



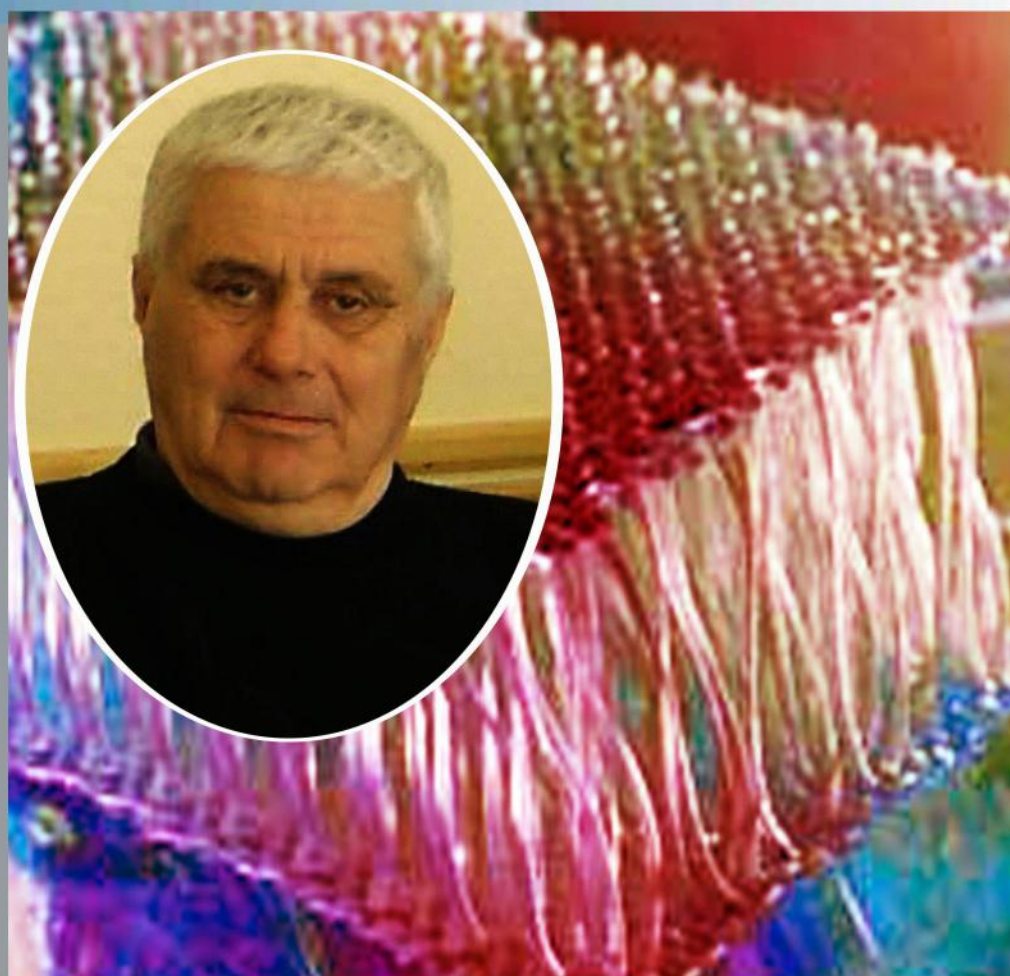
ISSN 1028-8546

Section: C M.H. Shahtakhtinski
19 - 20 October 2022

Azerbaijan Journal of Physics

Fizika

www.physics.gov.az
www.physics.gov.az/ajpfizika.html



Institute of Physics
Azerbaijan National Academy of Sciences
Department of Physical, Mathematical and Technical Sciences

Published from 1995
Ministry of Press and Information
of Azerbaijan Republic,
Registration number 514, 20.02.1995

ISSN 1028-8546
Section: C Conference
M.H. Shahtakhtinski 2022

Azerbaijan Journal of Physics

FIZIKA

*Institute of Physics
Azerbaijan National Academy of Sciences
Department of Physical, Mathematical and Technical Sciences*

HONORARY EDITORS

Arif PASHAYEV

EDITORS-IN-CHIEF

Arif HASHIMOV

SENIOR EDITOR

Talat MEHDIYEV

INTERNATIONAL REVIEW BOARD

Arif Hashimov, Azerbaijan
Boris Denker, Russia
Vyacheslav Tuzlukov, Belarus
Gennadii Jablonskii, Belarus
Vladimir Man'ko, Russia
Mirhasan Seyidov, Turkey
Dieter Hochheimer, USA
Victor L'vov, Israel
Huseyn Ibragimov, Azerbaijan

Nazim Mamedov, Azerbaijan
Majid Ebrahim-Zadeh, Spain
Anatoly Boreysho, Russia
Mikhail Khalin, Russia
Javad Abidinov, Azerbaijan
Faik Mikailzade, Turkey
Tayar Djafarov, Azerbaijan
Kerim Allahverdiyev, Azerbaijan
Talat Mehdiyev, Azerbaijan

Zakir Jahangirli, Azerbaijan
Salima Mehdiyeva, Azerbaijan
Nadir Abdullayev, Azerbaijan
Oktay Tagiyev, Azerbaijan
Ayaz Bayramov, Azerbaijan
Tofiq Mammadov, Azerbaijan
Shakir Nagiyev, Azerbaijan
Rauf Guseynov, Azerbaijan

TECHNICAL EDITORIAL BOARD

Senior secretary: Elmira Akhundova; Nazli Huseynova, Elshana Aleskerova,
Rena Nayimbayeva, Nigar Aliyeva, Zuleykha Abdullayeva

PUBLISHING OFFICE

131, H. Javid ave., AZ-1143, Baku
ANAS, Institute of Physics

Tel.: (99412) 539-51-63, 539-32-23
Fax: (99412) 537-22-92
E-mail: jophphysics@gmail.com
Internet: www.physics.gov.az

Published at "_____"
_____, Baku

Sent for printing on: _____. 201_
Printing approved on: _____. 201_
Physical binding: _____
Number of copies: _____ 200
Order: _____

It is authorized for printing

Akademik M.H. Şahtaxtinskiyinin
90 illik yubileyinə həsr olunmuş

KOMPOZİSİYALI QURULUŞLAR FİZİKASI

mövzusunda konfrans

azərbaycan və rus dillərində
məqalələr

Bakı-Naxçıvan
19-20 Oktyabr, 2022-ci il

ZnO-POLİMER ƏSASLI KOMPOZİT VARİSTORLARDA NÜMUNƏLƏRİN OPTİMAL FAİZLƏRİNİN TƏYİNİ

Ş.M. ƏHƏDZADƏ, A.M. HƏŞİMOV, T.K. NURUBƏYLİ

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

AZ-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131

e-mail: ahadzade79@mail.ru

Məqalədə ZnO-polimer əsaslı kompozitlərin alınması zamanı pres-ovuntunun qarışdırılma prosesi və polimer-keramika ilə bu sərhəddə formalaşan üçüncü faza arasındakı qarşılıqlı təsir təsvir olunmuş, aşqarlı ZnO-Pe kompozit varistorunda volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttiliyinin (β), açılma gərginliyinin (U_{ac}) doldurucunun həcmi faizindən asılılığı göstərilmiş və optimal nümunə faizləri təyin olunmuşdur. Aparılan çoxsaylı təcrübələr nəticəsində müəyyən olmuşdur ki, ən optimal nümunə faizləri 10-60% həcmi faiz arasında götürülmüş nümunələrdir.

Açar sözlər : ZnO, kompozit varistorlar, keramika, polimer, aşqar, pres-ovuntu, qeyri-xəttilik, açılma gərginliyi.
UOT: 621.315.61

GİRİŞ

Məlumdur ki, kompozit materiallar əhəmiyyətli dərəcədə fərqli fiziki və kimyəvi xüsusiyyətləri olan iki və ya daha çox tərkibli materialdan hazırlanmış və birləşdirildikdə əvvəlkindən fərqli xüsusiyyətlərə malik olan bir materialdır. Kompozit materiallar bir neçə komponentdən – adətən, plastik bazadan (matrisadan) və ona əlavə möhkəmlilik, sərtlik, yüngüllük və s. verən gücləndiricidən - doldurucudan ibarət olur. İstiqamətdən, istifadə sahəsindən, tərkibindən asılı olaraq müxtəlif xüsusiyyətlərə malik olan kompozitlər işləyib hazırlamaq mümkündür.

Kompozitlərdə müşahidə edilən effektlərin yaranması əsasən fazalararası sərhəddə potensial çəpərin formalaşması ilə əlaqədardır. Kompozitlərdə müxtəlif xassələrin meydana gəlməsi və fazalararası sərhəddə yaranan potensial çəpərin parametrləri, əsasən ayrı-ayrı fazaların quruluşundan, elektrofiziki parametrlərindən və polimer-doldurucu sərhəddində baş verən proseslərdən asılıdır. Ona görə də, kompozitlərin tərkibini, fazaların xassələrini dəyişməklə onlarda müxtəlif effektlər yaratmaq və bu kompozitlər əsasında texnikanın müxtəlif sahələri üçün daha effektiv qurğular hazırlamaq mümkündür.

Qeyd edək ki, mikroelektronika, elektronika cihazları, onların funksional elementlərinin kommutasiya və ildırım gərginliklərindən qorunması mühüm problemlərdən biridir. Elektronika sənayesində bütün dünyada elektrik şəbəkələrini və elektronika cihazlarını istehsal etmək üçün əsasən elektrik impulslarından qorumaq üçün müxtəlif növ varistorlardan istifadə olunur. Bu məqsədlə digər materiallardan bir sıra üstünlüyünə görə fərqlənən ZnO əsaslı keramik varistorlar daha geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, son zamanlar mühafizə qurğularının və elementlərinin hazırlanmasının perspektivli istiqamətlərindən biri keramik varistorlar əsasında iki və çoxfazlı kompozit materialların yaradılmasıdır. Bu kompozitləri keramik faza və polimerlər əsasında hazırlamaqla, elektroenergetikanın həm yüksək gərginlik texnikasında, həm də aşağı gərginlik qurğularında indiyə qədər mövcud olanlardan

daha ucuz və yüksək keyfiyyətə malik olan kompozit varistorların alınmasına nail olmaq mümkündür.

İşdə qarşıya qoyulan məqsəd ZnO-polimer əsaslı kompozit varistorlarda optimal nümunə faizlərinin təyin edilməsidir. Bu məqsədlə kompozitlərin sintez prosesi, aşqarlı ZnO-Pe kompozit varistorunda volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttiliyinin (β) və açılma gərginliyinin (U_{ac}) doldurucunun həcmi faizindən asılılığı göstərilmişdir. Sintezi olunmuş nümunələr arasından ən optimal nümunə faizləri təyin olunmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ VƏ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

ZnO əsaslı varistorların sintezi keramik üsulla aparılır [5]. Sintezi prosesi bərk hissəciklər arasında diffuziya hesabına gedir və nəticədə bərk faza əmələ gəlir. Hissəciklərin diffuziyasını artırmaq üçün yuxarı temperaturlardan istifadə edilir. Belə ki, keramik sintez bəzən 2300 K temperaturda aparılır.

Hissəciklərin qarşılıqlı diffuziyasını asanlaşdırmaq üçün onları əvvəlcədən mexaniki olaraq mümkün qədər kiçik ölçüdə xırdalayır. Sənayedə istifadə edilən xırdalama üsulları zamanı adətən 10-40 μm ölçüdə hissəciklər alınır. Həmin hissəciklərin bir-birinə toxunmasını yaxşılaşdırmaq üçün əzilmiş kütlə yüksək təzyiqdə preslənir. Buna baxmayaraq, keramik sintez diffuziya xarakterli və diffuziya sürəti kiçik olduqda, zərrəciklərin birinin atomunun o birinin daxilinə tam diffuziya etməsi üçün çox vaxt tələb olunur. Belə ki, əgər zərrəciyin ölçüsü 10nm və ilkin maddənin elementar qəfəs parametri $10\text{\AA}=10^{-7}\text{sm}=10^{-3}\text{nm}$ olarsa, onda atomun (ionun) həmin zərrəciyin bir tərəfindən digərinə doğru diffuziyası zamanı 10000 elementar qəfəsi keçməsi lazım gəlir. Atomun belə bir yol qət etməsi üçün bəzən saatlarla (>10 saat) vaxt tələb olunur.

Sənayedə keramik sintezi adətən nisbətən qısa müddətdə (2-10) saat aparılır [5]. Ona görə də, keramik sintez çox zaman hissəciklərin yalnız toxunma sərhədləri ətrafında gedir və diffuziya prosesi zərrəciklərin toxunma sərhəddində başlayır. Bu zaman sərhəddə aralıq faza əmələ gəlir (şəkil 1). Əgər ilkin diffuziya pro-

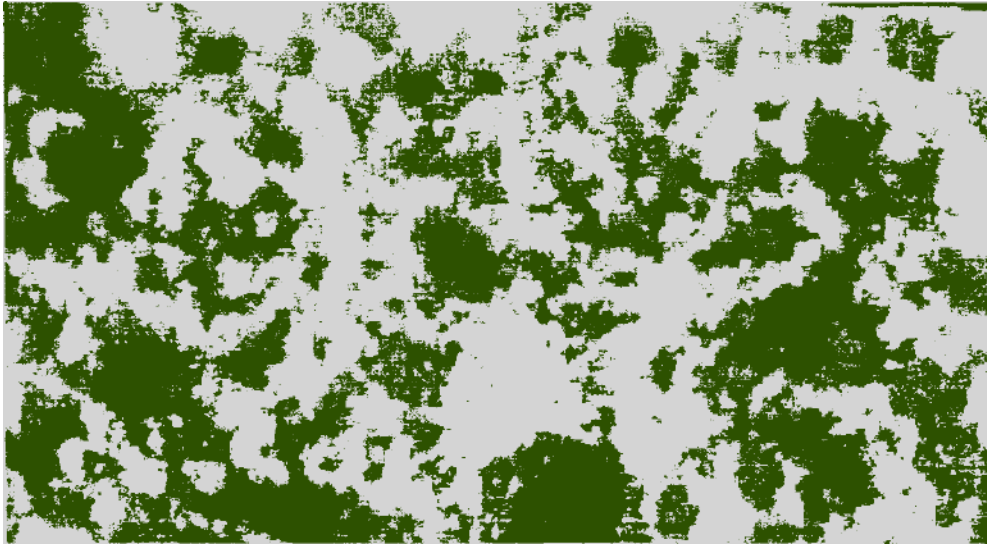
sesinin sürəti, toxunan zərrəciklərin kimyəvi təbiətindən, sintez temperaturundan asılıdırsa, aralıq təbəqə əmələ gəldikdən sonra həmin təbəqənin qalınlığından, atom və ionların diffuziya mütəhərrikiyinə göstərdiyi müqavimətdən də asılı olur. Çox zaman reaksiyanın sürəti aralıq fazanın qalınlığından asılı olaraq eksponensial azalır.

İşdə istifadə olunan kompozit varistorların komponentlərinin əsasını aşqarlı ZnO keramikası və qeyri-polyar polietilen (PE) polimeri təşkil edir. Sintez olunan varistorlarda aşqar kimi iştirak edən Co_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 oksidləri ZnO ilə reaksiyaya girərək spinel tipli ZnCr_2O_4 ($a=8.32\text{\AA}$), $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ($a=8.58\text{\AA}$), $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ($a=8.55\text{\AA}$), MnCr_2O_4 ($a=8.436\text{\AA}$), CoCr_2O_4 ($a=8.32\text{\AA}$) və s. birləşmələr əmələ gətirir.

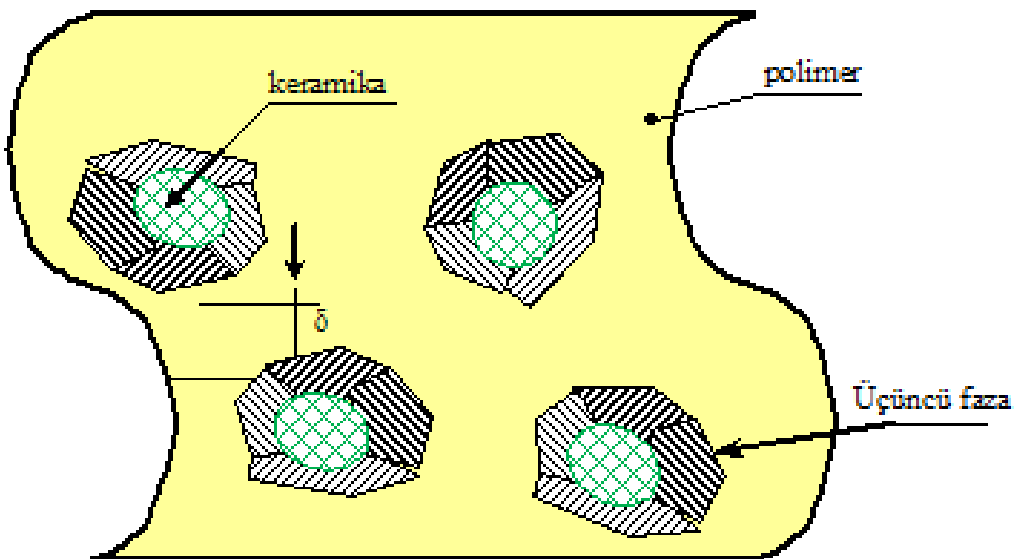
Kompozitin alınma prosesinin ilkin mərhələsi bu iki komponentin, yəni keramika və polimerin pres-

ovuntusunun hazırlanmasıdır [7]. Pres-ovuntunun alınmasının ilkin mərhələsi komponentlərin xırdalanması və qarışdırılmasıdır. Müasir zamanda ilkin məmulatın (polimer və ZnO) qarışdırılması üçün daha sadə və universal keramik qarışdırma metodundan istifadə edilir və nəticədə komponentlərin bircins qarışığı alınır [7]. Qarışdırma prosesi mikrodəyirmanlarda quru halda aparılır. Məsələnin qoyuluşundan asılı olaraq keramik fazanın hissəciklərinin diametri $60\text{ }\mu\text{m}$ -dən $350\text{ }\mu\text{m}$ -ə qədər dəyişdirilmişdir. Polimer faza kimi yüksək dielektrik xassələrə malik sənaye məqsədi üçün nəzərdə tutulan polimer tozu götürülmüşdür [1-4;10].

Şəkil 1-də pres-ovuntunun qarışdırılma prosesi təsvir olunmuşdur.



Şəkil 1. Pres-ovuntunun qarışdırılma prosesi.



Şəkil 2. Fazalararası qarşılıqlı təsir.

Pres-ovuntunun ayrı-ayrı komponentləri əvvəlcə ovuntu şəklində 413 K-də polimerlər, 523 K-də isə ZnO keramikası qurudulmuşdur. Pres-ovuntunun ayrı-ayrı komponentlərinin strukturu və elektrofiziki parametrləri onun əsasında hazırlanacaq varistora qoyulan tələbatdan asılıdır [9].

Qeyd edək ki, istənilən materialın varistor olması üçün onun fiziki strukturunda elektrofiziki, istilik və fiziki xassələri bir-birindən kəskin fərqlənən oblasların, yəni kristallik və amorf fazaların olması vacibdir. Əgər bu əsas tələb ilə kompozitləri nəzərdən keçirsək görürük ki, polimer-keramika və polimer-yarımkeçirici kompozitləri bu tələbi ödəyir [6]. Yəni, kristallik faza rolunu keramika və ya yarımkeçirici, amorf faza rolunu isə polimer matrisə oynayır. Amma, çox sayda mikroskopik və struktur tədqiqatlar göstərir ki, kompozit materiallarda varistor effektinin formalaşmasına və onun elektrofiziki xassələrinə, molekulyarüstü quruluşuna və fazalararası sərhəddəki elektron proseslərinə kəskin təsir edən üçüncü fazadır. Bu faza polimer-keramika və polimer-yarımkeçirici sərhəddində yaranır.

Şəkil 2-də ZnO-polimer kompozitində polimer-keramika ilə polimer keramika sərhəddində yaranan üçüncü faza arasındakı qarşılıqlı təsir göstərilmişdir.

Şəkil 2-dən görünür ki, 3-cü faza qeyri-orqanik hissəciklərin səthinin təsirindən formalaşır. Fazalararası elektrik potensialı φ_i -in parametrləri bu fazanın elektrofiziki xassələri ilə təyin olunur. Deməli, polimer-keramika və polimer-yarımkeçirici kompozitlərinin açılma gərginliyi və volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttiliyi əsasən 3-cü fazanın xassələrindən asılıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, qarışıqın bircins alınması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Çünki, ZnO-polimer kompozitində varistor effektinin formalaşmasında fazalararası qarşılıqlı təsirlərin mühüm əhəmiyyəti vardır. Ona görə də, fazalararası sərhəddə gedən proseslərin nümunənin həcmində bərabər paylanması onun elektrofiziki parametrlərinə nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir edir [8].

