionar prosesdə invers sıxlığa malik mühit yalnız müxtəlif sürətlə baş verən müxtəlif fiziki proseslərin rəqabəti nəticəsində yarana bilər.

1959-cu ildə, bu layihənin onu daha çox cəlb etdiyi vaxt, Əli Cavan lazer barədə ideyasını "Physical Review Letters" jurnalında dərc etdirdi. Həmin dövrdə o artıq komanda toplamış və qaz qatışığında işçi parametrlər dəstinin ölçülməsi üçün eksperimentlər işləyib hazırlamışdı. Əsas dönüş nöqtəsi 1960-cı ilin fevral-mart aylarında baş verdi. Həmin vaxt alimin komandası 1959-cu ildəki nəşrində onun qabaqcadan xəbər verdiyi dəqiq dalğa uzunluqlarında işığın güclənməsini nümayiş etdirməyə müvəffəq oldu. Lakin atomlardan lazer işığını hasil edə biləcək işçi lazer aparatını yığmaq üçün daha bir neçə ay vaxt tələb olunurdu. İlk fasiləsiz qaz lazeri 1960-cı ildə Əli Cavan tərəfindən, bu sahədə aparıcı alimlər - U.Bennot və D.Erriotla birlikdə yaradıldı.

Azsaylı müsahibələrinin birində Əli Cavan deyir: "Lap mənim əvvəlcədən dediyim kimi alındı. Komandamız 1960-cı ilin fevral ayından konstruksiya üzərində işləməyə başladı və düz nəzərdə tutulduğu vaxt -12 dekabr 1960-cı il tarixdə lazer artıq hazır idi. Xatırlayıram, saatıma baxdım, 16:20 dəqiqəni göstərirdi. Həmin gün çox bərk qar yağırdı. Milad bayramına qədər ilk fasiləsiz qaz lazerini ictimailəşdirmək istəyirdik. Belə də oldu[4]. Ertəsi gün fasiləsiz qaz lazeri sınaqdan keçirildi. 13 dekabr 1960-cı il lazer şüasının köməyi ilə ilk telefon danışığı günü kimi tarixə yazıldı. Əli Cavan deyir ki, 30-cu illərdə Avropa alimləri birinci fasiləsiz lazeri ixtira etməyə çox yaxınlaşmışdı. Atomların işıq dalğalarını şüalandırdığını təsdiq edən kəşf artıq edilmişdi. Əli Cavan özü həmin vaxt uşaq olmasaydı, lazeri daha əvvəllər, 30-cu illərdə yaratmış olardı.

Elm dünyasında belə bir deyim var ki, ixtiranı və ya kəşfi zamanı gələndə sən etməsən, başqası edəcək. Bu bir həqiqətdir.

Elm tarixinə nəzər salsanız, 1937-38-ci illərdə lazer ideyasına yaxınlaşmış fizikləri görə bilərsiniz. O dövrün alimləri atomların işıq dalğalarını şüalandırdığını öyrənirdi və artıq lazer (məcburi şüalandırma yolu ilə qazlarda işığın gücləndirilməsi) ideyasına yaxınlaşmışdılar. Həmin dövrün ədəbiyyat xronikasından aydın şəkildə görünür ki, alimlər bu fikri həyata keçirməyə tam yaxınlaşmış, lakin sonradan o fikirdən uzaqlaşaraq, imkanı əldən vermişdirlər [5]. Beləliklə də alimlər şansı əldən vermişdirlər. Onları yalnız istilik tarazlığında materiyanın xassələri maraqlandırırdı. Lakin lazerdə atomlar qeyri-istilik tarazlığında olmalıdır. Lakin həmin alimlər, çoxluğun qəbul etdiyi kimi, bu sahənin "pionerləri" olmuşlar.

Yaradıcı fikrin olduğu vaxtı dəqiq müəyyən etmək çətindir. Əli Cavan düşünürdü ki, bir xətt boyunca inkişaf edən bu prosesin bir başlanğıcı var. Bəzən sən ixtiran barədə onun nədən ibarət olduğunu dəqiq təsəvvür etmirsən və qəflətən bu baş verir və ixtira olunur. Həmin dövrdə Əli Cavan "Bell Telephone Laboratory" (Murray Hill, New Jersey) elmi-tədqiqat heyətinə qoşulmuş və qaz lazerini sınaqdan keçirmək üçün onları ona "açıq bilet" verməyə inandıra bilmişdi. Təxminən elə həmin vaxt daha iki fizik - Çarlh H.Tauns və Artur L.Şaulou lazerlərə digər yanaşma metodlarını təklif etdi. Həmin metodlar hazırda "optik yüklənən lazer" adı ilə tanınan prinsipə əsaslanırdı. Bu lazerlər atomlardan lazer işığı ayırır və onları intensiv işıq mənbəyi ilə doldurur. Əli Cavanın yanaşması tamamilə başqa idi. O, elektrik cərəyanlarından elektrik enerjisinin lazer şüasının çıxış enerjisinə çevrilməsində istifadə edirdi - "qaz lazeri" kimi tanınan proses üçün istifadə edirdi. Bu iki ixtira - "optik yüklənən lazer" və "qaz lazeri" həqiqətən də bir-birindən fərqlənir və tamamilə müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunur.

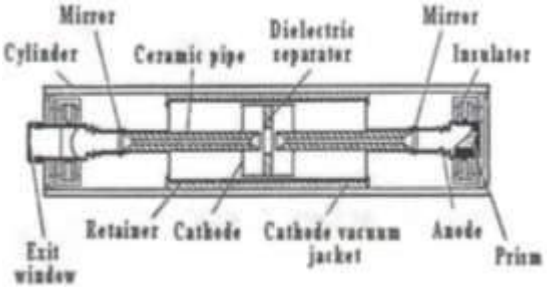
Helium-neon lazerində (qaz lazeri (Ə.Cavan, ABŞ, 1960)) işçi maddəni neonun (Ne) neytral atomları təşkil edir. Helium (He) atomları həyəcanlaşma enerjisini ötürməyə xidmət edir. Elektrik boşalmasında neon (Ne) atomlarının bir hissəsi əsas enerji səviyyəsindən E_1 həyəcanlaşmış üst enerji səviyyəsinə E_3 keçir. Lakin E_3 səviyyəsində təmiz Ne-mın yaşama müddəti azdır. Atomlar sürətlə E_1 və E_2 səviyyələrinə "hoppanır" ki, bu da E_2 və E_3 səviyyə cütlüyü üçün kifayət qədər yüksək sıxlıq yaradılmasına mane olur. He-un əlavə olunması ilə vəziyyət əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. He-un birinci həyəcanlaşmış səviyyəsi neonun E_3 üst səviyyəsi ilə uyğunlaşmır. Buna görə heliu-

mun elektron zərbə ilə həyəcanlaşmış atomları neonun həyəcanlaşmış atomları (E_1 enerjisi) ilə toqquşduqda həyəcanlaşmanın ötürülməsi baş verir, nəticədə Ne atomları həyəcanlaşmış olacaq, He atomları isə əsas vəziyyətinə qayıdacaq. He atomları kifayət qədər çox miqdarda olduqda neon səviyyəsinin üstün sıxlaşmasına nail olmaq olar. Atomların qaz boşalma borucuğunun divarları ilə toqquşmaları zamanı baş verən neonun E_2 səviyyəsinin boşalması da buna yardım edir. E_2 səviyyəsinin effektiv boşalması üçün borucuğun diametri kifayət qədər kiçik olmalıdır. Lakin borucuğun kiçik diametri Ne kəmiyyətini və, deməli, generasiyanın gücünü məhdudlaşdırır. Generasiyanın maksimal gücü baxımından optimal diametr 7mm-ə qədər olan diametr hesab olunur. Beləliklə, Ne və He miqdarının (*parsial təzyiqlər*) xüsusi seçimi nəticəsində və qaz boşalma borucuğunun diametri düzgün seçildikdə neonun E_2 və E_3 enerji səviyyələrinin sıxlığının stasionar inversiyası müəyyən olunur.

Səviyyələr mürəkkəb struktura malikdir, yəni çoxsaylı alt səviyyələrdən ibarətdir. Nəticədə helium-neon lazeri görünən işıq və infraqırmızı şüalanma sahəsində 30 dalğa uzunluğunda işləyə bilər. Optik rezonator güzgüləri çoxlaylı dielektrik örtüklərə malikdir. Bu verilmiş dalğa uzunluğu üçün lazımi əks etdirmə əmsalı əldə etməyə və, bununla da qaz lazerində tələb olunan tezlikdə generasiyanı həyəcanlaşdırmağa imkan verir.

Helium-neon lazerinin əsas konstruktiv elementi - qaz boşalma borucuğudur (adətən kvarsdan hazırlanır). Şəkil 2-də boşalmada qazın təzyiqi 1mm.c.s-ə bərabərdir, həmçinin He miqdarı adətən Ne miqdarından 10 dəfə çoxdur [6].

Korund keramikadan olan və daxili diametri 1.5mm olan Boşalma borucuğu sərt berillinin boru (silindr) üzərində quraşdırılmış yarımşəffaf güzgü ilə əks etdirici prizma arasında yerləşdirilib. Boşalma sabit cərəyanla (8ma, 1000v), ümumi mərkəzi katoda malik, hər birinin uzunluğu 127mm olan iki seksiyada həyata keçirilir. Soyuq oksid-tantal katodu (diametri 48mm, uzunluğu 51mm) cərəyanın katodun səthi ilə daha həmcins paylanmasını təmin edən dielektrik aralıq qatı ilə 2 yerə bölünüb. Anodu təşkil edən paslanmayan poladdan olan vakuum silfonlar hər bir borucuğun güzgülərin və prizmanın tutucuları ilə hərəkətli birləşməsini təşkil edir. Örtük hissənin sol ucu çıxış pəncərəsi ilə təchiz edilib. Lazer 10000 saat ərzində kosmosda işləmək üçün hesablanıb.



Şəkil 2
Helium-neon lazerinin açıq kosmosda istifadə üçün işlənib hazırlanmış konstruksiyası.

Helium-neon lazerinin FİƏ 0.01%- i keçmir, lakin şüalanmanın yüksək monoxromatıkliyi, istifadənin rahatlığı və konstruksiyanın etibarlılığı onların geniş tətbiqini şərtləndirir. Qırmızı helium-neon lazeri (l=0.6328mkm) uyğunlaşdırma və duzləndirmə işlərində istifadə olunur (şaxta işləri, gəmiqayırma, böyük qurğuların tikintisi). Helium-neon lazeri optik rabitədə və lokasiyada, qoloqrafiyada və kvant hiroskoplarında geniş tətbiq olunur.

"Optik yüklənən lazer" lazer şüalanmasının pulsasiya edən işıqlanma yaradır, "qaz lazeri" isə elə təmiz rəngdə fasiləsiz işıq topası yaradır ki, təbiətin özünün yol verdiyi hədlərə gəlib çatır. Malibu, Kaliforniyanın "Hughes Aircraft Laboratory" laboratoriyasının fiziki Teodor Mayman Tauns və Şaulounun lazerlərinə ilk dəfə müvəffəq olmuşdur. Mayman optik yüklənməyə nail olmaq üçün "Ruby" sintetik kristalını və parlaq işığı istifadə edirdi. Onun "optik yüklənən lazeri "Əli Cavanın "qaz lazerini" təxminən yarım il qabaqlamışdır [7].

Mayman öz lazer ideyasını ilk dəfə sınaqdan keçirəndə, Əli Cavan, bu ideya ilə tanış olaraq, texniki səbəblərdən yalnız iki inert qazı - helium və neonu seçir. İş prinsipi belə idi: lazer aparatının içərisində iki elektrod qazın içərisi ilə gedən elektrik cərəyanını ötürür, sonra qaz qatışığında hadisələrin ardıcıllığı baş verir. Elektrik enerjisi helium atomlarının energetik halında ilkin olaraq daxili enerji kimi qalır, sonra isə neon atomlarına və daha sonra isə lazer işığı şüasına çevrilir. Bu ideyanı

təcrübədən keçirmək üçün Əli Cavan iki il vaxt və "Bell Telephone Laboratory" şirkətinin iki milyon dollarını sərf etməli oldu.