Məlumdur ki, varistor ikiqütblü qeyri-xətti rezistordur və müqaviməti gərginliklə idarə olunur. Varistorun müqavimətinin gərginlikdən asılı olması onunla nəticələnir ki, onun statik (U/I) və dinamik ($\Delta U/\Delta I$) müqavimətləri bir-birindən fərqlənir. Varistorun volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttilik dərəcəsi, qeyri-xəttilik əmsalı (β) ilə xarakterizə olunur. β dinamik və statik keçiriciliklərin nisbətində bərabərdir:

$$\beta = \frac{\sigma_{din}}{\sigma_{st}} = \frac{\Delta I}{\Delta U} \cdot \frac{U}{I} \quad (1)$$

Təcrübi nəticələr əsasında qurulmuş volt-ampere xarakteristikalarından β əmsalı qrafik vasitəsilə təyin olunur [12].

$$\beta = \frac{U_m}{u_m} \quad (2)$$

Əgər volt-ampere xarakteristikası üstlü funksiya ilə ifadə olunursa, onda varistorun qeyri-xəttilik əmsalı (β) birmənalı olaraq qeyri-xəttilik xassəsini xarakterizə edir, yəni:

$$I = BU^\beta ; U = AI^\alpha \quad (3)$$

Burada A , B , α , β bir-biri ilə aşağıdakı nisbətlərlə əlaqədirlər:

$$\beta = \alpha^{-1}; B = A^{-\beta} \quad (4)$$

Lakin, çox hallarda volt-ampere xarakteristikasının üstlü ifadələrlə approksimasiyası təqribidir və β əmsalı həm gərginlikdən, həm də ΔU -nın dəyişmə intervalının enindən asılıdır.

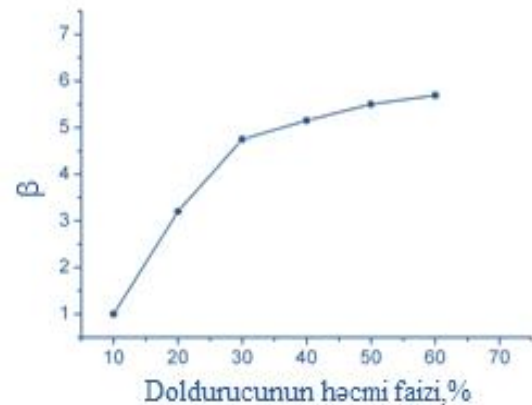
β - əmsalının hesabı üçün volt-ampere xarakteristikasının iki nöqtəsindən istifadə etmək kifayətdir:

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\ln\left(\frac{U_2}{U_1}\right)} \quad (5)$$

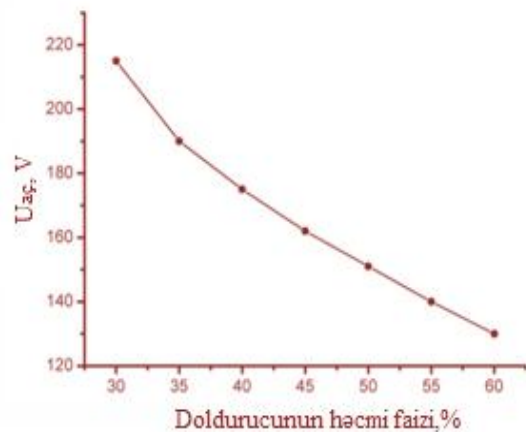
Varistor materiallarının varistor effektini təyin edən əsas parametrlər onların volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttiliyi (β) və açılma gərginliyi (U_{ac}) olduğu üçün, kompozit varistorların analoji parametrləri təyin olunmuşdur.

Alınmış nəticələr əsasında qurulmuş qrafiklər şəkil 3 və şəkil 4-də göstərilmişdir.

Şəkil 3-də aşqarlı ZnO-Pe kompozit varistorunda volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttiliyinin (β) doldurucunun həcmi faizindən asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 3. Aşqarlı ZnO-Pe kompozit varistorunda volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttiliyinin doldurucunun həcmi faizindən asılılığı.



Şəkil 4. Aşqarlı ZnO-Pe kompozit varistorunda açılma gərginliyinin doldurucunun həcmi faizindən asılılığı.

Şəkil 3-dən aydın görünür ki, kompozitdə doldurucunun həcmi faizi artdıqca kompozit varistorun volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttilik əmsalı (β) da kifayət qədər artır ($\beta=1\div5,5$).

Şəkil 4-də aşqarlı ZnO-Pe kompozit varistorunda açılma gərginliyinin doldurucunun həcmi faizindən asılılığı göstərilmişdir.

Şəkil 4-dən görünür ki, kompozitdə doldurucunun həcmi faizi artdıqca kompozit varistorun açılma gərginliyi (U_{ac}) azalır.

Qeyri-xəttilik əmsalının kifayət qədər böyük və açılma gərginliyinin geniş intervalda dəyişməsi alınmış kompozit varistorların effektivliyini göstərir [11].

Alınan təcrübə nəticələri göstərir ki, (şəkil 3, 4) bütün digər elektrofiziki və həndəsi ölçü faktorlarının sabitliyi şəraitində kompozitdə ZnO fazasının həcmi faizi artdıqca onun açılma gərginliyi azalır, qeyri-xəttilik əmsalı artır. 60% həcmi faizlərdən artıq hallarda kompozitin fiziki baxımdan bütövlüyü saxlanmadığı üçün, bu faizdən yuxarı həcmi faizlərdə təcrübələr aparılmamışdır. Aparılan çoxsaylı təcrübələr nəticəsində müəy-

yən olmuşdur ki, ən optimal nümunə faizləri 10-60% həcmi faiz arasında götürülmüş nümunələrdir.

NƏTİCƏ

ZnO-polimer kompozitində varistor effektinin formalaşmasında fazalararası qarşılıqlı təsirlərin mühüm əhəmiyyəti vardır. Fazalararası qarşılıqlı təsirləri öyrənmək üçün kompozit varistorların varistor effektini müəyyən edən əsas parametrlərin, onların volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttiliyi (β) və açılma gərginliyinin (U_{ac}), həmçinin optimal nümunə faizlərinin təyini vacib məsələlərdən biridir. Bu məqsədlə məqalədə kompozit varistorların analoji parametrləri təyin olunmuşdur.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimer dielektriklərin keramik hissəciklərlə dispersiya olunması fazalararası sərhəddə potensial çəpərin yaranmasına səbəb olur ki, bu da kompozitdə varistor effektinin formalaşmasına və onun elektrik sahəsinin təsirindən dəyişməsinə gətirib çıxarır.

- [1] Sh.M. Ahadzadeh A.M. Hashimov. Possibility varistor effect of different properties in polymers, Bilbao, Spain, ICTPE-2016, p.181-18.
- [2] Ş.M. Əhədzadə. ZnO-polietilen əsaslı varistorlarının elektrik və mexaniki xassələrinin təyini. Energetikanın problemləri, № 4, 2019, s. 18-24.
- [3] Под редакцией Б.И. Сажина, Электрические свойства полимеров, Ленинград, Химия, 1986, 223.
- [4] Ş.M. Əhədzadə. ZnO-polimer əsaslı kompozit varistorlarda istifadə olunan polimerlərin elektrik möhkəmliyində rolu. Fizika jurnalı, №2, 2021, səh.8-12.
- [5] Ф.Харирчи, Ш.М.Гасанли, Ш.М.Азизова, Дж.Дж.Халилов. Спектроскопия диэлектрических параметров варисторов на основе ZnO, Электронная обработка материалов, 2012, 48(1) 58–62.
- [6] Ş.M. Əhədzadə. Elektrik qaz boşalma prosesinin ZnO-polimer kompozit varistorunun rentgen spektrlərinə təsiri, Fizika jurnalı, №1, 2016, səh.11-14.
- [7] A.M. Həşimov, K.B. Qurbanov, Ş.M. Həsənlı, R.N. Mehdişadə, Ş.M. Əzizova, X.B. Bayramov. Nazik təbəqəli kompozit varistorun hazırlanma üsulu, Azərbaycan Respublikası Standartlaşdırma, Metrologiya və Patent üzrə dövlət Agentliyi. I 2007 0172.
- [8] A.M. Hashimov, Sh.M. Hasanli, R.N. Mehtizadeh, Kh.B. Bayramov, Sh.M. Azizova. Zinc Oxide and Polymer Based Composite Varistors, Physica status solidi (PSS), Vol. 3(c), 8, 2006, 2871- 2875.
- [9] Ş.M. Əhədzadə. ZnO varistorlarının əsas parametrlərinin təyini və sintez prosesinin optimallaşdırılması. Energetikanın problemləri, № 4, 2021, səh 22-28.
- [10] Ş.M. Əhədzadə. ZnO-polietilen əsaslı varistorlarının elektrik və mexaniki xassələrinin təyini. Energetikanın problemləri, № 4, 2019, səh 18-24.
- [11] M.A. Kurbanov, Sh.M. Ahadzade, I.S. Ramazanova, Z.A. Dadashov, I.A. Farajzade. "Varistor effect in highly heterogeneous polymer-ZnO systems" FTP, 2017, Volume 51, Issue 7, pp. 992-997.
- [12] Sh.M. Ahadzadeh, A.M. Hashimov. Possibility varistor effect of different properties in polymers, Bilbao, Spain, ICTPE-2016, p.181-18.

Sh.M. Ahadzade, A.M. Hashimov, T.K. Nurubeyli

DETERMINATION OF THE OPTIMAL PERCENTAGE CONTENT OF SAMPLES IN COMPOSITE VARISTORS BASED ON A ZnO- POLYMER

Interfacial interaction plays an important role in the formation of the varistor effect in composites based on ZnO-polymer. One of the most important issues in the study of interfacial interactions is the determination of the main parameters that determine the varistor effect of composite varistors - their nonlinearity of the current-voltage characteristic (β) and opening voltage (U_{op}), as well as optimal sample percentages. For this purpose, similar parameters of composite varistors are defined in the article.

It should be noted that the dispersion of polymer dielectrics by ceramic particles leads to the formation of a potential barrier at the interface, which leads to the formation of a varistor effect in the composite and its change under the action of an electric field.

Ш.М. Ахадзаде, А.М. Гашимов, Т.К. Нурубейли

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОБРАЗЦОВ В
КОМПОЗИЦИОННЫХ ВАРИСТОРАХ НА ОСНОВЕ ZnO-ПОЛИМЕРА**

Формирование варисторного эффекта в композитах на основе ZnO-полимер играют важную роль межфазное взаимодействие. Одним из важнейших вопросов исследования межфазных взаимодействий является определение основных параметров, определяющих варисторный эффект композитных варисторов - их нелинейность вольт-амперной характеристики (β) и напряжения открывания (U_{om}), как а также оптимальные проценты образцов. Для этого в статье определены аналогичные параметры композитных варисторов.

Следует отметить, что диспергирование полимерных диэлектриков керамическими частицами приводит к образованию потенциального барьера на межфазной границе, что приводит к формированию в композите варисторного эффекта и его изменению под действием электрического поля.

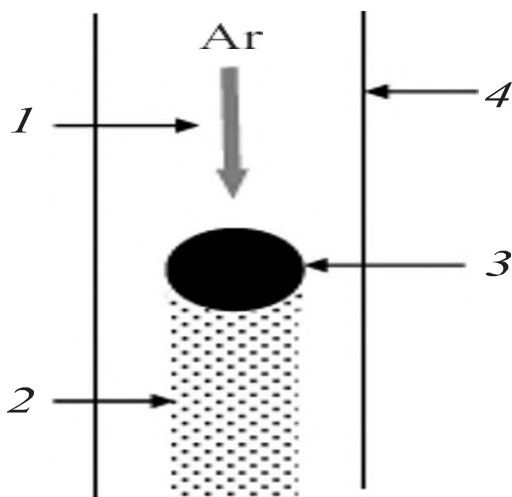
KARBONLA ƏHATƏ OLUNMUŞ DƏMİR VƏ NİKEL NANOHISSƏCİKLƏRİN SİNTEZİ, QURULUŞU VƏ MAQNİT XASSƏLƏRİ

SEYFƏDDİN CƏFƏROV, BİLLURƏ HACIYEVA

Naxçıvan Dövlət Universiteti

Təqdim olunan iş karbonla əhatə olunmuş dəmir və nikel hissəciklərinə əsaslanan orta nüvə ölçüsü 5-20 nm arasında və karbon qabığının qalınlığı təxminən 2 nm olan nanokompozitlər qaz fazalı sintez yolu ilə əldə edilmişdir. X-şüalarının difraksiya analizi, ötürücü elektron mikroskopiyası və Mössbauer spektroskopiyasından istifadə etməklə müəyyən edilmişdir ki, butanda əldə edilən dəmir nanokompozitlər karbon qabığından əlavə, aşağıdakı fazaları əlavə edir: dəmir karbid (sementit), α -Fe və γ -Fe. Fe/C nanokompozitinin faza tərkibi otaq temperaturunda təxminən 100 emu/q olan maqnitləşmə qiyməti ilə əlaqələndirilir. Karbon mənbəyi kimi butanın metanla dəyişdirilməsi nanohissəciklərin fərqli vəziyyətinə gətirib çıxarır: karbon örtüyü əmələ gəlmir və sonradan hava ilə təmasda hissəcik səthində Fe_3O_4 oksid qabığı əmələ gəlir. Butanda əldə edilən nikel əsaslı nanokompozitlər saf nikelədən əlavə, metal nüvədə metastabil həddindən artıq doymuş Ni(C) bərk məhlulu və karbon örtüyü də var. Ni(C) bərk məhlulu həm sintez zamanı, həm də sonrakı yumşalma zamanı parçalanma bilər və parçalanmanın tamlığı və dərəcəsi sintez rejimindən və nikel nanohissəciklərinin ölçüsündən asılıdır. Ölçü nə qədər kiçik olsa, dərəcə bir o qədər böyük olar. Nanokompozitlərinin maqnitləşməsi bir neçə töhfə ilə müəyyən edilir - maqnit Ni(C) bərk məhlulunun mövcudluğu və qeyri-maqnit karbon örtüyünün töhfəsi və maqnitləşməyə bəzi töhfələr nanohissəciklərin superparamaqnit davranışı ilə bağlı ola bilər.

Karbon qabığında (metal-karbon nanokompozitləri) kapsullaşdırılmış metal nanohissəciklər onların mühəndislik üçün yeni materialların yaradılmasında tətbiqi perspektivləri ilə əlaqədar böyük maraq doğurur. Karbonla örtülmüş 3d-metal nanohissəciklərinin sintezinin müxtəlif üsulları (qövs üsulu, karbonillərin parçalanması, öz-özüə alovlanan sintez və s.) haqqında məlumatları özündə əks etdirən bir neçə nəşri qeyd etmək olar [1-6]. Kratçmer üsulu ilə karbonla əhatə olunmuş nanohissəciklərin, o cümlədən maqnit hissəciklərinin hazırlanmasına dair ilk işləri qeyd etməmək mümkün deyil [6-8]. Nikel və dəmirə əsaslanan metal nanohissəciklər tez-tez karbon nanoboruclarının (CNTs) böyüməsi üçün katalizator kimi istifadə olunur [9].



Şəkil 1. Nanotozların qaz fazalı sintezinin sxemi. 1-Ar bufer qazının axını (1-ci zona), 2-hissəciklərin soyuması və kondensasiyası zonası, 3-aşırı qızmış metal damcısı, 4-kvars borusu.

Bu işin məqsədi qaz fazalı sintez üsulu ilə müxtəlif karbohidrogenlər (butan, metan) mühitində alınmış Fe/C və Ni/C nanokompozitlərinin quruluşunu və

maqnit xassələrini öyrənməkdən ibarət olmuşdur. İşdə Mössbauer spektroskopiyası, yüksək ayırdetməli ötürücü elektron mikroskopiya və rentgen faza analizi üsullarından istifadə edilmişdir.

Karbon qabığı ilə örtülmüş dəmir və nikel nanohissəciklərini əldə etmək üçün orijinal dəyişdirilmiş qaz faza quruluşundan istifadə edilmişdir ki, bu da ərimiş metalın induksiya ilə qızdırılması və buxarlanması və metal buxarının kondensasiyası ilə dayandırılmış vəziyyətdə əriməni həyata keçirməyə imkan verir (inert axın).

Karbohidrogenləri olan Ar qazının (məsələn, metan və ya butan) sintez üsulu [10]-də ətraflı təsvir edilmişdir. Sintez sxemi şəkil 1-də göstərilmişdir.

Metan və butan karbon-hidrogen bağının dissosiasiya enerjisində fərqlənir [9] və buna görə də, müxtəlif karbohidrogen mühitlərində əldə edilən nanokompozitlərin struktur vəziyyətində fərqlər gözləmək olar. Tərkibində karbohidrogen olan mühitdə metal klasterlərinin kondensasiyasının həcmli xarakteri karbonla əhatə olunmuş demək olar ki, sferik metal nanohissəciklərin istehsalını təmin edir. Qalınlıq və mükəmməllik metal nüvənin üzərindəki karbon təbəqəsi Ar tampon qazında karbohidrogenlərin konsentrasiyası və karbohidrogenin buxarlandırıcı zonaya verilməsi yolu ilə müəyyən edilir. İşdə müxtəlif rejimlərdə alınan üç növ dəmir-karbon kompozitləri tədqiq edilmişdir: 1 nömrəli rejimdə butan və metandan istifadə etməklə və 2 nömrəli rejimdə butan istifadə edərəkən (cədvəl 1). Ni/C əsasında nanokompozitlər birinci və ikinci rejimlərdə butandan istifadə etməklə əldə edilmişdir. Arqon-metan mühitində sintez edilmiş Fe/C nanokompozitləri metan arqonla birlikdə daxil edildikdə birinci rejimə uyğun olaraq alınmışdır. 1-ci zonaya. Ni/C əsasında nanokompozitlər birinci və ikinci rejimlərin Fe/C sintezində istifadə olunanlara oxşar şəraitdə əldə edilmişdir. Nanokompozitlərin sintezi rejimləri, nanohissəciklərin orta ölçüləri və nümunə təyinatları cədvəl 1-də verilmişdir.

Müxtəlif karbohidrogen mühitlərdə (butan, metan) nanokompozitlərin alınması üsulları, nanohissəciklərin orta ölçüləri və onların təyinatı. Bufer qazının təzyiqi Ar 70 Torr, sürət — 5,9 m

Nanokompozitlərin nümunələri	Sintez rejimi 1		Sintez rejimi 2
	Butanın zonaya daxil olması 1	Zonaya metanın yeridilməsi 1	Butanın zonaya daxil olması 2
Fe@C (Ni+3 wt. % ⁵⁷ Fe)@C	Fe@C(5 nm)Bu- 1Ni@C(5 nm)Bu-1	Fe@C(25 nm)Mt-1 —	Fe@C(20 nm)Bu- 2Ni@C(15 nm)Bu-2

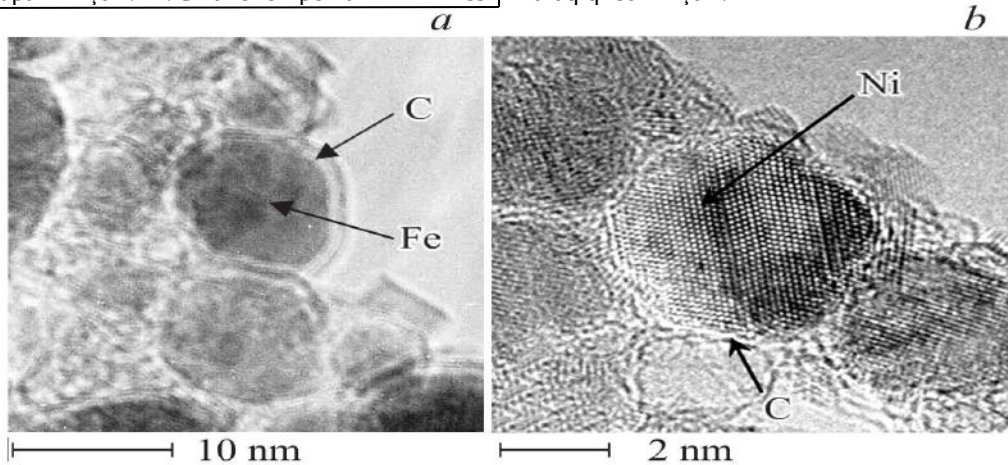
Sintez edilmiş nanokompozitlərin ölçüləri və strukturu karbohidrogenin növü, onun yeridilməsi üsulu (şəkil 1-də birinci və ikinci zonalar), həmçinin Ar bufer qazının təzyiqi və onun buxarlandırıcının yanında axın sürəti ilə idarə olunur. Nanokompozitlərin qızdırılması zamanı metal və karbonun kəmiyyət nisbəti termogravimetrik üsulla havada müəyyən edilmişdir. Bu halda, karbon CO₂ -ə qədər oksidləşdi və metal nüvə daha yüksək oksidə - nikelə NiO-ya, dəmirdə isə Fe₃O₄ və ya Fe₂O₃ -ə qədər oksidləşdi. Biz oksidin növünü təyin etmədik, çünki onların kimyəvi tərkibinin yaxınlığına görə ilkin kompozitdə karbonun miqdarının təyin edilməsində xəta 2 wt%-dən çox deyil.