1966-cı ildə Əli Cavan modların kəsişmə effekti nəzəriyyəsini yaradır. Həmin dövrdə bu cür effekt yalnız ehtimal idi, lakin tezliklə, 1969-cu ildə nəzəriyyə öz təsdiqini tapdı və modların kəsişmə effekti müşahidə üçün əlçatan oldu.

1970-ci ildə Əli Cavan lazer spektroskopiyaları çərçivəsində işıq sürətinin dəqiq ölçülməsi ilə məşğul olaraq, iki metod işləyib hazırladı: birincisi - işıq rəqslərinin mütləq tezliyinin ölçülməsi, ikincisi - qeyri-xətti flüoressensiyanın ölçülməsidir.

Tipik şərq qonaqpərvərliyinə uyğun olaraq Əli Cavan adətən qonaqlarını əzəmətli ofisində hazırladığı çaya qonaq edirdi. Otağın digər tərəfindəki küncündə Cavanın nəvazişlə və çox qayğı ilə "Adəm" adlandırdığı bütün qaz lazerlərinin "babası"-1960-cı ildə qurulmuş orijinal ixtira dayanırdı. Smitson Institutu bu ixtiranın "taleyinə" nəzarət edir və onu öz muzey kolleksiyasına əlavə etmək üçün əldə etmək istəyirdi. Cavan bunu "gələcəkdə" onlara verməyə söz vermişdir. O, qurğunun hələ də işə yararlı vəziyyətdə olduğunu iddia edirdi. Təxminən bir metr uzunluğu olan, indi şüşə içərisinə qablaşdırılan bu sadə görünən aparat, müasir texnologiyaya yol açan ən əhəmiyyətli ixtiralardan biridir.

Əli Cavan Massaçusets Universitetinin professoru olmaqla yanaşı, həm də ABŞ Elmlər Akademiyasının, Amerika Elm və İncəsənət Akademiyasının, Triyest elmi inkişaf fondunun üzvü idi. Onun lazer texnologiyaları vasitəsi ilə dünya elminə verdiyi töhfə bütün dünyada geniş qəbul olunur. 1975-ci ildə Amerika Optika Cəmiyyəti "elmi tədqiqatlar üçün misilsiz tətbiq olunma xüsusiyyətinə malik optik qurğunun (qaz lazerinin) yaradılmasına" yüksək qiymət verən Əli Cavandan sitat gətirərək alimi ən mötəbər mükafat olan Fredrik İvs Medalı (Fredric Ives) ilə təltif etmişdir. 1993-cü ildə Əli Cavan Albert Eynşteyn Mükafatının laureatı olur.

1. Али Джаван. *Хава ТОР. Великая Эпоха (The Times, Израиль), (2010).*
2. *Javan, Ali with Blair, Betty. "Scientists Who Made A Difference:Ali Javan, The Gas Laser and Beyond, Azerbaijan International.* **4** №2 (Summer 1996)14-18.
3. Javan, Herriott and Bennett. *Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture, Physical Review Letters,* (1961) 6-16.
4. Javan, Ali with Blair, Betty. *Scientists Who Made A Difference: Ali Javan, The Gas Laser and Beyond, Azerbaijan International,* **4** №2 (Summer 1996)14-18.
5. Albert Einstein. *World Award of Science 1993, Archived from the original on December* 30 (2012*) Retrieved August,* 13 (2013).
6. Javan, Ali. *Measurement of the Frequency of Light, Annals of the New York Academy of Sciences* (February 1969) 8-12.
7. Javan, A. *Theory of a 3-Level Maser, Physical Review,* (1957) 81-86.

LASER FATHER ALI JAVAN

N.N.EMINOVA, T.R.EMINOV

The article notes the role in world science of the American physicist of Azerbaijanis by origin Ali Javan. Ali Javan is a scientist who discovered the first gas laser. He is called "father of the laser" and "eastern Einstein".

ОТЕЦ ЛАЗЕРА АЛИ ДЖАВАН

Н.Н.ЭМИНОВА, Т.Р.ЭМИНОВ

В статье отмечается роль в мировой науке американского физика азербайджанца по происхождению Али Джавана. Али Джаван - ученый, открывший первый газовый лазер. Его называют "отцом лазера" и "восточным Эйнштейном.

AKADEMİK
HƏŞİMOV ARİF MƏMMƏD OĞLU – 70

Akademik A.M.Həşimov elmin elektrofizika və yüksək gərginliklər texnikası sahəsində tanınmış alimdir.

A.M.Həşimov müasir elmin çox əhəmiyyətli istiqamətlərindən biri olan energetikanın fiziki-texniki problemləri sahəsində elmi-tədqiqatlar- mürəkkəb elektrikşəbəkələrində dissipativ faktorları, ifrat gərginliklərdən elektrotexniki avadanlıqları mühafizə edən və qısaqapanma cərəyanlarını məhdudlaşdıran qurğuları nəzərə almaqla elektromaqnit dalğa proseslərini hesablamaq üçün riyazi modellərin işlənib hazırlanmasını təşkil edir. O, ifrat gərginliklərin və qısaqapanma cərəyanların məhdudlaşdırılması üçün betel rezistorların əsasında qurulmuş qurğuların işlənib hazırlanmasında və tətbiqində, 110-500кВ-lyq elektrik şəbəkələrin neytralının, qoruyucu rezistorlardan istifadə etməklə, optimal torpaqlanmasının texniki əsaslarının yaradılmasında iştirak etmış, bu da cərəyan məhdudlaşdırıcı tədbirlərin kütləvi tətbiqinə şərait yaratmışdır.

Son illərdə yerinə yetirdiyi elmi tədqiqatlara bərk cisim, maye və qaz halında olan dielektrikların fizikası, elektrik qaz boşalmalarınnın tədqiqi, yüklü zərrəciklərin güclü elektrik sahələri ilə qarşılıqlı təsiri və elektrik veriliş xətlərində və elementlərində dalğa proseslərinin riyazi modelləşdirilməsi məsələləri daxildir.

Akademik A.M.Həşimov görkəmli elm təşkilatçısıdır. O, 2002-2009-cu illərdə Fizika İnstitutunun direktoru olmuş. Akademik A.M.Həşimov 2007-2013-cü illərdə AMEA-nın birinci vitse-prezidenti vəzifəsində çalışmışdır. Hazırda A.M.Həşimov Fizika İnstitutunda "Yüksək gərginliklərin fizikası və texnikası" laboratoriyasının müdiri, "Azərenerji" ASC-nin sədrinin müşaviri və texniki şuranın üzvü, eyni zamanda Azş ET və Layihə-Axtarış Energetika İnstitutunun rəhbəri vəzifələrində çalışır.

Arif müəllim elmi-tədqiqatla yanaşı pedaqoji fəaliyyətə böyük diqqət yetirir. Onun rəhbərliyi ilə 14 fəlsəfə doktoru və 4 elmlər doktoru dissertasiyaları müdafiə olunmuşdur. A.M.Həşimov 353-dən yuxarı elmi məqalələrin, patentlərin, 4 monoqrafiyanın, 10 kitabın müəllifidir.. Elmi və elmi-təşkilatçılıq nailiyyətlərinə görə A.Həşimov Əməkdar elm xadimi adına və Azərbaycan Dövlət Mükafatına layig görülüb.

AKADEMIK
ƏNVƏR PİRVERDİ OĞLU NƏHMƏDOV – 60

Akademik Ənvər Pirverdi oğlu Nəhmədov 24 avqust 1959-cu ildə Bakı şəhərində anadan olmuşdur. 1981-ci ildə Azərbaycan Dövlət Universitetini "Nəzəri fizika" ixtisası üzrə fərqlənmə diplomu ilə bitirdikdən sonra AMEA Fizika İnstitutunun "Yarımkeçiricilər" laboratoriyasında Firidun Həşimzadənin rəhbərliyi ilə elmi işçi vəzifəsində çalışmağa başlamışdır. 1982-ci ildə SSRİ Elmlər Akademiyasının A.F.İoffe adına Leninqrad Fizika-Texnika İnstitutunda iki il işləmiş və 1984-cü ildə həmin ınstitutda aspiranturaya qəbul olunmuşdur. Aspirantura dövründə "Kondensə olunmuş hallar fizikasının nəzəriyyəsi" üzrə elmi fəaliyyətə başlamış və 1987-ci ildə namizədlik, 2012-ci ildə doktorluq dissertasiyalarını müdafiə etmişdir. O, 2014-cü ildə AMEA-nın müxbir üzvü, 2017-ci ildə həqiqi üzvü seçilmişdir.

Ə.P.Nəhmədov 1992-ci ildə Türkiyənin İstanbul şəhərinin Marmara Universitetinə proffessor kimi dəvət olunmuşdur. 1993-cü ildən 1998-ci ilədək o, İstanbul Texniki Universitetində proffessor vəzifəsində çalışmış, 1999-cu ildə Almaniyanın Vürzburq Universitetinə prof. R. Opperman tərəfindən dəvət olunmuş və 2015-i ilədək Almaniyada fərqli Universitetlərdə, həmçinin Maks Plank İnstitutunda fəaliyyət göstərmişdir.

Akademik Ə.P.Nəhmədov 2015-ci ildən AMEA Fizika İnstitutunda "Kondensə olunmuş hallar və kvant fazaları" labaratoriyasına rəhbərlik edir. Hal-hazırda ifrat keçiricilik, Anderson lokalizasiyası, mezoskopik fluktasiyalar, abenisiyu hesablamaları, spintronika və topoloji fazalar fizikası sahələrində elmi fəaliyyət göstərməkdədir. Onun xarici impakt faktorlu nüfuzlu jurnallarda 85-dən çox elmi məqaləsi və 5 elmi monoqrafiyası dərc olunmuşdur.

CƏFƏROV TƏYYAR CÜMŞÜD OĞLU – 80

AMEA-nın akamediki, fizika-riyaziyyat elmləri doktory, professor Təyyar Cümşüd oğlu Cəfərov bəkr cisim fizikası və yarımkeçiricilər elektonikası sahəsində böyuk elmi nailiyyətləri olan tanınmış alimdir. T.C.Cəfərov bir muddət (1962-1978) SSRİ Elmlər Akademiyasının A.F.İoffe adına Leningrad Fizika-Texnika İnstitutunda Diffuziya Prosesləri laboratoriyasının rəhbəri vəzifəsində çalışmış və burada namizədlik (1961) və doktorluk (1974) dissertasiyasını müdafiyə etmişdir. T.C.Cəfərov 1978-ci ildən Fizika İnstitutunda elmi katib, ladoratoriya rəhbəri, elm üzrə direktor müavini və hal hazırda "Günəş və hidrogen elementləri" laboratoriyasının rəhbəri vəzifəsində işləyir.

T.C.Cəfərovun elmi maraqları Yarımkeçiricilərdə və yarımkeçirici cihazlarda diffuziya hadisələri və nanoquruluşlu silisium əsaslı fotovoltaik günəş və hidrogen yanacaq elementləri ilə bağlıdır. Onun rəhbərliyi ilə bir sıra stabil parametrli yarımkeçirici cihazların (geterolazerlər, ışıq diodları, tunnel diodları, infraqırmızı detektorlar, günəş elementləri və s.) dıffuziya texnologiyası işlənmiş və tətbiq olmuşdur. Nanoquruluşlu silisium əsasında yüksək effektivliyə sahib silisium günəş elemenlərinin, yeni tip hidrogen elementlərin və sensorların texnologiyası işlənmiş və fulleren fotolüminessensiya intensivliyi məsaməli silisiumda kəskin şəkildə artması göstərilmişdir.