Fe@C kompozitlərinin Mössbauer tədqiqatları Fe⁵⁷ izotopunun təbii tərkibinə malik dəmirdən istifadə etməklə aparılmışdır. Ni/C nanokompozitlərinin Möss-

bauer spektrini əldə etmək üçün nanokompozitin əldə edildiyi nikel ilkin olaraq 3 ağırlıq % miqdarında Fe⁵⁷ izotopu ilə aşqarlanmışdır. Mössbauer spektrləri 300 K temperaturda rezonans detektoru ilə udma həndəsəsində MS-2201 γ -şüalanma mənbəyi elektrodinamik spektrometrindən istifadə edilməklə qeydə alınmışdır.

50 mKu aktivliyə malik Co⁵⁷ (Cr) izotopu. Eksperimental spektrlərin riyazi emalı MS TOOL proqram təminatından istifadə etməklə həyata keçirilmişdir [10]. Fe/C və Ni/C kompozitlərinin maqnitləşmə əyriləri 77K-də 35 T-ə qədər impulsu sahələrdə, həmçinin 300 və 2 K-də 50-ə qədər olan sahələrdə SQUID maqnitometrindən istifadə etməklə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin struktur və morfoloji təhlili yüksək ayırdətməli ötürücü elektron mikroskopiya (HRTEM) tədqiq edilmişdir.



Şəkil 2. Bütəndə alınmış karbonla əhatə olunmuş Fe/C(5 nm)Bu-1 (a) və nikel Ni/C(5 nm)Bu-1 (b) nanohissəciklərinin yüksək ayırdətməli elektron mikroskopiyası

Şəkildən görüldüyü kimi. 2a, 2b, karbon qabığı da daxil olmaqla orta hissəcik ölçüsü verilmiş sintez şərtləri altında təxminən (5-10) nm-dir. Dəmir və nikel hissəcikləri üzərində bir neçə karbon təbəqəsini aydın şəkildə ayırd etmək olar (şəkil 2, a, b). Debay-Şerrer metodundan istifadə edərək nikel nanohissəciklərinin koherent səpilmə bloklarının ölçülərinin qiymətləndirilməsi onlara yaxın hissəcik ölçülərinin dəyərlərini verir ki, bu da hər bir hissəciyin bir kristal olduğunu göstərir. Bəzən nikel hissəciklərində əkilzər müşahidə olunur (şəkil 2). Məlumdur ki, belə nanoobyektlərin fiziki xassələri toplu vəziyyətdən köklü şəkildə fərqlənməlidir [8]. Belə ki, ölçüsü təxminən 1 nm olan nanohissəciklər maye kimi potensiala malik olmalıdır [9, 10] və onların xassələri, əsas material sabitlərinin dəyərlərinin qorunduğu fərziyyəsi ilə artıq təsvir edilə bilməz. Bəlkə də səbəb kiçik ölçülərlə yanaşı, 300 K-də maqnitləşmə

prosesinə müxtəlif təbiətli maqnit qarşılıqlı təsirlərinin (qeyri-homogen mübadilə, yerli anizotropiya və s.), bunlardan fərqli olaraq super paramaqnetizm 2 K-də saxlanılır.

Yalnız superparamaqnetizm modelində 300 K-da maqnitləşmə əyrisini çəkməklə biz onun rolunu süni şəkildə çox qiymətləndiririk ki, bu da 2 K üçün eksperimental əyri ilə uyğunsuzluğa səbəb olur. Bundan əlavə, aşağıda faza tərkibinin təhlilindən görüldüyü kimi, bir neçə ferromaqnit fazalar nəzərdən keçirilən hissəciklərdə mövcuddur; buna görə də, bəzi effektiv anizotropiya ilə tək bir maqnit fazasını qəbul edən belə konstruksiyalar fərqlənirlər. Maqnitləşməsinin doyma qiymətinin 2 K-da maqnitləşmə əyrisindən Fe/C kompozitlərinin maqnitləşməsinin doyma qiymətindən 110emu/q-dan bir qədər çox olduğunu görmək olar. Termogravimetriyanın nəticələrinə görə, belə kompo-

zirlərdə karbon miqdarı təxminən 30% təşkil edir. Qalan hər şey α -dəmirə aid edilsə, belə bir kompozitin maqnitləşməsinin doyması 152 emu/q olmalıdır. Bu uyğunsuzluğun səbəbi α -dəmirin anizotropiyasından qaynaqlanan özünəməxsus bir xüsusiyyətə malik olmasıdır.

NƏTİCƏ

1. Karbon tərkibli mühitdə (butan) qaz fazalı sintez metodundan istifadə etməklə, orta hissəcik ölçüsü 5-20nm diapazonda karbonla əhatə olunmuş dəmir Fe/C və nikel Ni/C əsasında nanokompozitlər və karbon

qabıqlarının qalınlığı təxminən 2 nm-dir. Metanda əldə edilən dəmir hissəciklərinin orta ölçüsü 25 nm-dir.

2. X-şüalarının difraksiya analizi və Mössbauer spektroskopiyasından istifadə etməklə müəyyən edilmişdir ki, faza Bütanda karbonla əhatə olunmuş dəmir nanokompozitlərinin tərkibi dəmir karbidlərindən (sementit), α -Fe və γ -Fe və, ehtimal ki, Fe-C bərk məhlulundan ibarətdir.

3. Metanda sintez edilmiş Fe/C dəmir nanokompozitlərinin Mössbauer, elektron mikroskopu və rentgen şüalarının difraksiya tədqiqatları göstərir ki, kompozit α -Fe və γ -Fe, sementit Fe₂C və nazik Fe₃O₄ oksid plyonkasından ibarətdir.

-
- | | |
|--|---|
| <p>[1] B. David, N. Pizúrová, O. Schneeweiss, P. Bezdička, I. Morjan, R. Alexandrescu. J. Alloys Comp. 2004, 378, 112.</p> <p>[2] I.H. Zhang. J. Phys.. Solids, 1999, 60, 1845.</p> <p>[3] M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, S. Cudzilo, W. Kiciński. Diamond Related Mater. 2007, 16, 225.</p> <p>[4] Z.H. Wang, Z.D. Zhang, C.J. Choi, B.K. Kim. J. Alloys Comp., 2003, 361, 289.</p> <p>[5] X.L. Dong, Z.D. Zhang, Q.F. Xiao, X.G. Zhao, Y.C. Chuang, S.R. Jin, W.M. Sun, Z.J. Li, Z.X. Zheng, H. Yang. J. Mater. Sci., 1998, 33, 1915.</p> <p>[6] Ping-Zhan Si, Zhi-Dong Zhang, Dian-Yu Geng, Cai-Yin You, Xin-Guo Zhao, Wei-Shan</p> | <p>Zhang. Carbon, 2003, 41, 247.</p> <p>[7] H. Tokoro, S. Fujii. J. Appl. Phys., 2006, 99, 08Q512.</p> <p>[8] S.A. Majetich, J.O. Artman, M.E. VcHenry, N.T. Nuhfer, S.W. Staley. Phys. Rev., 1993, B 48, 16 845. J. Henry, J. Scott, S.A. Majetiich</p> <p>[9] A.E. Ермаков, М.А. Уймин, Е.С. Локтева, А.А. Мысик, С.А. Качевский, А.О. Туракулова, В.С. Гавико, В.В. Лунин. ЖФХ, 2009, 83, 1.</p> <p>[10] V.R. Galakhov, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova, M.A. Uimin, A.A. Mysik, N.N. Shchegoleva, A.Ye. Yermakov, E.Z. Kurmaev. J. Phys. Chem., 2010, C 114, 22 413.</p> |
|--|---|

NANOMEXANİKA – MÜASİR VƏ GƏLƏCƏK TEXNİKANIN VƏ
MAŞINŞÜNASLIĞIN ELMİ ƏSASIDIR¹VALEH İ. BAXŞƏLİ, ²B.H. İBRAHİMOV¹Azərbaycan Texniki Universiteti, Mexanika kafedrası,

Bakı, H.Cavid prospekti, 25

²Fransız-Azərbaycan Universiteti,

Bakı, AZ-1000, Nizami küç., 183

e-mail: v.bakhshali@aztu.edu.az

Məqalədə nanomexanikanın prinsipləri əsasında materialın daxili quruluşu araşdırılmış və nanohissəciklər arasındakı boşluqları nəzərə alınaraq onun mexaniki xassələri nəzəri üsulla tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, elastiklik modulu materialın kristal qəfəslərində hissəciklər arasındakı məsafələrdən (ara boşluqlarından) asılı olaraq dəyişir. Burada materialın izotrop və kəsilməzlik xassələri haqqındakı hipotezlərdən imtina edilmiş, potensialı qüvvə sahəsində nanohissəciyin hərəkətinin diferensial tənlikləri yazılmış, Lennard-Cons potensial funksiyasına əsasən həmin tənliklər həll edilmiş, sahə qüvvəsinin, onun potensialı qüvvə sahəsində gördüyü işin və materialın real elastiklik modulunun tapılması üçün nəzəri praktiki ifadələr çıxarılmışdır.

Açar sözlər: nanomexanika, Lennard-Cons potensialı, mexaniki sistem, hərəkət tənlikləri

GİRİŞ. NANOÖLÇÜLÜ CİSİMLƏR
MEXANİKASININ ƏSASLARI

Son 15-20 il müddətində inkişaf edən Mexanikanın ən yeni bölməsi olan Nanomexanikanın elm və texnikada inqilabi dəyişikliklərə səbəb olacağı şübhəsizdir. Burada klassik mexanikanın hipotezlərindən imtina olunmaqla konstruksiya elementlərinin real mexaniki xassələrinin tapılması metodikaları işlənir. Nanomexanika, cismin atom və molekullarının mexaniki hərəkətini öyrənən kvant mexanikası ilə klassik mexanika arasında mövcud olan boşluğu dolduran yeni və mükəmməl bir alətdir. Nanomexikanın prinsipləri əsasında yaradılan maşın hissələrinin ömürlünlüyünün 10-15 dəfə artırılması ilə yanaşı onların yüksək dəqiqliyə malik olması təmin edilir.

Neft və qaz sənayesində tətbiq olunan maşın və avadanlıqların keyfiyyət və istismar göstəriciləri xeyli dərəcədə onların konstruksiya elementlərinin materiallarının mexaniki-fiziki xassələrindən asılıdır. Konstruksiya elementlərinin materiallarının elastiklik və sərtlik parametrlərinin ənənəvi materiallar müqavimətinin prinsipləri əsasında tapılması və nəzərə alınması bu gün özünü doğrultmur. Odur ki, materialların mexaniki xassələrinin onların nanoölçülü hissəcikləri səviyyəsində araşdırılması və dəqiqləşdirilməsinə ehtiyac duyulur. Materialının nanoölçülü strukturunun mexaniki xassələrinin öyrənilməsi onların xassələrinin real mənzərəsini yaratmaq deməkdir. Real materialların heç bir sadələşdirmə və hipotezlərin qəbul edilmədən mexaniki xassələrinin nəzəri və eksperimental üsullarla öyrənilməsi Nanomexikanın predmetinə daxildir. Burada konstruksiya elementlərinin materialının kəsilməzliyi haqqındakı fərziyyə, həmçinin nanohissəciklərin mexaniki hərəkətlərinin araşdırılması zamanı bu hissəciklərin trayektoriyaları anlayışı öz əhəmiyyətini itirir və materialın anizotrop xassələrinin araşdırılması üçün onun daxili quruluşunun diskret xassəyə malik olduğu nəzərə alınır. Məsələnin bu cür qoyuluşu və həlli

müasir maşın və mexanizmlərin keyfiyyət göstəricilərinin yüksəldilməsini şərtləndirir.

NANOMEXANİKANIN YARANMA ZƏRURƏTİ
VƏ MÖVCUD ƏDƏBİYYATIN ŞƏRHİ

Qısa tarixə malik Nanomexanika sahəsində materialların nanokristal quruluşlarının tədqiqinə aid xeyli işlər mövcuddur. Kristal qəfəslərin dinamik analizi sahəsində Nobel Mükafatı Laureatı M. Born və digərlərinin klassik işləri mövcuddur [1, 2, 3]. Bu işlərdə M.Born nəzəriyyəsi əsasında ideal kristalların elastiklik xarakteristikalarının tapılması metodları verilmişdir.

Nanomexikanın prinsiplərinin işlənməsi üçün bir sıra klassik elmi araşdırmaların, o cümlədən Azərbaycan alimi, Nobel Mükafatı Laureatı prof. Lev Landanın klassik əsərlərinin [13] böyük əhəmiyyəti olmuşdur. Son dövrlər nanoölçülü obyektlərin mexaniki xassələrinin tədqiqinə bir sıra işlər həsr edilmişdir. N.F.Morozov, A.M.Krivtsov və digərlərinin işlərində ikiölçülü heksaqonal kristal qəfəslərin mexaniki modelinə baxılmışdır [1, 2]. Burada göstərilmişdir ki, cüt momentlərin qarşılıqlı təsiri bu qəfəslərin dayanıqlığını təmin edə bilər. Eksperimental məlumatlarla təsdiqlənən və materialın sərtliklərinin nisbətini tapmaq üçün hissəciklərin qarşılıqlı təsirini ifadə edən ümumiləşmiş momentlər potensialı təklif edilmişdir [3]. T.C. Lim, M.I.Baskes və digərləri tərəfindən real materialların praktiki mexaniki parametrlərinin tapılması üçün vacib olan Lennard-Cons potensialı ilə Morz potensialı arasındakı funksional əlaqələr və real materialların daxili quruluşları araşdırılmışdır [4,5,6,7].

Bir sıra işlərdə nanokristal və nanoölçülü struktur quruluşlu materialların əyilmə sərtliklərinin xüsusiyyətləri tədqiq edilmiş və nanoquruluşların əyilmə sərtliklərinin hesabı zamanı onların moment qarşılıqlı təsirləri təyin edilmişdir [8, 9, 10, 11, 12]. Materialın xətti elastiklik nəzəriyyəsi ilə A.İ. Luryenin əsərində, deformasiya olunan cisimlərin mexaniki xassələrinin tapılması metodları ilə L.D. Landau [13], V.A. Palmov

[14], P.A. Jilin [15] və digərlərinin klassik elmi tədqiqat işlərində tanış olmaq olar.

Riyaziyyat və mexanikanın bugünkü inkişafının müasir texnikaya təsiri şübhəsizdir. Burada qeyri-səlis riyaziyyatın (Fuzzy Mathematics) nəzəri əsaslarını yaratmış Azərbaycan elmi məktəbinin (prof. L. Zadə, prof. R.Ə. Əliyev və b. yaratdıqları elmi nəzəriyyələrin [16]) nailiyyətlərindən istifadə etməklə mexanika sahəsində elmi-texniki inqilabın gələcək perspektivlərini araşdırmaq olar.

NANOMATERIALIN REAL EKVİVALENT MEXANİKİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, real materialın nano strukturunda mövcud olan ara boşluqları (məsamələri) nəzərə alındıqda materialın kəsilməzliyi haqqında hipotez öz əhəmiyyətini itirir. Həmin ara boşluqlarını nano ölçülü hissəciklərlə doldurulması nəticəsində kompozit nano materialların praktikada alınması üsulları işlənmişdir [17]. Alınmış nano kompozit materialın mexaniki xassələrinin tədqiqi müasir mexanikanın qarşısında duran aktual problemlərdən biridir.

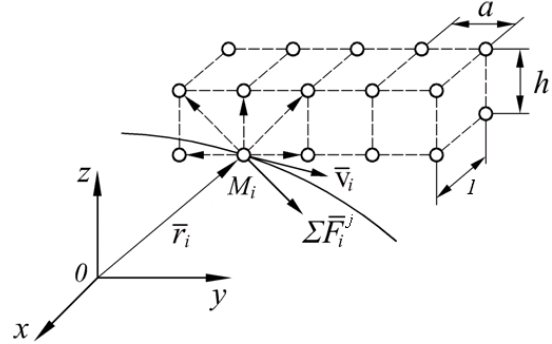
Şəkil 1-də monokristal quruluşa və ya quruluşu ona yaxın olan materialın daxili kristal quruluşunda düyünlərdə nanohissəciklərin yerləşdiyi qüvvə sahəsi kimi göstərilmişdir. Başqa sözlə, onun daxili hissəciklərinin arası qüvvə sahəsinə malik boşluqlardan ibarət olduğu nəzərə alınmışdır. Bu isə öz növbəsində materialın real mənzərəsini yaradır və onun anizotrop xassələrini özündə əks etdirir. Şəkildə materialın daxilində ölçüləri 100 nanometrdən kiçik olan elementar hissəciklərdən ibarət kristal qəfəslər 3-D ölçüdə göstərilmişdir (burada 3-cü ölçü sabit vahid qəbul edilmişdir). Burada materialın daxili kristal quruluşuna potensiallı qüvvə sahəsində hərəkət edən maddi nöqtələrin mexaniki sistemi kimi baxa bilərik. Qeyd edək ki, makro-mexanikada sistemin daxili qüvvələrinin cəmi sıfır qəbul edilir, lakin yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, materialın nanoölçülü hissəciklərinin qarşılıqlı təsirini nəzərə aldıqda daxili qüvvə amili öz ilkin məzmununu dəyişir və sahənin potensial funksiyasından asılı olaraq tapılır. Kristal hissəciklərə xaricdən təsir edən qüvvələri nəzərə almadığımızı görə, göstərilən monokristalın deformasiya halı hissəciklər arasındakı a və kristal təbəqələr arasındakı b məsafələrindən asılı olur. İki qonşu hissəcik arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi potensiallı qüvvə sahəsinin $F(r)$ qüvvəsi kimi tapılır. Bu nöqtə şəkildə

göstəriləndiyi kimi, özünə yaxın olan bütün digər nöqtələrlə (nanohissəciklərlə) qarşılıqlı təmasdadır. Şəkildə ixtiyari M_i nanohissəciyinin Oxyz sistemində hə-

rəkətinə baxaq. Həmin hissəciyin hərəkətinin diferensial tənliyini yazaq:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i^e + F_i^j \quad (1)$$

Burada m_i - hissəciyin kütləsi, r_i - hissəciyin tərpənməz O nöqtəsinə nəzərən radius-vektoru, F_i^e və F_i^j isə hissəciyə təsir edən xarici və daxili qüvvələrdir.



Şəkil 1. Nanohissəciklərin potensiallı qüvvə sahəsində hərəkəti.

Məlumdur ki, adətən makro sistemlərdə daxili qüvvələrin əvəzləyicisi 0 (sıfır) qəbul edilir. Lakin, nano sistemin hissəciklərinin mexaniki hərəkəti daxili qüvvələrin təsiri altında baş verir. Odur ki, baxdığımız halda nano sistemə təsir edən xarici qüvvələr nəzərə alınmır və hissəciyə təsir edən daxili qüvvə F_i^j , qüvvə sahəsinin $U(r_i)$ potensialından asılı olaraq tapılır.

Sahənin Lennard-Jons potensialını aşağıdakı klassik ifadədən tapırıq [5, 6]:

$$U(r_i) = D \left[\left(\frac{a}{r_i} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r_i} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Burada D - rabitənin potensial enerjisi, a - müvazinət vəziyyətində hissəciklər arasındakı məsafədir.