T.C.Cəfərov fəal elmi fəaliyyətini pedaqoji fəaliyyəti ilə birləşdirir. 1980-2015 illərdə Azərbaycan Neft və Kimya Akademiyasında, Yıldız Texnik Universitetində (İstanbul) və Azərbaycan Milli Aviasiya Akademiyasında yarımkeçiricilər və nanoelektronikanın fizikası sahəsində muhazirələr oxumuşdur.

T.C.Cəfərov 13 monografiyanın (ABŞ, Almaniya, Avsrtiya, Rusiya, Türkiyə, Azərbaycan), 330 xaricdə çap olunmuş məqələnin və 15 ixtiranın muəllifi, 25 doktorluk və namizədlik dissertasiyalarının elmi rəhbəri olmuşdur. O, bir necə Beynalxalq grantlara (NATO, TUBİTAK, STCU, DPT-Turkish state planning organization, AMEA və s.) rəhbərlik etmişdir.

Akademik T.C.Cəfərov *Per la Ricerca Di Base Universitetiin (Molize,İtaliya*) Fəxri Professorudur. Hazırda, T.Cəfərov MDB və Avropa ölkələrinin Elmlər Akademiyalarının Beynəlxalq Assosiasiyasının yanında "Elektronika texnikasının Funksional Materialları" Elmi Şurasının byor üzvüdür.

T.C.Cəfərov elmi nailiyyətlərinə görə SSRİ Elmlər Akademiyasının və AMEA Rəyasət Heyətinin Fəxri Fərmanları ilə təltif olunub.

MÜNDƏRƏCAT

R.Ə.Əlizadə, V.S.Tağıyev, N.B.Mustafayev, H.M.Əsgərov, V.F.Qromov, L.İ.Traxtenberq
Nanozərrəciyin səthində qaz absorbsiya laylarının xarakteristikaları və strukturu 3
R.Q.Ağayeva
Kvant məftilində termomaqnit cərəyanın dispersiyası 9
R.N.Mehdiyeva
İonlaşdırıcı şüalanmanın təsiri ilə nano-SiO_2 birləşməsində yaranan defekt hallarının spektroskopiyası 15
Ş.O.Eminov, X.D.Cəlilova, SamiraH.Abdullayeva, N.N.Musayeva, C.Trevisi, Ə.Ə.Rəcəbli, İ.S.Həsənov, C.A.Quliyev, T.İ.İbrahimov, G.H.Məmmədova
Etililen glikol əsaslı ftor tərkibli elektrolitlərdə titanın anodda oksidləşdirilməsi 25
T.C.İbrahimov, A.R.İmamaliyev, G.F.Gənizadə
Smektik A maye kristalın dielektrik relaksasiyası və Frederiks effektinin astana gərginliyinə C_{60} fullerenin təsiri 34
G.Z.Bağıyeva, G.C.Abdinova, N.B.Mustafayev, T.C.Əliyeva, C.Ş.Abdinov
Tellur artıqlıqlı SnTe monokristallarının elektrik xassələri 40
A.İ.Nəcəfov, N.A.Əlieva, G.R.Mahmudova, E.S.Tapdıqov
$TlGaTe_2$ kristalının keçiriciliyin və dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılıqlarının tədqiqi 44
R.İ.Ələkbərov
Samarium və disproziumla legirələnmiş qeyri-stexiometrik $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ şüşəvari tərkibində birinci kəskin difraksiya pikinin tədqiqi..... 51
R.M.Sərdarlı, F.T.Salmanov, N.Ə. Əliyeva, R.A.Məmmədov
$(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ bərk məhlullarda impedans 56
O.B.Tağıyev, F.A.Kazımova, G.S.Hacıyeva, T.Ş.İbrahimova
$EuGa_2S_4$ Er^{3+} kristalında elektrolüminessensiya 65
A.M.Məhərrəmov, A.A.Şükürova, M.A.Nuriyev
Qamma şüalanma ilə modifikasiya olunmuş polietilen/CdS nanokompozitlərinin elektrofiziki xassələri 71
E.M.İslamzade
Mürəkkəb aşqarlanmış n-tipli $Ge_{1-x}Si_x$<Ga,Sb,Ni>($0 \le x \le 0,13$) kristalların elektrondaşınma xassələri 78
M.M.Əhmədov, F.Y.Hümbətov, S.Ş.Məmmədzadə, V.S.Balayev, N.Ə.İbadov
Xəzər dənizinin qərb sahil zonasından götürülmüş dib çöküntülərində ağır metalların tədqiqi 85
T.H.Qardaşova, Ş.O.Eminov, E.A.İbrahimova, T.İ.İbrahimov
Maye fazadan epitaksiya üsulu ilə yetişdirilən p-InSb epitaksial təbəqələrində kadmiumun seqreqasiya əmsalı və deşiklərin yürüklüyü 98
A.M.Həşımov, K.B.Qurbanov, M.A.Həsənov, R.A.Muradova, S.S.Əliyev
Elektrik qaz boşalması təsiri ilə təbii adsorbent-trassın modifikasiyası 105
16. V.M.Əliyev, C.Ə.Rəhimov, R.İ.Səlim-Zadə, B.A.Tahirov
$Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ İK materialda fluktuasiya keçiriciliyinin analizi 110
X.Süleymanlı
1-butil-3-metilimidazolium heksafluorofosfat ionlu mayesinin metanol ilə binar qarışıqlarının dinamik özlülükləri 117
18.N.N.Niftiyev, F.M.Məmmədov
$FeGa_2S_4$ kristalının dielektrik nüfuzluğunun dəyişən elektrik cərəyanının tezliyindən və temperaturdan asılılığı 124
R.İ.Ələkbərov
As-Se, As-Se-S və As-Se-Te şüşəvari sistemlərinin optik xassələri və onlarda elektron fonon qarşılıqlı təsiri..... 129
R.Z.İbayeva
Yarımkeçirici ifratqəfəslərdə müxtəlif səpilmə mexanizmləri ilə işığın altzonadaxili udulması 135
A.F.Həziyeva
$Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ monokristalında IV→III polimorf çevrilmənin kinetikası 141