Nanohissəciyə təsir edən daxili qüvvə, hissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsinə bərabər olub əks işarə ilə sahə potensialının birinci tərtib törəməsinə bərabərdir:

$$F_i^j = F(r_i) = -U'(r_i) = \frac{12D}{a} \left[\left(\frac{a}{r_i} \right)^{13} - 2 \left(\frac{a}{r_i} \right)^7 \right] \quad (3)$$

Bu ifadəni vektorial formada aşağıdakı kimi yazırıq:

$$\bar{F}(r_i) = F(r_i) \frac{\bar{r}_i}{r_i} = F(r_i) \frac{\bar{r}_i}{a} \frac{a}{r_i} = \frac{12D}{a^2} \left[\left(\frac{a}{r_i} \right)^{14} - 2 \left(\frac{a}{r_i} \right)^8 \right] \bar{r}_i \quad (4)$$

Qeyd edilən potensiallı sahə qüvvəsinin gördüyü elementar işin ifadəsini aşağıdakı kimi yazırıq:

$$dA = \bar{F}(r)d\bar{r}_i = -dU(r_i) = \frac{12D}{a} \left[\left(\frac{a}{r_i} \right)^{13} - \left(\frac{a}{r_i} \right)^7 \right] dr_i. \quad (5)$$

Bu ifadəni inteqrallayıb tam işi tapırıq:

$$A_{01} = U(r_0) - U(r_1) \quad (6)$$

Burada $r_0=a$ və $r_1=h$ hiccəciyin Oxyz koordinat sistemində başlanğıc və son radius-vektorudur.

$$r_1 = h = \sqrt{\frac{a^2}{4} + h^2} \quad (7)$$

Şəkildən üfiqi və şaquli (y və z oxları) istiqamətində yaranan normal gərginlikləri və nisbi deformasiyaları tapaq:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad \sigma_1 = \frac{F(a)}{a}, \quad \sigma_2 = \frac{F(r)}{h}, \quad \varepsilon_1 = \frac{\Delta a}{a}, \quad \varepsilon_2 = \frac{\Delta h}{h}. \quad (8)$$

Hissəciklərin x oxu istiqamətində qarşılıqlı təsir qüvvələri:

$$F(a) = c\Delta a \quad (9)$$

Burada c materialın sərtliyidir:

$$c = U''(a) = -F'(a) \quad (10)$$

(9) ifadəsinin hər tərəfini baxılan hissəciyin vahid qalınlığa düşən $V = ah$ həcminə bölək:

$$\frac{F(a)}{ah} = \frac{c\Delta a}{ah} \quad (11)$$

$$\text{və ya} \quad \frac{\sigma}{a} = c \frac{\varepsilon_1}{h}, \quad \text{buradan} \quad \sigma = \frac{ca}{h} \varepsilon_1 \quad (12)$$

(10) və (12) ifadələrini müqayisə etsək alarıq:

$$E = \frac{ca}{h} = -\frac{a}{h} F'(a) = \frac{12D}{ah} \left[13 \left(\frac{a}{r} \right)^{14} - 7 \left(\frac{a}{r} \right)^8 \right] = \frac{12D}{V} \lambda^{-8} [13\lambda^{-6} - 7] \quad (13)$$

Burada $\lambda = \frac{r}{a}$ – hissəciyin üfiqi istiqamətdə yerdəyişmə parametri, $V = ah$ isə vahid qalınlıqlı hissəciyin həcmidir.

İndi xarici qüvvələrin təsirini nəzərə almayaraq (3) ifadəsini (1)-də yerinə yazsaq və hissəciyin hərəkətinin diferensial tənliyini çıxarsaq:

$$m \frac{dv}{dt} = \frac{12D}{a} \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{13} - \left(\frac{a}{r} \right)^7 \right] \quad (14)$$

Burada başlanğıc şərtə əsasən $r = 0$ olduqda $v = 0$ qəbul edib $m \frac{dv}{dt} = mv \frac{dv}{dr}$ olduğunu nəzərə alaraq (14) ifadəsini inteqrallayıb aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$\frac{v^2}{2} = \frac{2Da^6}{mr^6} - \frac{Da^{12}}{mr^{12}} \quad (15)$$

Buradan tapırıq:

$$D = \frac{mv^2}{2} \frac{1}{2\lambda^6 - 1} \lambda^{12} = \frac{K}{2\lambda^6 - 1} \lambda^{12} \quad (16)$$

Burada $K = \frac{mv^2}{2}$ hissəciyin kinetik enerjisidir. (16)-nı (13)-də yerinə yazsaq, alarıq:

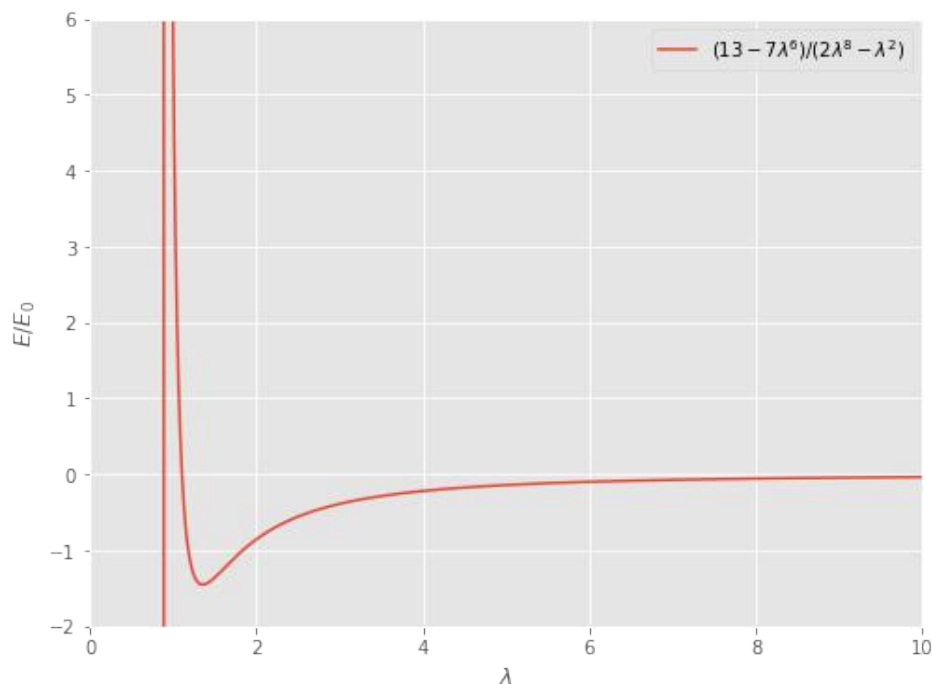
$$E = \frac{12K}{V} \frac{13 - 7\lambda^6}{2\lambda^8 - \lambda^2} \quad (17)$$

Buradan nanomaterialın nisbi elastiklik modulunu tapırıq:

$$E/E_0 = \frac{13 - 7\lambda^6}{2\lambda^8 - \lambda^2} \quad (18)$$

Burada $E_0 = \frac{12K}{V}$ – materialın ilkin dinamik elastiklik moduludur.

Python Packages proqramı əsasında (18) ifadəsi araşdırılmış və diaqramlar qurulmuşdur (şəkil 2).



Şəkil 2. Nanomaterialın nisbi elastiklik modulunun diaqramı.

Tədqiqatlar göstərir ki, materialın elastiklik xassələrini ifadə edən kəmiyyətlərin makro və nano səviyələrdə araşdırılması əsaslı şəkildə fərqlənir.

NƏTİCƏLƏR

Materialın izotrop və kəsilməzlik xassələri haqqındakı hipotezlərdən imtina edilmiş, onun daxili quruluşu nanomexanikanın prinsipləri əsasında araşdırılmış və potensiallı qüvvə sahəsində nanohissəciyin hərəkətinin diferensial tənlikləri yazılmışdır. Lennard-

Cons potensial funksiyasına əsasən həmin tənliklər həll edilmiş, sahə qüvvəsinin, onun potensiallı qüvvə sahəsində gördüyü işin və materialın real elastiklik modulunun tapılması üçün praktiki ifadələr çıxarılmışdır. Bu ifadələrin əsasında materialın elastiklik modulunun ölçüsüz qiymətinin hissəciyin radius vektorundan asılı olaraq praktiki diaqramları qurulmuşdur. Tədqiqatın nəticələri materialın real mexaniki xassələrinin praktikada istifadə olunması üçün faydalı ola bilər.

- [1] M. Born, K. Haug. Dynamical Theory of Cristal Lattices, Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [2] N. Morozov, Y. Petrov. Dynamics of Fracture. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, 2000.
- [3] E.A. Ivanova, A.M. Krivtsov, N.F. Morozov. Bending stiffness calculation for nanosize structure. Fatigue and Fracture of Engineering Mater. and Structures, 2003, v. 26, p. 715–718
- [4] A.M. Krivtsov. Molecular dynamics simulation of impact fracture in polycrystalline materials. Meccanica. 2003. V. 38, № 1. P. 61–70.
- [5] T.C. Lim. The Relationship between Lennard-Jones (12-6) and Morse Potential Functions. Verlag der Zeitschrift fur Naturforschung, Tubingen, 2003, pp. 615-617
- [6] M.İ. Baskes. Many-body effects in fcc metals: A Lennard-Jones embedded-atom potential. Phys.Rev.Letters. 1999, v. 83, № 13, p. 2592–2595.
- [7] V.V. Zhakhovskii, S.V. Zybin, K. Nishihara, S.I. Anisimov. Shock Wave Structure in Lennard-Jones Crystal via Molecular Dynamics. Phys. Rev. Letters. 1999, v. 83, № 6. p. 1175–1178.
- [8] H. Gao, Y. Huang, F.F. Abraham. Continuum and atomistic studies of intersonic crack propagation. J. Mech. Phys. Sol., 2001, v. 49, p. 2113-2132. Link to PDF file(288K).
- [9] J. Schiotz, T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, O.H. Nielsen. Mechanical deformation of nanocrystalline materials. Philosoph. Mag. Letters. 1996, v. 4, № 5, p. 339–344.
- [10] C.S. Becqart, D. Kim, J.A. Rifkin, P.C. Clapp. Fracture Properties of Metals and Alloys from Molecular Dynamics Simulations. Mat. Sci., Eng., 1993, № 170, p. 87–94.
- [11] F. Ercolessi, F.D. Di Tolla, E. Tosatti. The microscopic origin of nonmelting and surface overheating at close-packed metal surfaces. Surface Rev. and Letters 1997, v. 4, № 5, p. 833–837.
- [12] S.J. Zhou, P.S. Lomdahl, A.F. Voter, B.L. Holian. Three-dimensional fracture via large-scale molecular dynamics. Engineering Fracture Mechanics. 1998, v. 61, № 1, p. 173–187.
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Механика, М.: Наука, 1988, 216 с.
- [14] A.K. Belyaev, V.A. Palmov. Thermodynamic derivation of the heat conduction equation and

- the dynamic boundary value problem for thermoelastic materials and fluids. *Acta Meccanica*. 1996, v. 114, № 1–4. p. 27–37.
- [15] *H. Altenbakh, P.A. Zhilin*. General theory of elastic simple covers. *Advances in mechanics*. Warszawa, Polska. 1988. № 4. p. 107- 48.
- [16] *R.A. Aliev*. Fundamentals of the Fuzzy Logic-Based Generalized Theory of Decisions. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 2013.

Valeh I. Bakhshali, B.G. Ibragimov

**NANOMECHANICS IS THE SCIENTIFIC BASIS OF MODERN AND FUTURE TECHNOLOGY
AND MACHINE SCIENCE**

Based on the principles of Nanomechanics, the mechanical properties of materials are studied with taking into account their nanostructures. It is shown that the modulus of elasticity depends on the distances of the elementary particles of the crystal lattice of the material. Ignoring the hypothesis of isotropy and continuity of the material, differential equations of motion of nanoparticles in a potential field are deduced. Using the potential Lennard-Jones function, these equations are solved and practical expressions are derived to determine the real modulus of elasticity of the material.

Валех И. Бахшали, Б.Г. Ибрагимов

**НАНОМЕХАНИКА - НАУЧНАЯ ОСНОВА СОВРЕМЕННОЙ И БУДУЩЕЙ ТЕХНИКИ
И МАШИНОВЕДЕНИЯ**

На основе принципов наномеханики в работе исследованы механические свойства материалов с учетом их наноструктур. Показано, что модуль упругости зависит от расстояний элементарных частиц кристаллической решетки материала. Игнорируя гипотезу изотропности и сплошности материала, выведены дифференциальные уравнения движения наночастиц в потенциальном поле. С помощью потенциальной функции Леннарда-Джонса, эти уравнения решены и выведены практические выражения для определения реального модуля упругости материала.

CİVƏ BUXARININ ELEKTRİK BOŞALMASINDA
İONLARIN PAYLANMA FUNKSİYASIT.X. HÜSEYNOV, B.B. DAVUDOV, M.N. AĞAYEV,
E.A. RƏSULOV, Ş.A. ALLAHVERDİYEVBakı Dövlət Universiteti
Azərbaycan, AZ-1148, Bakı, Z.Xəlilov küç., 23
htarlan@mail.ru

Civə buxarının elektrik boşalmasında ionların sürətlərə görə paylanma funksiyası ölçülmüş və məlum olmuşdur ki, plazma dəstəsindəki zərrəciklərin sürəti yüksək olduqca, dəstənin saxlanması üçün kiçik konsentrasiya tələb olunur. E/p nisbəti artdıqca, ionların paylanma funksiyasının aşağı düşmə sürəti azalır və $\varepsilon_0 \approx E/p_0\sigma$ parametri - elektrik sahə intensivliyinin civə buxarının təzyiqinə olan nisbətinin rezonans yüksəltmə prosesinin effektiv kəsiyinə olan hasilinə təyin olunur. Plazmada sürətli yüklü zərrəciklər qrupuna uyğun olaraq, ionların enerjiyə görə paylanma funksiyasında bütün hallarda maksimum müşahidə olunur və yüklü zərrəciklərin enerjisi artdıqca, həmin maksimum böyük enerjilər oblastına tərəf sürüşür.

Açar sözlər: qaz boşalması, zond üsulu, ionların paylanma funksiyası, ionların enerjisi, differensiallayıcı dövrə, Lejandr sırası.

Təcrübi qurğu və zondun potensialına görə zond cərəyanının ikinci tərtib törəməsinin ölçülmə üsulu [1, 4]-işində ətraflı verilmişdir. Həmin işdə istifadə edilən modullaşmış signalın riyazi ifadəsi:

$$U(t) = \Delta\varepsilon(1 + \cos \omega_1 t) \cos \omega_2 t. \quad (1)$$

şəklindədir.

Tətbiq edilən üsulda aparat funksiyası $|z| < 2\sqrt{2}$ olduqda [82]:

$$A(z) = \frac{8}{\pi} \int_{\frac{|z|}{2\sqrt{2}}}^1 \left[\frac{u^2 - \frac{z^2}{8}}{u} (1-u) \right]^{1/2} du \quad (2)$$

və $|z| > 2\sqrt{2}$ olduqda isə

$$A(z) = 0.$$

Burada $z = \frac{\sqrt{2(\varepsilon' - \varepsilon)}}{\Delta\varepsilon}$, $\Delta\varepsilon$ – differensiallayıcı signalın amplitudur.

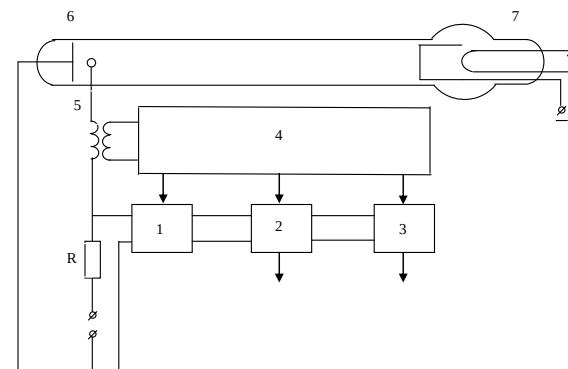
Təcrübi işdə differensiallayıcı signalın optimal

amplitud qiyməti seçilmiş ($\Delta\varepsilon$) və qeydetmə sisteminin xəttliliyinə nəzarət edilmişdir. İstifadə edilən parametrlərin qiymətləri: $\Delta\varepsilon = 0,05; 0,1$ və $0,2$ V; $\omega_1 = 6 \cdot 10^3$ Hz; $\omega_2 = 6 \cdot 10^5$ Hz götürülmüşdür.

İPF-i dəqiq ölçmək məqsədi ilə zond ölçmələrinə təsir edən bütün amillər hərtərəfli təhlil edilmişdir [3]. Ölçmələrdə buraxılan xətalara azaltmaq məqsədi ilə boşalma borusuna katoddan 20 və 25 sm uzaqlıqda olan iki müstəvi və sferik (diametri 0,3 mm) zondlar yerləşdirilmişdir. Zondlardan biri əsas, digəri isə köməkçi funksiyasını icra edir. Ölçmələr aparıldıqda, aparat funksiyasının xətasının [3], cüt-cüt toqquşmaların [5], zondun ölçüsünün, onun səthinin çirklənməsinin [2] və s. təsirləri nəzərə alınmışdır.

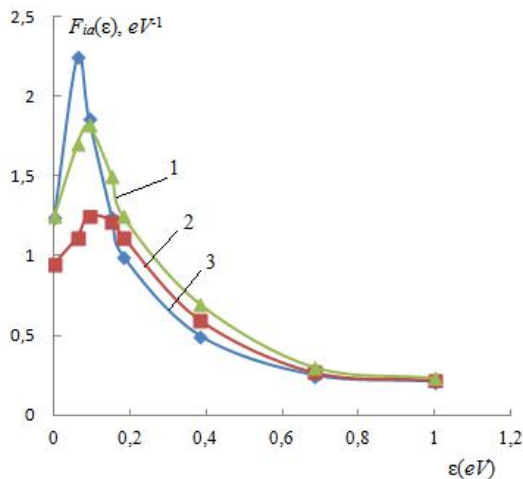
Ölçmələr civə buxarının 10^{-3} Tor, cərəyan sıxlığının $j = 100$ mA/sm², $E/p = 400$ V/smTor və neytral atomların $T_a = 410$ K temperatur qiymətlərində (2) aparat funksiyasının köməyi ilə aparılmışdır.

Zondun mənfi potensial oblastlarında I_U'' kəmiyyəti elektronların sürətlərə görə paylanma funksiyası ilə mütənəib olan, zond cərəyanının elektron hissəsindən təyin edilmişdir. Potensialın tədqiq olunan 0÷1 V oblastında I_U'' kəmiyyəti ionların paylanmasını təsvir edir. I_U'' kəmiyyəti qeyd edilərkən, boşalmada elektron cərəyanının stabil qalmasına əsas diqqət yetirilmişdir.



Şəkil 1. Zond ölçmələrinin sxemi: 1 – 3 – sinxron detektorlar; 4 – generator; 5 – birtərəfli müstəvi zond; 6, 7 – uyğun olaraq, boşalma borusunda yerləşdirilmiş anod və katod.

Civə buxarı boşalması ionların paylanma funksiyasını ölçmək üçün istifadə edilən qurğunun blok sxemi şəkil 1-də göstərilmişdir. Aparılan ölçmələrdən məlum olmuşdur ki, elektronların temperaturu yüksəldikcə, ionların paylanma əyrisinin quyruq hissəsi yüksək enerjilər oblastına doğru genişlənir. Verilmiş temperaturda alınan paylanma funksiyaları Maksvel paylanmasından fərqlənir, paylanma əyrisində elektrik sahəsi ilə müəyyən olunan, atomların istilik hərəkətinin enerjisinə uyğun qiymətlərdə maksimum müşahidə edilir və həmin maksimum yüksək enerjilər oblastına doğru getdikcə, kiçilir. İonların paylanma əyrisindəki maksimumun kiçilməsinə səbəb, dəstədəki sürətli ionların öz enerjilərini dəstədən kənarda hərəkət edən yüklü zərrəciklərə ötürməsidir. Bundan başqa, differensiallayıcı siqnalın qiyməti artdıqca, İPF-in mütləq qiyməti də azalır və paylanma funksiyasının kəskin dəyişdiyi enerji oblastlarında həmin effekt daha güclü müşahidə edilir. Təcrübi ölçmələrdən alınan həmin nəticə nəzəri hesablamalardan alınan nəticələrlə üst-üstə düşür.



Şəkil 2. Civə buxarı plazmasında müstəvi zond üsulu ilə ölçülmüş Hg^+ ionların enerjiyə görə paylanma funksiyasının enerjidən asılılığı: cərəyan sıxlığı $j = 100 \text{ mA/sm}^2$; təzyiq $p = 10^{-3} \text{ Tor}$; $E/p = 400 \text{ V/smTor}$; normal atomların temperaturu isə $T_a = 410 \text{ K}$. 1 – $\Delta\epsilon = 0,1 \text{ V}$; 2 – $\Delta\epsilon = 0,2 \text{ V}$; 3 – $\Delta\epsilon = 0,05 \text{ V}$.

İonların enerjilərə görə paylanma funksiyasının formasını aşkar etmək üçün, civə buxarının qövs boşalması plazmasında aşağı təzyiqdə ($p = 10^{-3} \text{ Tor}$) və $E/p \approx 400 \text{ V/smTor}$ -da bir tərəfi keçirici olan müstəvi zondun köməyi ilə $F_{id}^n = f(\epsilon)$ asılılığı ölçülmüşdür (şəkil 2). Həmin şəkildən göründüyü kimi, enerji artdıqca, İPF-in anizotropluğu daha da yüksəlir. Bu halda ən böyük anizotropluq enerjinin kiçik $\epsilon = 0,05 \text{ eV}$ qiymətində müşahidə edilir. Buna səbəb ölçmələrin güclü elektrik sahələrində aparılmasıdır. Qeyd edək ki, Lejandr həddlərinin sıraya ayrılışına uyğun olaraq İPF-nin həmin şəkildə formalaşması realdır. İPF-da anizotropluq artdıqca, onu təsvir edən həddlərin sayı da artır. Bundan başqa, ionların enerjisi artdıqca da, həddlərin sayı artır, çünki İPF-ı anizotrop olur və ionlar radial istiqamətdə yaranaraq, paylanır. Yaranan ionlar tətbiq edilən xarici elektrik sahəsinin istiqamətində sürətlənərək hərəkət edirlər. Qeyd edək ki, baxdığımız civənin müsbət ionları halında, $E/p \approx 400 \text{ V/smTor}$ qiymətində, ionların enerjisi $0,1 \text{ eV}$ olduqda, İPF-in formasını aşkar etmək üçün, Lejandr həddləri sırasında 7 həddin olması kifayət etmir.

Şəkil 2-dən göründüyü kimi $\Delta\epsilon$ – aparat funksiyası artdıqca, İPF-in forması və maksimumu dəyişir. İonların enerjisi artdıqca, İPF-in azalma sürəti ləngiyir. Paylanması izotropluğa və Maksvel paylanmasına yaxın olan İPF-in maksimumu, yenidən yaranmış ionlar hesabına formalaşır. Həqiqətən də, yükötürmə prosesi yenidən yaranan ionların konsentrasiyanı formalaşdırır. Sürətli zərrəciklər dəstəsi misali ilə bunu asanlıqla izah edə bilərik. Dəstədəki zərrəciklərin sürəti yüksək olduqca, dəstənin saxlanması üçün konsentrasiyanın qiyməti kiçik olur. Nəticədə, E/p nisbəti artanda, İPF-nin aşağı düşmə sürəti yavaşlayır. Odur ki, İPF, $\epsilon_0 \approx E/p\sigma$ parametri ilə təyin olunur və verilmiş halda qiyməti ionların sürətinin yüksək olduğu güclü elektrik sahələrində təyin edilir. Burada σ – rezonans yükötürmə prosesinin effektiv kəsiyidir. Həmin şəkildən göründüyü kimi, bütün hallarda İPF, maksimuma malikdir.

Beləliklə, İPF-i təsvir etmək üçün Lejandr sırasında həddlərin sayını baxdığımız üsulla təyin edə bilərik.

- [1] А.Н. Ключарев, В.Г. Мишиаков, Н.А. Тимофеев. Введение в физику низкотемпературной плазмы. М: СПбГУ, 2008.
- [2] V.I. Demidov, V.A. Godyak. J. Appl. Phys., 2011. Vol. 44. p. 233001.
- [3] Ф.С. Мустафаев, А. Грабовский. Зондовая диагностика анизотропной функции распределения электронов в плазме. ТБТ, 2012. Т. 50, №6. с. 841.

- [4] A.Kh. Muradov, T. Kh. Huseynov. Noiseless Gaseous Discharge in Conic Tube and its Dynamic Properties. Radioelectronics and Communications Systems, USA, 2010. vol. 53, No 9. p. 475-479.
- [5] J.P. Verboncoeur. Particle simulation of plasmas: review and advances. Plasma Phys. Control. Fusion., 2005. vol. 47. A231- A260.

T. KH. Quseinov, B. B. Davudov, M. N. Agaev, E. A. Rasulov, SH. A. Allakhverdiyev

ION DISTRIBUTION FUNCTION IN MERCURY VAPOR ELECTRIC DISCHARGE

The velocity distribution function of ions in an electric discharge of mercury vapor has been measured, and it has been found that, with an increase in the particle velocity in a plasma beam, a lower concentration of particles is required to maintain it. As the E/p ratio increases, the rate of decay of the ion distribution function slows down, and the parameter $\epsilon_0 \approx E/p\sigma$ is determined by the product of the ratio of the electric field strength to the mercury vapor pressure and the effective cross section

of the resonant charge transfer process. Corresponding to high-speed charged particles in a plasma beam, in the energy distribution function of ions, in all cases, a maximum is observed, and with an increase in the energy of charged particles, this maximum shifts towards higher energies.

Т. Х. Гусейнов, Б.Б. Давудов, М.Н. Агаев, Э. А. Расулов, Ш. А. Аллахвердиев

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ПАРАХ РТУТИ

Измерена функция распределения ионов по скоростям в электрическом разряде паров ртути и выявлено, что с ростом скорости частиц в плазменном пучке для его сохранения требуется меньшая концентрация частиц. С увеличением отношения E/p скорость спада функции распределения ионов замедляется, и параметр $\varepsilon_0 \approx E/p\sigma$ определяется произведением отношения напряжённости электрического поля к давлению паров ртути и эффективного сечения процесса резонансной передачи заряда. Во всех случаях в функции распределения ионов по энергиям наблюдается максимум, соответствующий группе скоростных ионов в плазме, и с увеличением энергии заряженных частиц этот максимум смещается в сторону больших энергий.

BİSMUT VƏ STİBİUM ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ KOMPOZİSİYALI
SUPERQƏFƏS STRUKTURLARININ ENERJİ ZONA QURULUŞU

N.B. MUSTAFAYEV

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,

AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr. 131

e-mail: nadir.mustafayev@physics.ab.az

Bismut və stibium əsasında hazırlanmış kompozisiyalı superqəfəs strukturlarının zona quruluşunu və enerji spektrini müəyyən edən tənlilər sistemi alınmışdır. Bu strukturlarda Fermi enerjisinin qiyməti, yükdaşıyıcıların konsentrasiyası və effektiv kütləsi hesablanmışdır.

Açar sözlər: bismut, bismut-stibium, periodik laylı struktur, zona quruluşu, enerji spektri.

PACS: 73.21.Cd, 73.43.Cd.

GİRİŞ

Üst-üstə ardıcıl düzülmüş təbəqələrdən ibarət periodik struktura superqəfəs deyirlər. Superqəfəsin periodu kristalın qəfəs sabitindən çox böyük, elektronun sərbəst uçuş məsafəsindən isə kiçik olur. Belə struktura kristal qəfəsin periodik potensialından başqa, əlavə periodik potensial əmələ gəlir. Bu əlavə potensial superqəfəs potensialı adlanır. Müxtəlif növ superqəfəs strukturları mövcuddur. Kompozisiyalı superqəfəs strukturları daha yaxşı tədqiq edilmişdir. Onlar qəfəs sabitləri yaxın, lakin qadağan zonalarının eni ilə fərqlənən müxtəlif kimyəvi tərkibli təbəqələrdən hazırlanan periodik strukturlardır [1]. Məhz qadağan olunmuş zonanın eni periodik dəyişdiyinə görə, bu strukturlarda əlavə periodik potensial – superqəfəs potensialı yaranır.

Bismut və stibium əsasında hazırlanmış superqəfəs strukturlarının tədqiqi böyük maraq kəsb edir. Belə strukturlar molekulyar-süa epitaksiyası [2-4] və elektro-kimyəvi çökdürmə [5] üsulu ilə alınır. Bu işdə Bi/Bi_{1-x}Sb_x kompozisiyalı superqəfəs strukturlarının zona quruluşu və enerji spektri tədqiq olunur.

BİSMUT KRİSTALININ VƏ Bi_{1-x}Sb_x BƏRK MƏHLULUNUN ZONA QURULUŞU

Bildiyimiz kimi, bismut kristalı yarımmetaldır. Elektronların və dəşiklərin konsentrasiyası eynidir ($n = p = 3 \times 10^{17} \text{ sm}^{-3}$). Brillüen zonasının T nöqtəsindəki valent zonasının enerji maksimumu Brillüen zonasının L nöqtəsindəki keçiricilik zonasının enerji minimumundan yuxarıda yerləşir (aşağı temperaturalarda fərq 38 meV təşkil edir). Başqa sözlə, bismutun

yarımmetal xassələri T -zona ilə L -zonanın enerjiyə görə qismən üst-üstə düşməsi ilə əlaqədardır.

Bi_{1-x}Sb_x bərk məhlullarına gəldikdə isə, onlar stibiumun X tərkibindən asılı olaraq ya yarımmetal, ya da yarımkəçirici ola bilər. Belə ki, stibiumun tərkibi $X=0.04$ olduqda L nöqtəsindəki L_s və L_a zonaları inversiya edir, tərkib $X=0.07$ olduqda isə L_a və T zonalarının kəsişməsi yox olur və yarımmetal-yarımkəçirici keçidi baş verir [6]. Bi_{1-x}Sb_x bərk məhlullarının valent zonası ($X < 0.2$ oblastında) yüngül dəşiklər zonasından (Brillüen zonasının L nöqtəsində) və ağır dəşiklər zonalarından (Brillüen zonasının T və Σ nöqtələrində) ibarətdir. T və Σ zonalarının ekstremumları X ilə xətti olaraq dəyişir [7, 8]:

$$\begin{aligned} E_T &= (46.9 - 601.3 \cdot X) \text{ meV} \\ E_\Sigma &= (-70 + 359 \cdot X) \text{ meV} \end{aligned} \quad (1)$$

Burada enerjilər Brillüen zonasının L nöqtəsindəki qadağan olunmuş zonanın ortasından hesablanır. Qadağan olunmuş zonanın eni də X ilə xətti olaraq dəyişir [9]:

$$E_{gL} = (10 - 242 \cdot X) \text{ meV} \quad (2)$$

Effektiv kütləsi $m^* = 0.9 m_0$ [8] olan ağır Σ dəşiklərinin enerji spektri parabolik modelə təsvir edilir. Ağır T dəşiklərinin enerji spektri parabolik modelə təsvir edildikdə effektiv kütlənin anizotropluğu nəzərə alınır: $m_x^* = m_y^* = 0.063 m_0$ və $m_z^* = 0.667 m_0$ (z oxu triqonal C_3 oxu boyunca yönəldilib). Brillüen zonasının L nöqtəsində enerji spektri Mak-Klür modeli [10] ilə təsvir edilir:

$$(E + \frac{1}{2} E_{gL} + \frac{1}{2} \alpha_{ay'y'} k_{y'}^2) (E - \frac{1}{2} E_{gL} - \frac{1}{2} \alpha_{sy'y'} k_{y'}^2) = Q_{xx}^2 k_x^2 + Q_{yy'}^2 k_{y'}^2 + Q_{zz'}^2 k_{z'}^2 \quad (3)$$

Burada x oxu binar C_2 oxuna paraleldir, y' oxu bissektor oxu ilə, z oxu isə triqonal C_3 oxu ilə $\varphi_0 \approx 6^\circ$ bucağı təşkil edir; Q_{ij} kəmiyyətləri sürətin matris elementləri ilə təyin edilir; α_a və α_s , müvafiq olaraq L_a və L_s zonalarının izoenergetik səthinin ayrılıyına daha uzaq zonaların təsirini nəzərə alan təshihəedici tərs effektiv kütlələrdir; k – dalğa vektoru, E isə

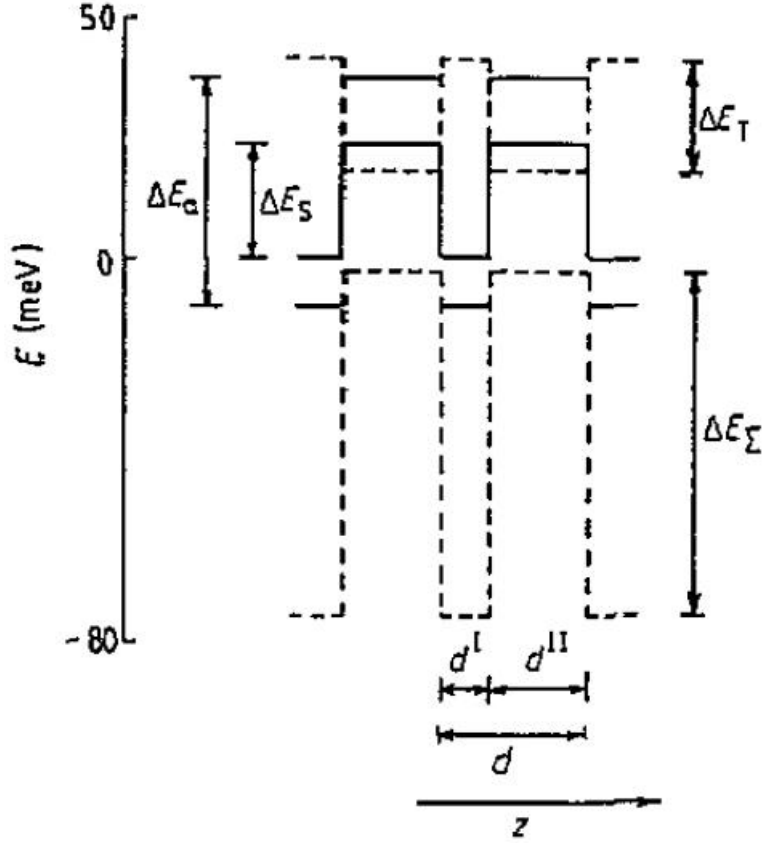
qadağan olunmuş E_{a-L} zonasının ortasından hesablanan enerjidir. Stibiumun $0 \leq X \leq 0.6$ tərkib intervallında [9] $\alpha_{ay'y'} = 1.1 + 0.7 \cdot X$, $\alpha_{sy'y'} = 0.615 + 0.4X$, $Q_{xx} = 0.457 - 0.188 \cdot X$, $Q_{yy'} = 0.03 - 0.04 \cdot X$, $Q_{zz'} = 0.344$ (qiymətlər atom vahidlərində verilib, yəni hesab edilir ki, $\hbar = 1$, $e = 1$ və $m_0 = 1$). Sti-

biumun $0 \leq X \leq 0.7$ tərkib intervalında tərkibin artması ilə ϕ_0 bucağının qiyməti 6° -dən 0° -dək azalır [7].

Bi/Bi_{1-x}Sb_x KOMPOZİSİYALI SUPERQƏFƏS STRUKTURUNUN ZONA QURULUŞU

Yuxarıda qeyd olunan məlumatdan istifadə edib, Bi/Bi_{1-x}Sb_x superqəfəs strukturunun enerji zona diaqra-

mını qura bilərik. Enerjini bismutun keçiricilik zonasının dibindən hesablayacağıq. Diaqramı qurarkən nəzərə alacağıq ki, istilik tarazlığında periodik struktur boyunca $\partial E_F / \partial z = 0$ şərti ödənilməlidir (burada E_F – Fermi enerjisi, z isə laylar müstəvisinə perpendikulyar istiqamətdir). Bi/Bi_{1-x}Sb_x superqəfəs strukturunun enerji zona diaqramı şəkil 1-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. Bi/Bi_{1-x}Sb_x superqəfəs strukturunun enerji zona diaqramı. Enerji bismutun keçiricilik zonasının dibindən millielektronvolt vahidlərində hesablanır, z oxu laylar müstəvisinə perpendikulyardır, ΔE_a və ΔE_s – Brillüen zonasının L nöqtəsindəki zonaların, ΔE_T və ΔE_Z isə T və Z nöqtələrindəki zonaların laylararası sərhəddə qırılmalarıdır. Diaqramda d^I – bismut layının, d^{II} isə Bi_{1-x}Sb_x layının qalınlığıdır.

Brillüen zonasının L nöqtəsində Bi/Bi_{1-x}Sb_x superqəfəs strukturunun enerji spektri, Mak-Klür modelinin effektiv Hamiltonianından istifadə etməklə Şrodinqer tənliyinin həllindən tapıla bilər. Əgər z oxu

triqonal C_3 oxu boyunca yönəlibsə və x oxu binar C_2 oxuna, y oxu isə bissektor oxuna paraleldirsə (φ_0 bucağı kiçik olduğundan nəzərə alınmaya bilər), tənlik aşağıdakı şəkil alır:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & 0 & H_{13} & H_{14} \\ 0 & H_{11} - E & -H_{41} & H_{31} \\ H_{31} & -H_{14} & H_{33} - E & 0 \\ H_{41} & H_{13} & 0 & H_{33} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_1(r) \\ \chi_2(r) \\ \chi_3(r) \\ \chi_4(r) \end{bmatrix} = 0 \quad (4)$$

Burada:

$$H_{11} = E_a(z) - \alpha_{ayy} \frac{\hat{p}_y^2}{2\hbar^2}$$

$$H_{33} = E_s(z) + \alpha_{syy} \frac{\hat{p}_y^2}{2\hbar^2}$$

$$\begin{aligned} H_{13} &= t \cdot \hat{p} \\ H_{31} &= t^* \cdot \hat{p} \\ H_{14} &= u \cdot \hat{p} \\ H_{41} &= u^* \cdot \hat{p} \\ \hat{p} &= -i\hbar \nabla \end{aligned} \quad (5)$$

$E_a(z)$ və $E_s(z)$ – müvafiq olaraq L_a və L_s zona ekstremumlarının enerjisi, $\chi(r)$ – dalğa funksiyası, u və t isə sürətin matris elementləridir.

(4) tənliyi dörd birçins diferensial tənliklər sisteminə ekvivalentdir. Onların əvəzlənməsi nəticəsində alırıq:

$$\begin{aligned} &\{[(E_a - E + \frac{1}{2}\alpha_{ayy}\nabla_y^2)(E_s - E - \frac{1}{2}\alpha_{syy}\nabla_y^2) + Q_{xx}^2\nabla_x^2 + Q_{yy}^2\nabla_y^2 + Q_{zz}^2\nabla_z^2]^2 + \\ &+ Q_{zz}^2(\partial E_a/\partial z)(\partial E_s/\partial z)]\}\chi(r) = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Burada $Q_{jj}^2 = \hbar^2(u_j^*u_j + t_j^*t_j)$. Dalğa funksiyasını aşağıdakı kimi seçə bilərik:

$$\chi(r) = \psi(z) \exp(ik_x x + ik_y y) \quad (7)$$

Burada

$$\psi^\mu(z) = A^\mu \exp(\kappa^\mu z) + B^\mu \exp(-\kappa^\mu z) \quad (8)$$

Bismut laylarını $\mu = I$ indeksi ilə, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ laylarını isə $\mu = II$ indeksi ilə işarə edəcəyik. Məsələn, qoy d^I – bismut layının, d^{II} isə $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ layının qalınlığı olsun. Tutaq ki, laylararası sərhədlərdən biri z_0 nöqtəsindədir, yəni $z_0 - d^I < z < z_0$ oblastı bismut layına, $z_0 < z < z_0 + d^{II}$ oblastı isə $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ layına təsadüf edir. Onda $z_0 - d^I < z < z_0 + d^{II}$ oblastı üçün yazı bilərik:

$$E_{a,s}(z) = E_{a,s}^I + (E_{a,s}^{II} - E_{a,s}^I)\theta(z - z_0) \quad (9)$$

Bu halda (6) tənliyi z_0 nöqtəsi yaxınlığında aşağıdakı şəkil alır:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = K\psi(z)\delta(z - z_0) \quad (10)$$

Burada $K^2 = (E_a^{II} - E_a^I)(E_s^I - E_s^{II})/Q_{zz}^2$. Lay daxilində tənlik

$$\nabla_z^2 \psi^\mu(z) = (\kappa^\mu)^2 \psi^\mu(z) \quad (11)$$

şəklindədir. Burada

$$(\kappa^\mu)^2 = [(\frac{1}{2}\alpha_{ayy}^\mu k_y^2 - E_a^\mu + E)(\frac{1}{2}\alpha_{syy}^\mu k_y^2 + E_s^\mu - E) + (Q_{xx}^\mu k_x)^2 + (Q_{yy}^\mu k_y)^2]/Q_{zz}^2 \quad (12)$$

Sərhəd şərtləri belədir:

$$\begin{aligned} \psi^I(z_0) &= \psi^{II}(z_0) \\ \frac{\partial \psi}{\partial z} \Big|_{z>z_0} - \frac{\partial \psi}{\partial z} \Big|_{z<z_0} &= K\psi(z_0) \end{aligned} \quad (13)$$

Sərhəd şərtlərini $z = d^{II}$ və $z = d$ nöqtələri üçün yazsaq (burada $d = d^I + d^{II}$), onda

$$\psi^\mu(z + d) = \psi^\mu(z) \exp(iqd) \quad (14)$$

Blox şərtindən (q – laylar müstəvisinə perpendikulyar istiqamətdə dalğa vektorudur) istifadə edib, A^μ və B^μ əmsalları üçün birçins tənliklər sistemi ala bilərik. Sistemin həllindən superqəfəs strukturunun enerji spektri tapılır. Göstərmək olar ki, Brillüen zonasının L nöqtəsi üçün dispersiya tənliyi

$$\cos(qd) = \cosh(\kappa^I d^I) \cosh(\kappa^{II} d^{II}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa^{II}}{\kappa^I} + \frac{\kappa^I}{\kappa^{II}} - \frac{K^2}{\kappa^I \kappa^{II}} \right) \sinh(\kappa^I d^I) \sinh(\kappa^{II} d^{II}) \quad (15)$$

şəklindədir.