Ç.O.Qacar, S.T.Əzizov
Benzol-bromobenzol sisteminin dielektrik xassələri ... 145
E.Q.Əsədov
Eu nadir torpaq elementi ilə aktivləşdirilmiş $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$ bərk məhlullarının fotolüminessensiyasının temperaturdan asılılığı ... 150
K.M.Hüseynova
$TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) kristallarının elektrik və dielektrik xarakteristikaları ... 155
E.M.Əkbərov
Maye metal ion mənbələrin anod iynələrinin hazırlanması texologiyası ... 160
İ.X. Məmmədov, D.H.Araslı, R.N.Rəhimov, C.C.Babayev, A.Ə.Xəlilova
$GaSb-Fe_3Ga_4$ evtektik kompozitin raman spektri ... 163
Z.M.Zöhrabbəyova, Ə.İ.Ələkbərov, V.K.Kəzımova, H.X.Əjdərov
Modifikasiyalanmış ərinti zolaq üsulu ilə bərk məhlulların alınması: InSb-GaSb monokristalları sistemində komponentlərin paylanmasının modelləşdirilməsi ... 169
A.M.Həşimov, E.E.Novruzova
Enerji sistemlərində yeni texnologiyaların analizi ... 174
S.Q.Cəfərova
$(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ bərk məhlullarda sərhəd eksitonu ... 177
G.B.Məmmədxanova
Cavan GW Orion qoşa sisteminin bir xüsusiyyəti haqqında ... 180
B.M.Əzizov, C.S.Mehdiyev
Multispektral peyk təsvirlərinin tətbiqi ilə bitki örtüyünün optik xarakteristikalarının qiymətləndirilməsi ... 190
Ş.Ş.Hüseynov, S.Ş.Hüseynov
Günəş radioşualanmasının zaman sıralarının modelləşdirilməsinin müasir problemləri ... 196
N.A.Nəsibov
Bəzi planetlərin qeyri-orbital müstəvi-paralel hərəkəti haqqında məsələyə dair ... 201
N.N.Eminova, T.R.Eminov
Lazerin atası Əli Cavan ... 207
Yubileylər ... 211

CONTENT

R.A.Alizade, V.S.Tagiev, N.B.Mustafayev, G.M.Askerov, V.F.Gromov, L.I.Trakhtenberg
Characteristics and structure of the gas adsorption layers on the surface of a nanoparticle 3
R.G.Aghayeva
Thermomagnetic current dispersion in a quantum wire 9
R.N.Mehdiyeva
Spectroscopy of defects in the nano-SiO_2 compound by the effect of ionizing radiation 15
Sh.O.Emınov, Kh.D.Jalılova, Samira.H.Abdullayeva, N.N.Musayeva, G.Trevısı, A.A.Rajablı, I.S.Hasanov, J.A.Gulıyev, T.I. Ibrahımov, G.H.Mamedova
Anodıc oxıdatıon of tıtan ın ethylene glıcol based fluorıde added electrolıtes 25
T.D.Ibragımov, A.R.Imamalıyev, G.F.Ganızade
Influence of fullerenes C_{60} on dielectric relaxation and the threshold voltage of freedericksz effect of smectic a liquid crystal 34
G.Z.Bagıyeva, G.D.Abdınova, N.B.Mustafayev, T.C.Alıyeva, D.Sh.Abdınov
Electrıcal propertıes of SnTe sıngle crystals wıth excess tellurıum 40
A.I.Najafov, N.A.Alıyeva, G.R.Mahmudova, E.S.Tapdıqov
Temperature dependence of permittivity and electric conductivity of $TlGaTe_2$ crystals 44
R.I.Alekberov
Investigation of the first sharp diffraction peak in the non-stoichiometric $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ glass composition doped by samarium and dysprosium 51
R.M.Sardarlı, F.T.Salmanov, N.A.Alıeva, R.A.Mammadov
Impedance of solid solutions $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ 56
O.B.Tagıyev, F.A.Kazımova, G.S.Hajıyeva, T.S.Ibragımova
Electroluminescence in $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ crystals 65
A.M.Maharramov, A.A.Shukurova, M.A.Nuriyev
Electrophysical properties of polyethylene/cds nanocomposities modified by gamma irradiation 71
E.M.Islamzade
Electrotransport properties of complexly-doped n-type 78
M.M.Ahmadov, F.Y.Humbatov, S.Sh.Mammadzada, V.S.Balayev, N.E.Ibadov
Investigation of heavy metals in sediment samples taken from the western part of the Caspian Sea 85
T.H.Gardaşova, Sh.O.Emınov, E.A.Ibragımova, T.I.Ibragımov
Cadmium distribution coefficient and mobilities of holes in lpe grown p-InSb epitaksial layers 98
A.M.Hashimov, K.B.Kurbanov, M.A.Hasanov, R.A.Muradova, S.S.Alıyev
Modification of surface of natural adsorbent-trass by explosure of electric discharge 105
V.M.Aliev, J.A.Ragimov, R.I.Selim-Zade, B.A.Tairov
Analysis of fluctuation conductivity in $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 110
Kh.Suleymanlı
Vıscosıty of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and methanol binary mixtures at ambıent pressure 117
N.N.Niftiyev, O.B.Taghiyev, F.M.Mammadov
Dependence of dielektrik constant of cristals $FeGa_2S_4$ on frequency of alternating electric currents and temperature 124
R.I.Alekberov
The optical properties and electron-phonon interactions of As-Se, As-Se-S, As-Se-Te glassy systems 129
R.Z.Ibaeva
Intrasubband lıght absorptıon ın semıconductor superlattıces wıth dıfferent scattering mechanisms 135
A.F.Hazıeva
Kinetics of the polymorphic IV→III transıtıon in $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ single crystals 141
Ch.O.Qajar, S.T.Azızov
The dıelectrıc propertıes of the system benzene-bromobenzene 145