Ağır dəşiklərin (Brillüen zonasının T və L nöqtələrində) enerji spektri standart parabolik modellə təsvir edilir. Məsələn, T nöqtəsi üçün dispersiya tənliyi

$$\cos(qd) = \cos(\kappa_T^I d^I) \cosh(\kappa_T^{II} d^{II}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa_T^{II}}{\kappa_T^I} - \frac{\kappa_T^I}{\kappa_T^{II}} \right) \sin(\kappa_T^I d^I) \sinh(\kappa_T^{II} d^{II}) \quad (16)$$

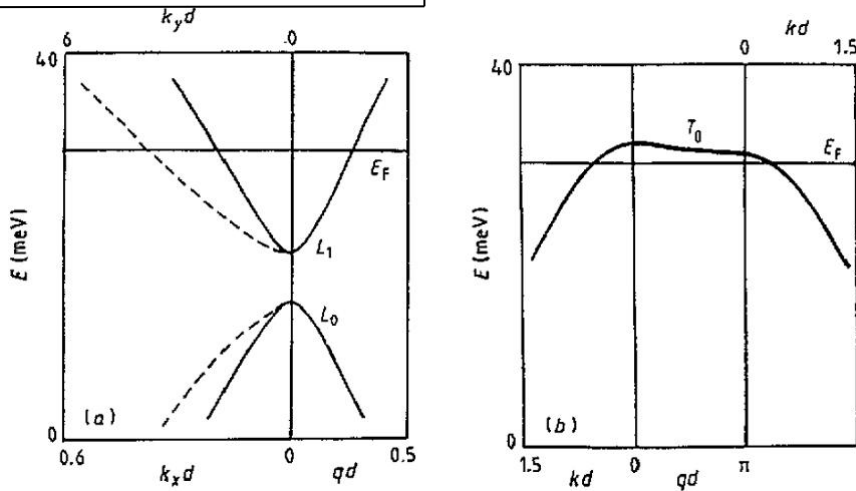
şəklindədir. Burada:

$$\begin{aligned} (\kappa_T^I)^2 &= (m_z^T/m_x^T)k_x^2 + (m_z^T/m_y^T)k_y^2 - 2m_z^T E/\hbar^2 \\ (\kappa_T^{II})^2 &= (m_z^T/m_x^T)k_x^2 + (m_z^T/m_y^T)k_y^2 + 2m_z^T (\Delta E_T - E)/\hbar^2 \end{aligned} \quad (17)$$

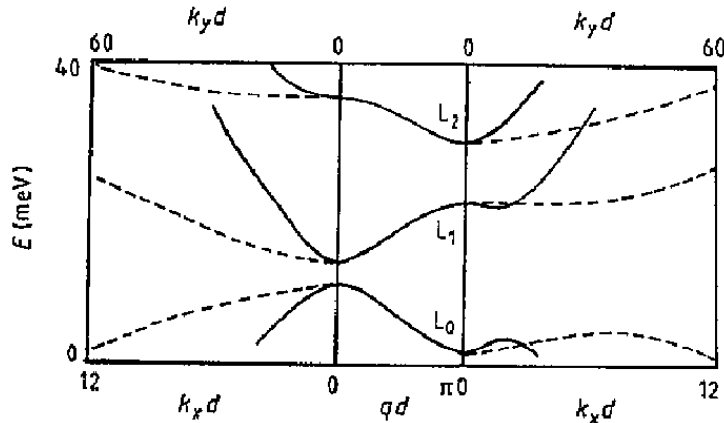
ƏDƏDİ HESABLAMALARIN NƏTİCƏLƏRİ

Periodu 10 nm olan ($d^I = 4$ nm və $d^{II} = 6$ nm) $\text{Bi}/\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ superqəfəs strukturunun (15) və (16) dispersiya tənlikləri əsasında hesablanmış enerji spektri şəkil 2-də göstərilmişdir. Hesablama $E_g^I < E < E_g^{II}$ enerji intervalında aparılıb. L_0 və L_1 minizonaları arasında enerji məsafəsi 4.5 meV -dir. Diferensiallama üsulu ilə (15) tənliyindən tapılmış effektiv kütlənin L nöqtəsində qiyməti 0.007 m_0 təşkil edir. L_1 və T_0 minizonaları qismən üst-üstə düşür (örtülmə qiyməti 13.4 meV -dir). Elektronəytrallıq tənliyinin həllindən

tapılmış 10 K temperaturunda elektronların Fermi enerjisi 12 meV -ə bərabərdir (Fermi enerjisinin qiyməti L_1 minizonasının dibindən hesablanıb). Sərbəst yükdaşıyıcıların konsentrasiyası $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ təşkil edir. Hesablama göstərir ki, d^I/d^{II} nisbəti azaldıqca L_1 və T_0 minizonalarının kəsişməsi azalır, $d^I/d^{II} < 0.3$ olduqda isə (məsələn, əgər $d^I = 2$ nm və $d^{II} = 8$ nm) kəsişmə yox olur və $\text{Bi}/\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ superqəfəs strukturu yarımmetal halından yarımkəçirici hala keçir.



Şəkil 2. Periodu $d = 10$ nm olan ($d^I = 4$ nm və $d^{II} = 6$ nm) $\text{Bi}/\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ superqəfəs strukturunun Brillüen zonasının (a) L nöqtəsində və (b) T nöqtəsində enerji spektri. Enerji bismutun keçiricilik zonasının dibindən hesablanır. Qırıq-qırıq əyrilərlə enerjinin dalğa vektorunun k_y komponentindən asılılığı göstərilib.



Şəkil 3. Periodu $d = 120$ nm olan ($d^I = d^{II} = 60$ nm) $\text{Bi}/\text{Bi}_{0.99}\text{Sb}_{0.12}$ superqəfəs strukturunun Brillüen zonasının L nöqtəsində enerji spektri. Enerji bismutun keçiricilik zonasının dibindən hesablanır. Qırıq-qırıq əyrilərlə enerjinin dalğa vektorunun k_y komponentindən asılılığı göstərilib.

Şəkil 3-də periodu 120 nm olan ($d^I = d^{II} = 60$ nm) $\text{Bi}/\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ superqəfəs strukturunun enerji spektri göstərilib. Hesablamalar göstərir ki, periodu $d \geq 100$ nm olan superqəfəs strukturlarında effektiv kütlənin m_x və m_y komponentləri nəzərə çarpacaq dərəcədə dalğa vektorunun q komponentindən (yəni dalğa vektorunun laylar müstəvisinə perpendikulyar komponentindən) asılıdır. Dalğa vek-

torunun müəyyən $q = q_0$ qiymətində L_0 və L_1 minizolarının m_x və m_y effektiv kütlə komponentləri öz işarəsini dəyişir və nəticədə minizona enerjisinin dalğa vektorunun k_x və k_y komponentlərindən (yəni dalğa vektorunun laylar müstəvisinə paralel komponentlərindən) asılılığı “yəhərşəkilli” forma alır.

- [1] A.P. Silin. Semiconductor superlattices. Sov. Phys. Usp., 1985, 28, 972-993.
- [2] X.J. Yi, H.C. Wang, A. DiVenere, C.L. Hou, J. Chen, J.B. Ketterson and G.K. Wong. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{Bi}$ superlattice grown by molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett., 1994, 64, 1283-1285.
- [3] Sunglae Cho, Yunki Kim, Antonio DiVenere, George K. Wong, John B. Ketterson and Jung-Il Hong. Bi/Sb superlattices grown by molecular beam epitaxy. J. Vac. Sci. Technol. A, 1999, 17, 2987-2990.
- [4] S. Cho, Y. Kim, S.J. Youn, A. DiVenere, G.K. Wong, A.J. Freeman, J.B. Ketterson, L.J. Olafsen, I. Vurgaftman, J.R. Meyer and C.A. Hoffman. Artificially ordered Bi/Sb superlattice alloys: fabrication and transport properties. Phys. Rev. B, 2001, 64, 235330.
- [5] Xincun Dou, Guanghai Li, Hechang Lei, Xiaohu Huang, Liang Li and Ian W. Boyd. Template epitaxial growth of thermoelectric Bi/BiSb superlattice nanowires by charge-controlled pulse electrodeposition. J. Electrochem. Soc., 2009, 156, 9, K149-K154.
- [6] G.A. Mironova, M.V. Sudakova and Ya.G. Ponomarev. Investigation of the band structure of semiconducting $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys. Sov. Phys. JETP, 1980, 51, 5, 918-929.
- [7] N.B. Brandt, R. Hermann, G.I. Golysheva, L.I. Devyatkova, D. Kusnik, W. Kraak and Ya.G. Ponomarev. Electron Fermi surface of semimetallic alloys $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.23 \leq x < 0.56$). Sov. Phys. JETP, 1982, 56, 6, 1247-1256.
- [8] N.A. Red'ko, and N.A. Rodionov. Topological phase transitions in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys and composition dependence of the position of the heavy-hole band. JETP Lett., 1985, 42, 6, 303-306.
- [9] S.Sh. Akhmedov, R. Herrmann, K.N. Kashirin, A. Krapf, V. Kraak, Ya.G. Ponomarev and M.V. Subakova. Appearance of a saddle point in the energy spectrum of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys. Sov. Phys. JETP, 1990, 70, 2, 370-379.
- [10] J.W. McClure. The energy band model for bismuth: Resolution of a theoretical discrepancy. J. Low Temp. Phys., 1976, 25, 527-540; J.W. McClure and K.H. Choi. Energy band model and properties of electrons in bismuth. Solid State Commun., 1977, 21, 11, 1015-1018.

N.B. Mustafayev

ENERGY BAND STRUCTURE OF THE BISMUTH AND ANTIMONY BASED COMPOSITIONAL SUPERLATTICES

A set of equations determining the band structure and energy spectrum of the bismuth and antimony based compositional superlattices has been obtained and solved. The Fermi energy, concentration and effective mass of carriers in these superlattices have been calculated.

Н.Б. Мустафаев

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ СВЕРХРЕШЕТОК НА ОСНОВЕ ВИСМУТА И СУРЬМЫ

Получена и решена система уравнений, определяющая зонную структуру и энергетический спектр композиционных сверхрешеток на основе висмута и сурьмы. Вычислены энергия Ферми, концентрация и эффективная масса носителей в этих сверхрешетках.

(TlGaS₂)_{1-x}(Nd₂S₃)_x (0 ≤ x ≤ 0,007) MONOKRİSTALLARININ OPTİK VƏ FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİ**P.H. İSMAYİLOVA, A.İ. HƏSƏNOV, S.S. ABDİNBƏYOV, A.Ə. HACIYEVA, X.Ş. VƏLİBƏYOV***Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,
H.Cavid pr. 131, AZ-1143, Bakı, Azərbaycan
e-mail: p.ismayilova@physics.science.az*

Üçqat TlGaS₂ yarımkeçirici birləşməsinin fotoelektrik və optik xassələrinə nadir torpaq elementi olan neodimlə aşqarlanmanın təsiri tədqiq olunmuşdur. (TlGaS₂)_{1-x}(Nd₂S₃)_x sistemində Nd-in miqdarının artması spektrin aşqar oblastındakı (0,5 - 1,2 mkm) fotoaktiv udmanı gücləndirir. Güclü elektrik sahəsində tərkibin x=0,002 qiymətində aşqar sahədəki fotohəssaslıq iki tərtib yüksələrək məxsusi oblastdakı qiymətinə bərabər olur. 90-300 K temperatur intervalında optik udma sərhədinin tədqiqi (TlGaS₂)_{0,997}(Nd₂S₃)_{0,003} üçün qadağan zonanın eninin E_g, TlGaS₂-yə nisbətən ortalama 13 meV az olduğunu göstərdi. Neodimlə aşqarlanma E_g-nin temperatur asılılığındakı müsbət qradientliyini saxladı.

Açar sözlər: bərk məhlul, nadir torpaq elementi, optik udulma sərhədi, fotokeçiricilik

PACS: 82.33.Pt; 72.40.+w; 78.20.Ci

Nanotexnologiya və yarımkeçiricilər elektronikasının inkişafı fiziki parametrlərin geniş spektrinə malik yeni materialların axtarışını tələb edir. Yarımkeçiricilər və kvant elektronikasının nailiyyətləri mürəkkəb yarımkeçiricilərin axtarışı və tədqiqi ilə ayrılmaz şəkildə bağlıdır. Bu məqsədlə yeni mürəkkəb yarımkeçirici birləşmələrin sintezi və yetişdirilməsi yarımkeçiricilər fizikası qarşısında duran əsas məsələlərdən biridir. Yarımkeçirici kristallar arasında güclü anizotropiyaya və zəncirvari – laylı quruluşa malik monokristallar xüsusi yer tutur. Zəncirvari – laylı yarımkeçiricilər sinfini genişləndirmək və onlarda yeni fiziki xassələr yaratmaq, fiziki parametrləri dəyişmək üçün In, Ga atomlarının nadir torpaq elementləri (NTE) ilə qismən əvəz olunması məqsədəuyğun şəkildə aparılmışdır. TIMX₂ (M-In, Ga, X-S, Se, Te) zəncirvari-laylı monokristallar yarımkeçirici cihazların, xüsusilə də rentgen detektorların və fotoelektrik çeviricilərinin hazırlanması üçün perspektivli materiallardır [1-4].

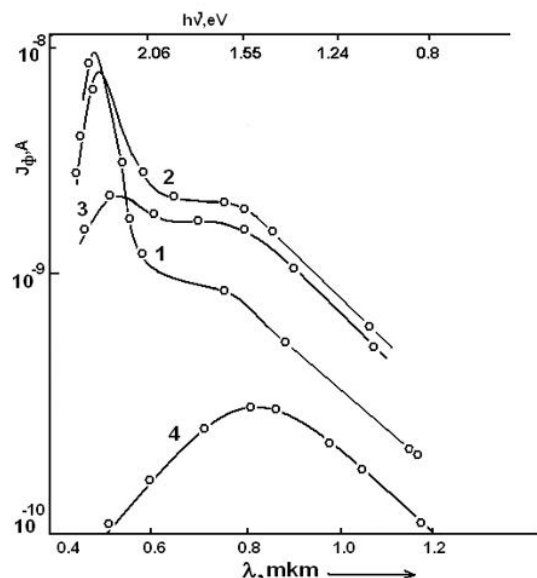
Tədqiq etdiyimiz (TlGaS₂)_{1-x}(Nd₂S₃)_x (0 ≤ x ≤ 0,003) sistemi bu baxımdan da effektiv material hesab olunur. (TlGaS₂)_{1-x}(Nd₂S₃)_x (0 ≤ x ≤ 0,003) sistemində qarşılıqlı təsiri təyin etmək üçün TlGaS₂ birləşməsinin əsasında yaranan bərk məhlulların hal diaqramı tədqiq olunmuşdur. (TlGaS₂)_{1-x}(Nd₂S₃)_x (0 ≤ x ≤ 0,003) sisteminin evtektikası 1120 K-də 20 mol% Nd₂S₃ olur. Bu temperaturda Nd₂S₃-ün TlGaS₂-də həll olması 5,0 mol%-dir [5].

(TlGaS₂)_{1-x}(Nd₂S₃)_x (0 ≤ x ≤ 0,003) monokristalları Bridjmen-Stokbarger metodu ilə alınmışdır. Alınmış monokristal nümunələrin temperaturun 300 K, fotonların enerjisinin 0,8-3 eV oblastında fotokeçiriciliyi öyrənilmişdir. Elektrik sahəsi laylar boyunca, işıq isə laylara perpendikulyar istiqamətdə yönəlmişdir. Nümunəyə indium ilə omik kontaktı qoyulmuşdur.

Şəkil 1-də alınmış (TlGaS₂)_{1-x}(Nd₂S₃)_x (0 ≤ x ≤ 0,003) birləşməsinin x=0,001; 0,002; 0,003 tərkibləri üçün zəif elektrik sahəsində, 300 K-də fotokeçiriciliyin (FK) spektral paylanması verilmişdir. Bu spektrlərdə (x=0,003-dən başqa) qısa dalğalı maksimumlar demək olar ki, üst-üstə düşür. Spektrin 0,6-

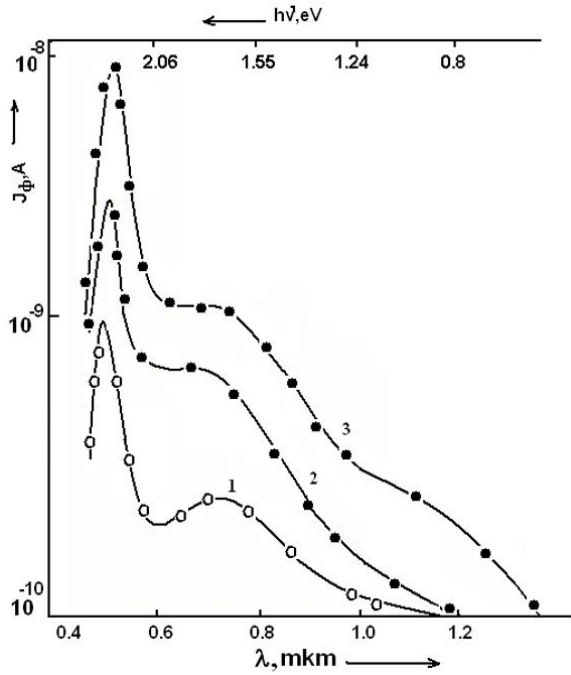
1,4 mkm oblastında bütün tərkiblər üçün maksimumu 0,8 mkm olan aşqar fotokeçiricilik mövcuddur. 300 K-də x=0,003 tərkib üçün məxsusi fotokeçiriciliyi aşkar etmək mümkün olmadı.

Bərk məhlulda nadir torpaq elementinin faizlərinin artması, zonalar arası FK-lə müqayisədə spektrin aşqar oblastında fotoaktiv udulmanı gücləndirir. TlGaS₂-də nadir torpaq elementi yeni səviyyələr yaratmır.

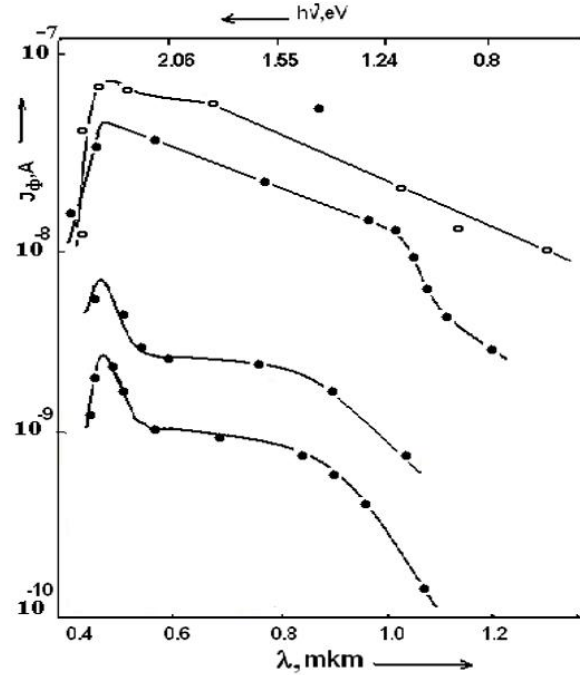


Şəkil 1. (TlGaS₂)_{1-x}(Nd₂S₃)_x monokristallarının 300K-də FK-in spektral paylanması. 1) x=0; 2) x=0,001; 3) x=0,002; 4) x=0,003.

Öyrənilən tərkiblər üçün aşqar FK nisbətən böyük gərginliklərdə (100V-dan böyük) meydana çıxır və spektrin geniş bir oblastını 0,5-1,2 mkm əhatə edir. (TlGaS₂)_{1-x}(Nd₂S₃)_x bərk məhlulunun ilkin komponentlərinin qadağan zonasının eni demək olar ki, eynidir. TlGaS₂ üçün E_g=2,67 eV, Nd₂S₃ üçün E_g=2,7 eV [509-510]. Məhz buna görə də, aşqar FK-də maksimumların yer dəyişməsi müşahidə olunmur.



Şəkil 2. $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_x$ $x=0,001$ tərkibli mono-kristalın 300K-də və gərginliyin 1) 40V; 2) 80V; 3) 135V qiymətlərində fotokeçiriciliyin spektral paylanması.



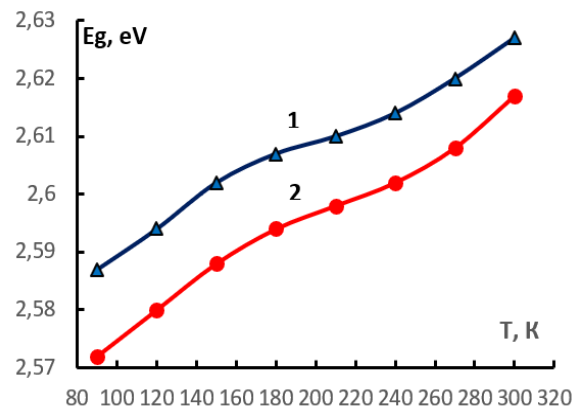
Şəkil 3. $\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_x$ $x=0,002$ tərkibli monokris-talın 300K-də gərginliyin 1) 16 V; 2) 31 V; 3) 50 V; 4) 100 V qiymətlərində fotokeçirici liyin spektral paylanması.