E.G.Asadov
Temperature dependence of the photoluminescence of $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$ solid solutions activated with Eu rare-earth element 150
K.M.Huseynova
Electrical and dielectric characteristics of $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ crystals (x=0; 0.005) 155
E.M.Akbarov
Preparation technology of anode needles of liquid metal ion sources 160
I.Kh.Mammadov, D.H.Arasly, R.N.Rahimov, C.C.Babayev, A.A.Khalilova
The raman spectra of GaSb-Fe_3Ga_4 eutectic composite 163
Z.M.Zakhrabekova, V.K.Kazimova, A.I.Alekperov, G.Kh.Azhdarov
A modified floting-zone technique for solid solutions: modeling of the componens distributions in single crystals of InSb-GaSb system 169
A.M.Hashimov, E.E.Novruthova
Latest technology analyzes in energy systems 174
S.G.Jafarova
Edge exciton in solid solutions $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ 177
G.B.Mammadkhanova
On one peculıarıtıes of young GW Orıon double system 180
B.M.Azızov, J.S.Mekhtıyev
Application of satellite images to assess the optical charakteristics of vegatation 190
Sh.Sh.Guseynov, S.Sh.Guseynov
Modern problems modeling the time series of the solar radioradiation 196
N.A.Nasıbov
About problem of non-orbital plane-parallel motıon of some planets 201
N.N.Eminova, T.R.Eminov
Laser father Ali Javan 207
Anniversaries 211

СОДЕРЖАНИЕ

Р.А.Ализаде, В.С.Тагиев, Н.Б.Мустафаев, Г.М.Аскеров, В.Ф.Громов, Л.И.Трахтенберг
Характеристики и структура адсорбционных слоев газа на поверхности наночастицы 3
Р.Г.Агаева
Дисперсия термомагнитного тока в квантовой проволоке 9
Р.Н.Мехтиева
Спектроскопия дефектов, образовавшихся в соединении нано-SiO_2 под действием ионизирующего излучения 15
Ш.О.Эминов, Х.Д.Джалилова, Самира Г.Абдуллаева, Н.Н.Мусаева, Дж.Тревиси, А.А.Раджабли, И.С.Гасанов, Дж.А.Гулиев, Т.И.Ибрагимов, Г.Х.Мамедова
Анодное оксидирование титана во фторидсодержащих электролитах на основе этиленгликоля 25
Т.Д.Ибрагимов, А.Р.Имамалиев, Г.Ф.Ганизаде
Влияние фуллеренов C_{60} на диэлектрическую релаксацию и пороговое напряжение эффекта Фредерикса смектического А жидкого кристалла 34
Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Т.Д.Алиева, Д.Ш.Абдинов
Электрические свойства монокристаллов SnTe с избытком теллура 40
А.И.Наджафов, Н.А.Алиева, Г. Р.Махмудова, Э.С.Тапдыгов
Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности кристаллов $TlGaTe_2$ 44
Р.И.Алекберов
Исследование первого резкого дифракционного пика в нестехиометрическом составе $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4,}$ легированном самарием и диспрозием 51
Р.М.Сардарлы, Ф.Т.Салманов, Н.А.Алиева, Р.А.Маммадов
Импеданс твердых растворов $(TlGaSe_2)_{1-x}(TlInSe_2)$ 56
О.Б.Тагиев, Ф.А.Казымова, Г.С.Гаджиева, Т.Ш.Ибрагимова
Электролюминесценция в кристаллах $EuGa_2S_4:Er^{3+}$ 65
А.М.Магеррамов, А.А.Шукюрова, М.А.Нуриев
Электрофизические свойства нанокомпозитов полиэтилен/CdS, модифицированных гамма Облучением 71
Э.И.Исламзаде
Электротранспортные характеристики комплекснолегированных кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$< Ga,Sb,Ni>$(0\leq x\leq 0{,}13)$ с электронной проводимостью 78
М.М.Ахмедов, Ф.Й.Гумбатов, С.Ш.Мамедзаде, В.С.Балаев, Н.А.Ибадов
Исследование тяжелых металлов в образцах донных отложений, взятых с западного побережья Каспийского моря 85
Т.Г.Гардашова, Ш.О.Эминов Э.А.Ибрагимова, Т.И.Ибрагимов
Коэффициент сегрегации кадмия и подвижность дырок в эпитаксиальных слоях p-InSb, выращенных методом жидкофазной эпитаксии 98
А.М.Гашимов, К.Б.Гурбанов, М.А.Гасанов, Р.А.Мурадова, С.С.Алиев
Модификация поверхности природного адсорбента-трасса воздействием электрического Разряда 105
В.М.Алиев, Дж.А.Рагимов, Р.И.Селим-Заде, Б.А.Таиров
Анализ флуктуационной проводимости в $Y_{0,9}Cd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 110
Х.Сулейманлы
Вязкость бинарных смесей 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата и метанола при атмосферном давлении 117
Н.Н.Нифтиев, О.Б.Тагиев, Ф.М.Мамедов
Зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов $FeGa_2S_4$ от частоты переменного тока и температуры 124

Р.И.Алекберов
Оптические свойства и электронно-фононное взаимодействие в стеклообразных системах As-Se, As-Se-S, As-Se-Te 129
Р.З. Ибаева
Внутриподзонное поглощение света в полупроводниковых сверхрешетках при различных механизмах рассеяния 135
А.Ф.Хазиева
Кинетика IV→III полиморфного превращения в монокристаллах $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ 141
Ч.О.Каджар, С.Т.Азизов
Диэлектрические свойства системы бензол-бромбензол 145
Э.Г.Асадов
Температурная зависимость фотолюминесценции твердых растворов $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4$, активированных редкоземельными элементами Eu 150
К.М.Гусейнова
Электрические и диэлектрические характеристики кристаллов $TlGa_{1-x}Er_xSe_2$ (x=0; 0,005) 155
Э.М.Акберов
Технология изготовления анодных игл жидкометаллических источников ионов 160
И.Х.Мамедов, Д.Г.Араслы, Р.Н.Рагимов, С.С.Бабаев, А.А.Халилова
Рамановский спектр эвтектического композита $GaSb-Fe_3Ga_4$ 163
З.М.Захрабекова, В.К.Кязимова, А.И.Алекперов, Г.Х.Аждаров
Модифицированный метод зонной плавки твердых растворов: моделирование распределения компонентов в монокристаллах системы InSb-GaSb 169
А.М.Гашимов, Э.Э.Новрузова
Новейшие технологические анализы в энергетических системах 174
С.Г.Джафарова
Краевой экситон в твердых растворах $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ 177
Г.Б.Мамедханова
Об одной особенности молодой двойной системы GW Ориона 180
Б.М.Азизов, Д.С.Мехтиев
Применение спутниковых изображений для оценки оптических характеристик растительного Покрова 190
Ш.Ш.Гусейнов, С.Ш.Гусейнов
Современные проблемы моделирования по временным рядам солнечного радиоизлучения 196
Н.А.Насибов
К вопросу о неорбитальном плоскопараллельном движении некоторых планет 201
Н.Н.Эминова, Т.Р.Эминов
Отец лазера Али Джаван 207
Юбиляры 211