$(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_x$ bərk məhlullarının fəthəs-saslığı verilmiş gərginliyin qiymətindən çox kəskin asılıdır. Gərginliyin artması $x=0,001$, $x=0,002$ tərkib-ləri üçün məxsusi və aşqar oblastda FK-in yüksəlmə-sinə səbəb olur (şəkil 2 və 3). Məhz buna görə də, aşqar fəthəs-saslıq məxsusi oblastın qiymətinə nəzərən daha kəskin artır. 100 V gərginlikdə $x=0,002$ tərkib üçün aş-qar oblastdakı fəthəs-saslıq iki tərtib yüksələrək məx-susi oblastdakı qiymətinə bərabər olur. TlGaS_2 krista-lından fərqli olaraq elektrik sahəsinin artması ilə kris-talın aşqar keçiriciliyinin qırmızı sərhədi $x \neq 0$ uzun dalğalı oblasta tərəf sürüşür.

Belə qənaətə gəlmək olar ki, nadir torpaq element-li kristallarda elektrik sahəsinin artması, aşqar səviy-yənin aktivliyini artırır. Görünür ki, TlGaS_2 kristalında nadir torpaq elementinə aid olan aşqar mərkəzlərinin potensial baryeri böyük qiymətə malikdir. Bu da qadağan zonanın eninin artması ilə əlaqələndirilir.

Temperaturun 90-300 K diapazonunda TlGaS_2 və $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ monokristallarının optik udulma sərhədi tədqiq edilmişdir. Nümunələr mono-kristal külçədən nazik lövhələr şəklində 20-90 mkm qal-nlığında kəsilmişdir. Işıq C kristalloqrafik oxla paralel yönəldilmişdir. Optik buraxma spektrlərinin tədqiqi, MDR-23 monoxromatoru və azot kriostatı olan qurğun-un köməyi ilə aparılmışdır. Qurğunun ayırd etmə qabi-liyyəti 2 Å-dən az deyildir.

$1-10^5 \text{ sm}^{-1}$ intervalında optik udulma əmsalının α hesablanması üçün işıq selinin intensivliyinin qiymə-tindən istifadə edilmişdir, belə ki, bütün intervalı əhatə etmək üçün onu üç hissəyə bölərək üç cüt müxtəlif qa-lınlıqlı nümunələrdən keçən işıq seli nəzərə alınmışdır. Hər bir sahə üçün α , $\alpha = 1/(d_2 - d_1) \times \ln(I_1/I_2)$ düsturu ilə hesablanmışdır. Burada d_1 və d_2 nümunələrin qalınlığı I_1 və I_2 onlardan keçən işığın intensivliyidir.



Şəkil 4. TlGaS_2 (1) və $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ (2) kristallarının qadağan zonasının temperatur asılılığı.

Şəkil 4-də TlGaS_2 və $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ monokristallarının qadağan zonasının temperaturdan asılılığı verilmişdir. Tədqiq olunan kristalların qadağan zonasının eni E_g $(\alpha h\nu)^2$ -nin düşən fotonun enerjisindən $(h\nu)$ asılılıq əyrisinin düzxətli hissəsinin ekstrapolyasi-yası nəticəsində absis oxu ilə kəsişmə nöqtəsinə görə müəyyən edilmişdir. Buraxma spektrinin analizi 90 - 300 K temperatur intervalında TlGaS_2 və $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ kristallarının qadağan zona-sının eninin temperatur asılılığını izləməyə imkan verir. Tədqiqatlar göstərdi ki, TlGaS_2 monokristalının udul-ma sərhədinin strukturundan fərqli olaraq $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ kristalında aşağı temperatur-larda düz keçid yaxınlığında eksiton piki müşahidə olunmur. Lakin, udulma sərhədi temperaturdan asılı olaraq, temperatur azaldıqca uzun dalğalı oblasta doğru yerini dəyişir və temperatur əmsalı müsbət işarəsini saxlayır, yəni $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ birləşməsində

temperaturdan asılı olaraq qadağan zonasının eni artır. Qeyd etmək lazımdır ki, TlGaS_2 monokristalına nisbətən $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ –də uzun dalğalı oblasta doğru yerinin ortalama dəyişməsi 13 meV təşkil edir.

Otaq temperaturunda $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ monokristalının qadağan zonasının eni $E_g=2,617$ eV təşkil edir.

Temperaturun 90–300K intervalında $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ üçün qadağan zonanın eninin orta temperatur əmsalı $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ hesablanmışdır. Bu əmsal TlGaS_2 -də olduğu kimi [6] müsbət işarəli olub və $\frac{\partial E_g}{\partial T} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ -dir. TlGaS_2 üçün isə orta temperatur əmsalı $\frac{\partial E_g}{\partial T} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ –dir.

- [1] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Под ред. Жузе. Изд-во Л., «Наука», 304 с., 1973.
- [2] Н.З.Гасанов, Э.М.Керимова. Исследование влияния внедрения редкоземельных элементов на физические свойства слоистых полупроводников $\text{TlGaS}_2(\text{Se}_2)$. Fizika, 2008, cild XIV, №3. s. 99-100.
- [3] Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов. Кристаллофизика сложных полупроводников на основе соединений типа $\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, включающих редкоземельные элементы и переходные металлы. АМЕА Хəбərlər, Fizika və Astronomiya seriyası. 2017, №2, С.12-26.
- [4] С.Н. Мустафаева, Ю.Г. Асадов, Э.М. Керимова, М.М. Асадов. Синтез, рентгенофазовый анализ и физические свойства твердых растворов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$. Изв. НАН Азербайджана. Сер. Физика и астрономия. 2014, т. 34, №2, с.47–53.
- [5] Э.М. Керимова. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку, «Елм», 712с., 2012.
- [6] С.Г.Абдуллаева, Н.А. Абдуллаев, Г.Л. Беленький, Н.Т. Мамедов, Р.А. Сулейманов. ФТП, 1983, т.17, в.11, с.2068–2070.

P.H. Ismailova, A.I. Hasanov, S.S. Abdinbekov, A.A. Hajiyeva, X.Sh. Velibekov

OPTICAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0,007$) SINGLE CRYSTALS

The effect of doping with the rare-earth element neodymium of the ternary semiconductor compound TlGaS_2 on its photoelectric and optical properties has been studied. It has been established that an increase in the percentage of neodymium in the compound $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0,003$) causes an increase in photoactive absorption in the impurity part of the spectrum, covering a wide range from 0.5 to 1.2 μm . In strong electric fields, the photosensitivity of the composition $x = 0.002$ in the impurity region becomes almost comparable to its value in the intrinsic region, while increasing by two orders of magnitude. The study of the optical absorption edge in the temperature range of 90–300 K made it possible to determine the band gap E_g of the $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$ compound, which, in the studied temperature range, turned out to be, on average, 13 meV smaller than in TlGaS_2 . Doping with neodymium retains a positive gradient in the temperature dependence of E_g .

П.Г. Исмаилова, А.И. Гасанов, С.С. Абдинбеков, А.А. Гаджиева, Х.Ш. Велибеков

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0,007$)

Исследовано влияние легирования редкоземельным элементом неодимом тройного полупроводникового соединения TlGaS_2 на его фотоэлектрические и оптические свойства. Установлено, что рост процентного содержания неодима в соединении $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0,003$) вызывает усиление фотоактивного поглощения в примесной части спектра, охватывающей широкую область от 0,5 до 1,2 мкм. В сильных электрических полях фоточувствительность состава $x=0,002$ в примесной области становится почти сравнимой с ее значением в собственной области, увеличиваясь при этом на два порядка. Исследование края оптического поглощения в интервале температур 90–300 К позволило определить ширину запрещенной зоны E_g соединения $(\text{TlGaS}_2)_{0,997}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_{0,003}$, которая оказалась в изученном температурном интервале в среднем на 13 мэВ меньше, чем в TlGaS_2 . Легирование неодимом сохраняет положительный градиент температурной зависимости E_g .

ФЛУКТУАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ В СИСТЕМЕ С ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Э.Р. ГАСАНОВ¹, С.А. ГУСЕЙНОВА², С.С. АХАДОВА², В.М. ГАДЖИЕВА²¹Бакинский Государственный Университет, AZ-1143, Баку, ул. 3.Халилова, 23, Азербайджан²Институт Физики НАН Азербайджана AZ-1143, Баку, пр.Г.Джавида, 131Email: vefa86haciyeva@gmail.comsabina_quseynova1977@hotmail.com

Показано, что электронная температура для устойчивости системы должна иметь определенные значения. Вычислена, мощность определения связи с электронной температурой. Получены аналитические формулы для потока энергии электронов.

Ключевые слова: электронная температура, вариация мощности, плотность энергии, электроны, коэффициент диффузии, флуктуационная устойчивость.

Ограничимся здесь только случаем дрейфовой нелинейности и периодических граничных условий $\delta E(0, t) = \delta E(L, t) = 0$. По-прежнему рассматриваем только одномерную задачу в невырожденном полупроводнике, характеризуя электроны скалярной эффективной массой m и временем релаксации импульса $\tau(W)$; оно зависит от энергии W .

Исходная система уравнений включает здесь формулу для тока $j = en\mu(T) \left\{ E - \frac{T}{en} \nabla n - \alpha(T) \nabla T \right\}$, уравнение непрерывности $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } j = 0$, уравнение Пауссона и наконец, уравнение баланса энергии $\frac{\partial}{\partial t} \{ n(\bar{W} + W_d) \} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \{ nu_\alpha(\bar{W} + W_d) + nQ_\alpha + nQ_{d\alpha}(u) \} - n(F, u) = J[W]$. Варьируя последнее, получением (при $F=eE$)

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_0 \delta \bar{W} + \bar{W}_0 \delta n) + \frac{\partial \delta q}{\partial x} + P_0 \delta n + n_0 \delta P = E_0 \delta j + j_0 \delta E \quad (1)$$

здесь $P_0 = P(T_0)$.

По определению электронной температуры

$$\bar{W}_0 = \frac{3}{2} T_0, \quad \delta \bar{W} = \frac{3}{2} \delta T. \quad (2)$$

Вариацию мощности δP представим в виде

$$\delta P = \frac{\partial P_0}{\partial T_0} \delta T = \frac{3}{2} \frac{\delta T}{\tau_{en}}, \quad (3)$$

где

$$\tau_{en} = \frac{3}{2} \left(\frac{\partial P_0}{\partial T_0} \right)^{-1} \quad (4)$$

есть время релаксации электронов по энергии.

Флуктуация плотности тока δj дается формулой для флуктуации потока энергии δq имеем в соответствии с $q = \frac{\theta}{e} j - \chi(T) \nabla T$,

$$\delta q = \frac{1}{e} \theta_0 \delta j - \chi_0 \frac{\partial \delta T}{\partial x} + \frac{j_0}{e} \left(\frac{\partial \theta_0}{\partial T_0} \right) \delta T. \quad (5)$$

Решение системы (1), (5),

$$\delta j = e \mu_0 E_0 \delta n + \sigma \delta E - e \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 \delta n + n_0 \frac{dD}{dE} \delta E \right),$$

$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } j = 0$, и $\text{div } E = \frac{4\pi}{\varepsilon} (\rho - \rho_0)$ будем искать в виде гармоник $\delta \rho = \rho_k e^{ikx - i\omega t}$, $\delta E = E_k e^{ikx - i\omega t}$.

Точное выражение для частоты как функции волнового числа k оказывается чрезвычайно гро-

моздким (его можно найти в работе [1]). Заметим лишь, что критерий флуктуационной неустойчивости, в данном случае, сводится к уже известному нам неравенству

$$\text{Re } \sigma(\omega, k) < 0, \quad (6)$$

Где $\sigma(\omega, k)$ есть комплексная продольная дифференциальная проводимость системы.

Формулы заметно упрощаются в частном случае, когда

$$k\mu_0 E_0 \tau'_{\text{эн}} \ll 1, \quad \tau'_{\text{эн}} / \tau_M \ll 1, \quad (7)$$

$$(\tau'_{\text{эн}})^{-1} = \tau_{\text{эн}}^{-1} + \frac{2}{3} \chi_0 k^2, \quad (8)$$

а $\tau_M = \varepsilon / 4\pi e n_0 \mu_0$ - максвелловское время релаксации. Смысл неравенство (7) очевиден: первое из них означает, что мы ограничиваемся достаточно

длинными флуктуационными волнами, второе – что релаксация энергии происходит гораздо быстрее, нежели рассасывание объемного заряда в условиях равновесия. Такие условия действительно могут осуществляться в некоторых экспериментально интересных системах.

В условиях (7) вещественная часть частоты дается уже известным нам выражением

$$\text{Re } \omega = k\mu_0 E_0, \quad (9)$$

а критерий флуктуационной неустойчивости принимает вид (в пренебрежении членами порядка k^4)

$$\tau_M^{-1} \left(1 + eE_0^2 \frac{d\mu_0 / dT_0}{dP_0 / dT_0} \right) + k^2 D_0 + k^2 \frac{\chi_0}{n_0} \tau_M^{-1} \left(\frac{dP_0}{dT_0} \right)^{-1} + k^2 D_0 \left(\frac{\theta_0}{T_0} - \frac{3}{2} \right) eE_0^2 \frac{d\mu_0 / dT_0}{dP_0 / dT_0} < 0. \quad (10)$$

Здесь $D_0 = \mu_0 T_0 / e$ есть коэффициент диффузии.

Первое слагаемое в левой части (10), очевидно, пропорционально дифференциальной проводимости пространственно однородного образца σ , второе слагаемое описывает уже известную нам релаксацию флуктуации за счет диффузии, а третье – релаксацию за счет электронной теплопроводности.

Четвертое слагаемое связано с переносом энергии сгустками объемного заряда. Формально его можно объединить со вторым слагаемым, введя эффективный коэффициент диффузии

$$D_0^* = D_0 \left\{ 1 + \left(\frac{\theta_0}{T_0} - \frac{3}{2} \right) eE_0^2 \frac{d\mu_0}{dP_0} \right\} \quad (11)$$

При этом, однако, следует помнить, что величина D_0^* не обязана быть положительной (второе слагаемое в фигурных скобках при $\sigma < 0$ и $\theta_0 / T_0 > 3/2$ заведомо отрицательно). Суть дела здесь в том, что средняя энергия, переносимая одним электроном, зависит от механизма рассеяния (в противном случае мы имели бы $\theta_0 / T_0 = 3/2$ и коэффициент D^* совпадал бы с). По этой причине энергия может либо втекать в область, охваченную флуктуацией температуры, либо вытекать из нее. При $\sigma < 0$ это будет способствовать либо нарастанию, либо рассасыванию флуктуации.

В условиях, когда ситуация, описываемая формулой (10), в сущности, не отличается от рассмотренной работе достаточно коротких образцах пространственно однородное распределение поля, электронной температуры и плотности заряда флуктуационно устойчиво даже при $\sigma < 0$. с другой стороны, при $D^* < 0$ флуктуационная устойчивость может быть обеспечена (в рассматриваемом

случае) только за счет электронной теплопроводности, причем последняя должна быть достаточно велика. Связанные с этим возможности, однако, до сих пор детально не исследованы.

До сих пор мы ограничивались рассмотрением одномерной модели. Такой подход позволяет выявить основные черты доменной электрической неустойчивости. Однако для некоторых специальных систем, весьма перспективных в техническом отношении, этот подход оказывается недостаточным и возникает вопрос о том или ином обобщении рассматриваемой модели.

РЕЗУЛЬТАТ

Итак, было сказано, что образец макроскопически однороден, учет эффектов, связанных с конечностью его поперечных размеров, для тонких образцов может быть проведен феноменологически в рамках одномерной модели. Особенность развития неустойчивости в тонких образцах связана с тем, что электрическое поле частично «выходит» из образца и условия распространения электрических возмущений в образце изменяются [2,3]. Эффект особенно ярко выражен, когда диэлектрическая проницаемость окружающей среды велика: условие флуктуационной неустойчивости при этом может заметно измениться [4].

В работе было экспериментально обнаружено, что покрытие поверхности образца GaAs диэлектрическим с большой диэлектрической проницаемостью (BaTiO₃) приводит к подавлению колебаний, связанных с движением доменов дрейфового происхождения, даже если выполнено условие $n_0 L > 4 \cdot 10^{10} |\gamma|^{-1} \text{ см}^{-2}$. Наблюдалось также изменение времени образования доменов в тонких образцах GaAs [19].

[1] E.R. Hasanov, N.M. Tabatabaei, S.A. Huseynova, V.M. Hajiyeva, E.O. Mansurova. International Journal on "Technical and Physical Problems of Engineering" (IJTPE)

- [2] *E.R. Hasanov, Sh.G. Khalilova, Z.A. Tagiyeva, V.M. Hacıyeva, S.S. Ahadova*. International Journal on “Technical and Physical Problems of Engineering” Iss.46, Vol.13 Num.1 pp. 57-61 March 2021.
- [3] *E.R. Hasanov, G.M. Mammadova, E.O. Mansurova*. International Journal on “Technical and Physical Problems of Engineering” (IJTPE) Published by International Organization of IOTPE, Iss.50, Vol.14., Num.1, pp.233-237, March 2022.
- [4] *E.R. Hasanov, R.K. Mustafayeva, S.G. Khalilova*. International Journal on “Technical and Physical Problems of Engineering” (IJTPE) Published by International Organization of IOTPE, Iss.50, Vol.14, N.1, pp.228-232, March 2022.

E.R. Həsənov, S.A. Hüseynova, S.S. Əhədova, V.M. Hacıyeva

ELEKTRON TEMPERATURLU SİSTEMİNDƏ FLUKTUASIYA DAYANIQLIĞI

Göstərilmişdir ki, sistemin dayanıqlığı üçün elektron temperaturu müəyyən qiymətdə olmalıdır. Hesablanmış gücün elektron temperaturla əlaqəsi müəyyən edilmişdir. Elektron enerji axını üçün analitik düsturlar alınmışdır.

E.R. Hasanov, S.A. Huseynova, S.S. Ahadova, V.M. Hacıyeva

FLUCTUATION STABILITY IN THE ELECTRON TEMPERATURE SYSTEM

It is shown that the electron temperature must have a certain value for the stability of the system. Calculated, the power of determining the connection with the electron temperature. Analytical formulas for the electron energy flux are obtained.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ХЛОРБЕНЗОЛА В ДИАПАЗОНЕ МИКРОВОЛН

С.Т. АЗИЗОВ, А.С. ГАСАНОВА

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана

Азербайджан, г. Баку, AZ 1143, пр. Джавида 33

e – mail: samir_azizov@mail.ru

В работе представлена методика модификации короткозамкнутой линии для исследования температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* в диапазоне микроволн.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, диэлектрическая релаксация, диэлектрические свойства хлорбензола.

PACS: 61.20. – p; 77.22. – d; 77.22.Gm;

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение диэлектрической проницаемости полярных жидкостей и связанного с ней сильного поглощения электромагнитной энергии способствует выяснению процесса диэлектрической поляризации. Тем самым, возможно получить ценные сведения о природе межмолекулярных сил.

Область аномальной дисперсии определяется временем релаксации τ . Время релаксации определяется выражением:

$$\omega_m \tau = 1 \quad (1)$$

Для большинства полярных жидкостей область аномальной дисперсии лежит в диапазоне микроволн. Как следует из соотношения (1) дисперсионную кривую можно изучить, меняя время релаксации τ при постоянной частоте ω . Согласно работе [1] время релаксации τ выражается следующим образом:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (2)$$

где η – коэффициент внутреннего трения, a – радиус молекулы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Анализ формулы (2) показывает, что наиболее характерной величиной, определяющей изменение времени релаксации τ , является температура T . Следовательно, дисперсионные явления можно изучить, снимая температурную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* на фиксированной частоте.

Температурная зависимость диэлектрических коэффициентов полярных жидкостей изучалось в работе [2,3]. Однако в этих работах температурный интервал не охватывает весьма интересную область – область точки затвердевания.

2. ТЕОРИЯ МЕТОДА

В методе короткозамкнутой линии [4] используется связь между входным импедансом Z_0 и комплексной постоянной распространения γ линии, заполненной диэлектриком. Поскольку γ , в свою оче-

редь связана с комплексной диэлектрической проницаемостью ϵ^* , то измерив Z_0 , можно найти величину ϵ^* .

Величина γ связана с входным импедансом Z_0 следующим образом:

$$\frac{\gamma d}{Z_0} = -i \frac{\lambda_1}{2\pi d} \cdot \frac{Z_0}{Z_1} \quad (5)$$

где d – толщина диэлектрика, Z_1 – волновое сопротивление воздушной части линии.

Входной импеданс Z_0 выражается через экспериментально определяемые коэффициентом бегучести $q = E_{min}/E_{max}$ (E – напряженность электрического поля) и смещение узла y_1 стоячей волны, обусловленное введением в линию диэлектрика перед коротким замыканием:

$$Z_0 = Z_1 \frac{q - i \operatorname{tg} \beta_0 y_1}{1 - i q \operatorname{tg} \beta_0 y_1} \quad (6)$$

где $\beta_0 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$

Следует отметить, что в случае малых и средних потерь ($\operatorname{tg} \delta < 0,1$), точные результаты достигаются при толщинах кратных нечетному числу четвертей длины волны в образце.