INSTRUCTIONS TO CONTRIBUTORS

Journal “TRANSACTIONS” accepts original articles and short notes in various fields of research in physics and astronomy. Contribution is open to researchers of all nationalities.

Manuscripts should be written in Azerbaijani, English and Russian. Each paper should always be preceded by an abst-ract in language of this work. Article submitted for publication should be typed in one interval on white paper of the standard form 210x297mm with standard margins (top – 30mm, bottom – 30mm, left – 22,5mm, right – 22,5mm) by normal type, inclu-ding the name of organization, its address, telephone number, e-mail. Manuscripts should contain one original, one copy, and one CD disk with appropriate article in Microsoft Word ™ (any version). Unaccepted manuscripts are not returned to the author. All manuscripts should be accompanied by a letter from the laboratory or university where the research has been carried out.

1. TITLE PAGE.

Each title page should contain:

– PACS, title of the paper, names of authors, name and address of the laboratory or university, e-mail where the research has been carried out, the abstract in language of the paper, key words.

2. REFERENCES.

References should be listed in the order in which they appear in the text. The method of citation should be as follows:

– papers in periodicals: names of authors (A.A.Aliyev title of the paper), title of paper and periodical, volume or series number, year of publication, start and final pages;

– books and theses: names of authors, title of the paper or theses, title of the book or theses, place and year of publication, chapter number, pages.

3. ABSTRACT.

Abstract should be typed on a separate sheet in other two languages and should not contain more than 70 words.

4. FIGURES.

Figures should be neatly drawn on a good white base or presented as photographs. Figures drawn larger than 125x160mm and smaller than 60x60mm will not be accepted. Captions of all figures must be typed on a separate sheet. The sea-my side of each figure must have a number and title of the article. The name of the coordinate axis’s must be written very clearly. Each line on the graph should be numbered and explanation given in captions. The article should not contain more than 5 figures.

5. TABLES.

Tables must be typed on separate sheets. They should be numbered and titled, the size should not exceed 125x160 mm. The article should not contain more than 5 tables.

6. ADDRESS.

The articles should be sent to the following address: Azerbaijan, AZ 1143, Baku, H.Javid ave., 131, IFAN.
Tel: (99412)539-33-15, E-mail: jtransactions@physics.science.az; www.physics.gov.az

Founder
Azerbaijan National Academy of Sciences

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Журнал “ИЗВЕСТИЯ” принимает оригинальные статьи и краткие сообщения, посвященные различным областям физики и астрономии. Статьи принимаются от исследователей всех стран.

Рукописи принимаются на азербайджанском, русском и английском языках. В начале каждой статьи должна быть напечатана аннотация на языке статьи (не более 70 слов). Статьи, направляемые в печать, должны быть напечатаны на белой бумаге на одной стороне стандартного листа 210x297мм через 1 интервал, соблюдая стандартные поля (сверху – 30мм, слева – 22,5мм, снизу – 30мм, справа – 22,5мм), шрифт в тексте нормальный, прямой 12, заголовок и авторы – жирным 12, организация, почтовый адрес, телефон, e-mail – нормальным 12, текст – спустя 2 интервала. Статьи должны быть представлены в двух экземплярах и на CD диске в формате Microsoft Word™, любая версия, шрифт Times New Roman. К статье должно прилагаться сопроводительное письмо с места работы авторов. Статьи, не принятые к печати, авторам не возвращаются.

1. ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ.

На титульном листе статьи печатается УДК, через одну строку название статьи, инициалы и фамилии авторов, место работы, адрес организации с указанием почтового индекса, e-mail исследователей, аннотация на языке статьи, ключевые слова.

2. ЛИТЕРАТУРА.

Список литературы печатается в порядке упоминания в статье и оформляется следующим образом:

– для журнальных статей: инициалы и фамилии авторов, название статьи и журнала, том или серия, номер, год издания, начальная и конечная страница;

– для книг и тезисов: полное название книги или тезисов, инициалы и фамилии авторов, место и год издания, страница.

3. АННОТАЦИЯ.

На отдельном листе печатается аннотация на остальных двух языках.

4. РИСУНКИ.

Рисунки должны быть выполнены четко и представлены на СД диске в JPG формате. Размеры рисунков должны быть не более 125x160мм и не менее 60x60мм. Подписи к рисункам печатаются на отдельном листе, на обратной стороне его номер и название статьи. На рисунках должны отсутствовать разъясняющие тексты и надписи. На координатных осях названия указываются крупно и четко на английском языке. Если на графике дано несколько кривых, то их следует пронумеровать, а разъяснение к нумерации дать в подписи к рисунку.

5. ТАБЛИЦЫ.

Таблицы представляются на отдельном листе. Они должны быть пронумерованы и озаглавлены. Размеры таблиц не должны превышать 125x160мм. Статья не должна содержать более 5 таблиц.

6. АДРЕС.

AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида 131, Институт Физики НАН Азербайджана.
Tel: (99412)539-33-15, E-mail: jtransactions@physics.science.az; www.physics.gov.az

УЧРЕДИТЕЛЬ
Национальная Академия Наук Азербайджана