При больших потерях ($\operatorname{tg} \delta > 0,1$) толщину образца приходится брать настолько малой, что она сама становится источником заметных погрешностей.

Другим недостатком является крайняя чувствительность детекторной части аппаратуры к температурным колебаниям, что серьезно затрудняет проведение температурных измерений. Оба эти недостатка удастся устранить в новой модификации метода [5].

Суть этой модификации состоит в том, что производится трансформация входного импеданса заполненной диэлектриком короткозамкнутой линии в измерительную линию таким образом, что создаются оптимальные условия для измерений. Измеряя трансформированный импеданс, по известному коэффициенту трансформации, находится искомый входной импеданс линии, заполненной диэлектриком.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена блок – схема установки. Из сети напряжение поступает через феррорезонансный стабилизатор (1) на блок питания (2) генератора дециметровых волн (3), собранного на металлокерамическом триоде ГС-9Б по схеме с общей сеткой.

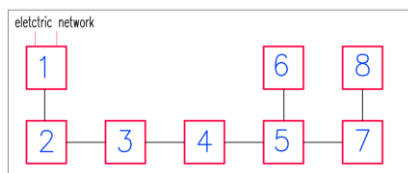


Рис. 1. Блок-схема установки.

Входной импеданс короткозамкнутой – секции (8), заполняемой исследуемой жидкостью, преобразуется с помощью регулируемого трансформатора (7) в коаксиальную измерительную линию (5) с волновым сопротивлением 70 Ом. Индикатором служит кремниевый детектор, на выходе которого включен прибор (6) на 100 мкА (6). Характеристика детектора – квадратичная.

Короткозамкнутая секция (8) является отрезком 70 – омной коаксиальной линии длиной 12 см. Ее нижняя часть закрыта тефлоновой пробкой. Секция окружена металлической рубашкой, по которой пропускаются пары жидкого воздуха. Высота столба жидкости устанавливается с помощью короткозамыкающего поршня, положение плоскости короткого замыкания которого определяется с точностью 0,05 мм.

Для испытания установки был проведен ряд контрольных измерений. В табл. 1 приведены результаты измерения при различной высоте d столба жидкости на примере хлорбензола на волне 11,5 см при 20°C. Разброс результатов различных измерений от среднего для ϵ' составляет меньше 1%, а для ϵ'' меньше 4%.

Сравнение с литературными данными показывает удовлетворительное согласие.

Таблица 1

d	ϵ'	ϵ''
1,28	5,58	0,63
1,50	5,60	0,62
3,00	5,59	0,66
3,42	5,58	0,64
3,76	5,57	0,64

На описанной установке была изучена температурная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости хлорбензола на волне 11,50 см в интервале от +20°C до –90°C. Результаты даны в таблице 2 и на рис. 3 и 4.

В точке затвердевания (–45°C) происходит резкое уменьшение диэлектрических коэффициентов [6,7], указывающее на наличие скачка времени релаксации τ . Следовательно, при температуре затвердевания жидкости происходит упорядочение молекул. Тем самым резко ограничивается их вращательная подвижность.

Таблица 2

$t^{\circ}\text{C}$	Хлорбензол	
	ϵ'	ϵ''
20	5,58	0,64
15	5,60	0,68
10	5,68	0,73
5	5,74	0,78
0	5,80	0,85
– 5	5,82	0,92
– 10	5,83	1,0
– 15	5,88	1,07
– 20	5,84	1,14
– 30	5,74	1,27
– 40	5,54	1,41
– 42	5,50	1,47
– 45	5,43	1,53
– 46	3,05	1,13
– 47	2,93	0,78
– 48	2,85	0,45
– 50	2,83	0,31
– 51	2,82	0,21
– 53	2,81	0,18
– 55	2,80	0,14
– 60	2,78	0,11
– 68	2,79	0,07
– 77	2,80	0,05
– 89	2,80	0,04

По измеренным значениям ϵ' и ϵ'' можно определить величину времени диэлектрической релаксации. Найденные значения времени релаксации для различных температур приведены в табл.3.

Таблица 3

Хлорбензол	
$t^{\circ}\text{C}$	$\tau \times 10^{10}\text{сек}$
20	0,13
10	0,15
0	0,17
–10	0,19
–20	0,22
–30	0,25
–40	0,30
–45	0,34
–46	2,39
–47	3,47
–48	6,04
–50	8,89
–51	13,2
–53	15,6
–55	20,2
–60	26,3
–68	42,9

Из таблицы 3 видно, что время релаксации, при переходе через точку плавления, резко возрастает (почти на один порядок). Температурный ход τ показывает, что ниже температуры затвердевания нельзя межмолекулярное взаимодействие характеризовать одним определенным значением энергии

активации молекул, ибо зависимость τ от T выражается более сложным законом, чем $e^{U/kT}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описана модификация метода короткозамкнутой линии, предназначенная для измерения температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости полярных жидкостей в диапазоне микроволн.

Метод основан на трансформации входного

сопротивления короткозамкнутой линии, заполненной исследуемой жидкостью. Приведены данные температурной зависимости ε^* хлорбензола в интервале $+20^\circ\text{C} \div -90^\circ\text{C}$ на волне 11,5 см.

При переходе через точку затвердевания исследуемой жидкости обнаружен скачок ε^* . Определены значения времени релаксации во всем температурном интервале и величины энергии активации для молекул жидкого хлорбензола.

-
- | | |
|--|--|
| [1] П. Дебай. Полярные молекулы, М., 1931. | [5] С. Рамо, Дж. Рамо. Поля и волны в современной радиотехнике. М., 1948 |
| [2] И.И. Адаменко, Н.А. Адаменко, Л.А. Булавин, В.Е. Погорелов. Журн. физ. химии. 1996, т. 70, №1, с. 97-98. | [6] S.T.Azizov, O.A.Aliev, R.G.Abaszade. International Journal of Latest Research in Science and Technology, 2016, 5, 58-62. |
| [3] Ю.А. Фадеев. Вестник КузГТУ, 1998, № 3, с. 24-30. | [7] M.M.Palaiologou, G.K.Arianas, N.G.Tsierkezos. J. Solut. Chem., 2006, V. 35, P. 1551-1565. |
| [4] Я.Ю. Ахадов. Диэлектрические параметры чистых жидкостей, Москва, 1999, 854. | |

S.T. Əzizov, A.S. Həsənova

MİKRODALĞALI DİAPAZONDA XLORBENZOLUN KOMPLEKS DİELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİNİN TƏDQIQI

Məqələdə mikrodalğalı diapazonda kompleks keçiriciliyin ε^* temperaturdan asılılığını öyrənmək üçün qısa qapanmış koaksial xətt üsulunun yeni modifikasiyasına əsasən yığılmış qurğuda aparılmışdır.

S.T. Azizov, A.S. Gasanova

STUDY OF COMPLEX PERMITTIVITY CHLOROBENZENE IN THE RANGE OF MICROWAVES

The paper presents a technique for modifying a short-circuited line to study the temperature dependence of the complex permittivity ε^* in the microwave range.

MANQAN FERRİT NANOHISSƏCİKLƏRİNİN STRUKTUR VƏ
TERMOFİZİKİ XÜSUSİYYƏTLƏRİA.F. QOÇUYEVA^{1,2}, F.F. YƏHYAYEV¹¹Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika İnstitutu, AZ 1143, Bakı, H.Cavid prospekti, 131²Azərbaycan Milli Aviasiya Akademiyası, AZ 1045, Bakı, Mərdəkan pr., 30aynuragochuyeva@gmail.com

Təqdim olunan tədqiqat işində yüksək təmizlik dərəcəsinə malik (nanopowder with true density 4.96 g/cm³, particle size 60 nm and a purity of 98.5 %, SkySpring Nanomaterials, USA) nümunənin quruluş strukturu və geniş temperatur intervalında termofiziki xassələri tədqiq olunmuşdur. XRD difraksiyası nəticələrindən MnFe₂O₄ ferrit nano hissəciklərinin kristal fazasının tam alındığını və qəfəs parametrlərinin qiymətləri təyin olunmuşdur. DSC analiz nəticələrindən görüldüyü kimi 300°C temperatur intervalına qədər baş verən effektlər ferrit nümunələrində baş verən faza keçidlərinin təbiətini və enerji miqdarını aydın əks etdirməkdədir.

Açar sözlər: Manqan ferrit, nano hissəciklər, X-ray difraksiya spektri, DSC analizi

PACS: 61.05.cp, 75.50.Gg, 75.75.Fk

GİRİŞ

Son zamanlar maqnit əsaslı ferrit nanohissəciklər üzərində yerinə yetirilən çoxlu sayda elmi tədqiqatlar-dan alınan nəticələrə əsaslanaraq, həmin materiallarda orta dərəcədə maqnitləşmə, tək domen effekti, superpara-maqnetizm, spin filtrləmə kimi unikal maqnit xüsusiyyətləri göstərilməkdədir [1-3]. Spinel quruluşlu MnFe₂O₄ nanostrukturlu oksidlərdə mövcud maqnit keçidləri sənaye və tibbi biologiyada geniş tətbiqini tapmışdır. MnFe₂O₄-də Mn²⁺ ionlarının təqribən 80% tetrahedral sahədə, 20% səkkiz oktahedral sahədə oldu-ğu üçün qismən tərs spineldir [4]. MnFe₂O₄ nanohissəcikləri və nazik təbəqələri yüksək anizotropiya sabitinə, ölçüdə asılı olaraq ifrat maqnitləşməyə, yüksək spin şüşə halı, ifratparamaqnetizm və yüksək Kuri temperaturu kimi müxtəlif xüsusiyyətlərə malikdir. Maqnit sahəsi sensorları biotibbi aşkarlama, aviasiya sənayesi, kosmos, geofiziki tədqiqatlar və bir çox elmi və sənaye tətbiqlərində geniş istifadə edilmişdir [5, 6]. Ənənəvi üsullar çox vaxt maqnit sahələrini hiss etmək üçün Hall effektindən, maqnit-tranzistordan, maqnitodioddan, maqnit-rezistorlardan (amorf və nəhəng maqnit-rezistorlar) və ya digər yarımkeçirici effektlərdən istifadə edir [7, 8]. Buna baxmayaraq, bu cihazlar onların miniatürləşdirilməsi, enerji istehlakı, dəyəri, dayanıqlığının olmaması, azaldılmış multipleksləşdirmə qabiliyyəti və uzaqdan izləmə ilə bağlı bəzi çatışmazlıqları təqdim edir. Digər müvafiq çatışmayan tərəflər isə ölçmələrin səs-küyünə səbəb olan bir neçə ətraf mühitin maqnit sahəsi mənbələrinə xas olan həssaslığıdır. Bundan əlavə, metal sxemlər və siqnal ötürücü kabellər də elektromaqnit müdaxiləsinə həssasdır [9-10]. Sensor texnologiyalarını optik fiber sensorlar ilə müqayisə edərkən, sonuncular son illərdə xüsusi diqqət çəkmişdir, çünki onlar öz elektron analogları ilə müqayisədə bir sıra üstün cəhətlərə malikdirlər. Digər xüsusiyyətlər arasında onu da qeyd etmək olar ki, elektromaqnit müdaxiləsinə qarşı toxunulmazlıq, kiçik ölçülü, uzaqdan zondlama imkanları və təhlükəli mühitlərdə müqavimət bu texnologiyayı qaz boru kəmərləri və ya elektrikə həssas mühitlər kimi ağır şəraitdə istifadə etmək üçün

uyğun edir. Hal-hazırda, Faradey effekti [11] və maqnitostriktiv materiallar [12, 13] daxil olmaqla, müxtəlif hissetmə üsullarına əsaslanan maqnit sahəsinin monitorinqi üçün bir neçə optik lifli sensorlar haqqında məlumat verilmişdir. Buna baxmayaraq, müəyyən hallarda bu tip materialın optik fiberlə inteqrasiya prosesi asan deyil. Alternativ olaraq, maqnit sahəsinin aşkarlanması üçün həssas element kimi geniş şəkildə tətbiq olunan maqnit mayesi (MF) var. Çox yönlü maqnit-optik xüsusiyyətlərinə görə bu cəlbədic material modulyatorlar [14], optik dəyişdiricilər [15], interfeyslər [16], sahə sensorları [17, 18] kimi fərqli MF əsaslı optik cihazlarda və həmçinin maqnit kimi istifadə edilmişdir. Təqdim olunan işdə ferrit nanohissəcikli birləşmənin quruluş analizi və termofiziki xassələri analitik metodlarla tədqiq edilmişdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Tədqiqat işində “nanopowder with true density 4.96 g/cm³, particle size 60 nm and a purity of 98.5 %” (SkySpring Nanomaterials, USA) nümunəsindən istifadə olunmuşdur. İstilik selinin fiziki xarakteristikaları DSC 204 F1 Phoenix (Differential Scanning Calorimeter, Almaniya) vasitəsilə ölçülmüşdür. Manqan ferrit nümunəsinin DSC spektri -100÷550°C temperatur intervalında çəkilmişdir.

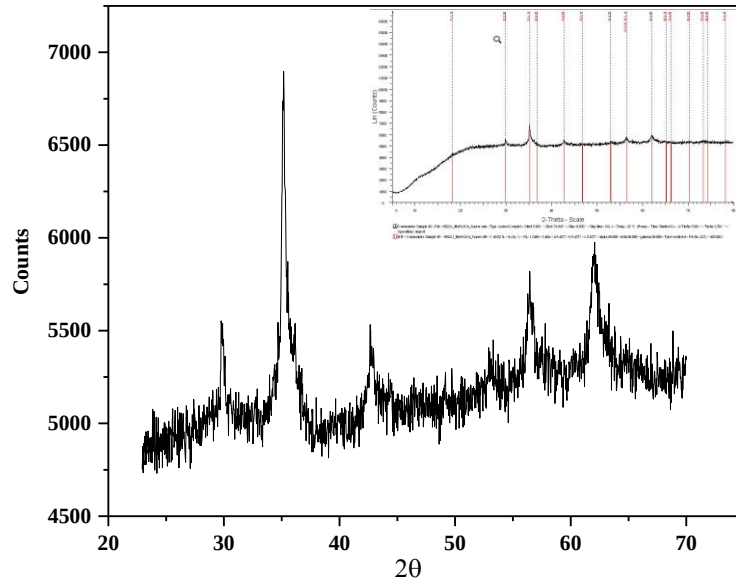
EKSPERİMENTAL HİSSƏNİN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də MnFe₂O₄ nümunəsinin X-ray difraksiya spektri verilmişdir. Difraksiya spektrindən ferrit fazasının olduğu aydın şəkildə müşahidə olunmaqdadır. Təyin olunmuş “d” qiymətlərindən aydın görünür ki, difraksiya piklərində MnFe₂O₄ -ün tək kristallı “cubic” fazası, Fd-3m space qrupa malikdir. İntensiv piklər ferrit fazasının təsdiqi və nanohissəcikli nümunələrin tədqiq olunduğunu göstərir. Qəfəs parametrlərinin qiyməti üçün 0,84577 nm olduğu müəyyən olunmuşdur. Həmçinin “d” qiyməti və qəfəs parametri üçün alınmış qiymətlər ədəbiyyat nəticələri ilə uyğunluq təşkil etməkdədir. Kristallik ölçüsünün təyin olunması

üçün Şarrer formulundan istifadə olunmuş, bunun üçün (311) pikinə uyğun gələn intensiv pikin yarım enindən, dalğa uzunluğundan istifadə olunmuşdur.

$$D = 0,89 \lambda / \beta \cos \theta$$

D – kristalın ölçüsü, λ – X-ray dalğasının dalğa uzunluğu, β – pikin yarım enini və θ – Biagg bucağını göstərir. (311) pikinin parametrlərindən istifadə edərək kristal ölçüsünün 13.3 nm olduğu müəyyən olunmuşdur.

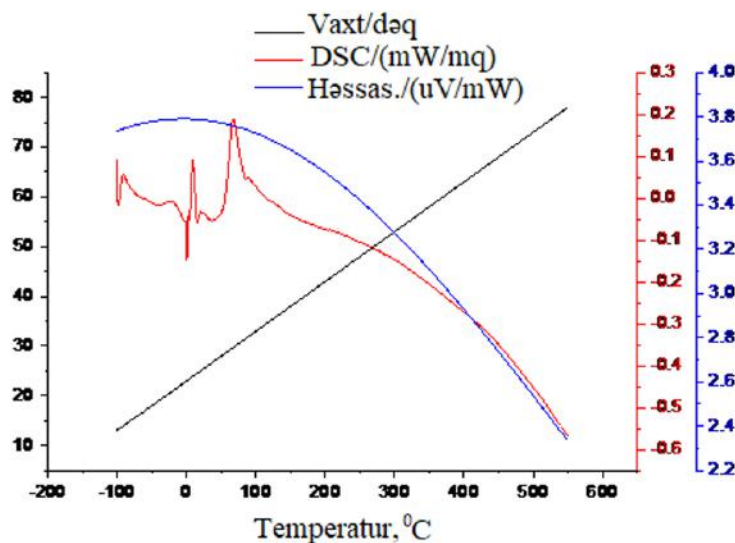


Şəkil 1. MnFe₂O₄ nümunəsinin otaq temperaturunda X-ray difraksiya spektri

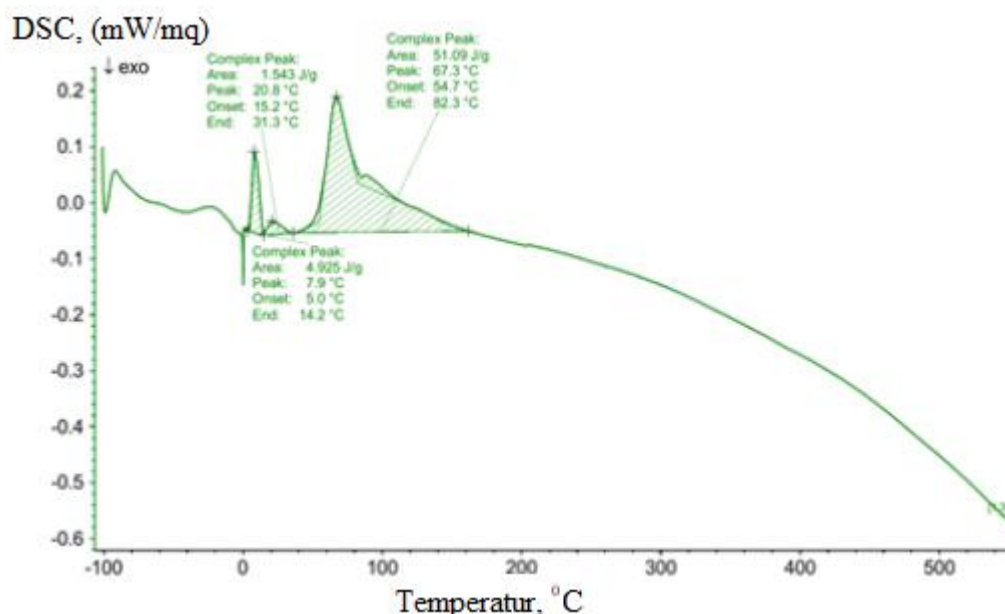
Məlumdur ki, istilik selinin fiziki xarakteristikası birləşmədə struktur keçidlərini, degradasiya mexanizmini, kimyəvi reaksiyaların növlərini və oksidləşmə kimi mühüm prosesləri özündə ehtiva edir. Digər tərəfdən, istilik seli funksiyasından termik keçiricilik, termo diffuziya, istilik tutumu və termodinamik parametrlərə keçid mümkündür [19,20]. İstilik sel funksiyasından istilik tutumuna keçid və istilik tutumunun temperaturdan asılı olaraq təyin olunmuş qiymətləri termodinamik funksiyaların dəyişmə mexanizmini izah etməyə imkan yaradır [21, 22].

Şəkil 2-də nano manqan ferrit birləşməsinin -100°C ≤ T ≤ 550°C temperatur intervalında DSC ayrılırları

verilmişdir. İstilik seli $\Delta \Phi$ (heat flow rate) qiyməti sabit termik işlənmə sürətində 10 K/dəq tədqiq edilmişdir. Temperaturdan asılı olaraq istilik sel funksiyasının əyrisi üç əsas ayrılık piki ilə müşahidə olunmuşdur. Kristallik quruluşa verilən istilik miqdarı hesabına baş verən termik keçidlər (heat of transformation) aşkar olunmuş və xarakterizə olunan effektləri uyğun olaraq mərkəzi pikləri $T_1=7.9^\circ\text{C}$, $T_2=20.8^\circ\text{C}$, və $T_3=67.3^\circ\text{C}$ temperaturalara uyğundur. Şəkil 3-də -100°C ≤ T ≤ 550°C temperatur intervalında formalaşan piklərə uyğun olan sahələrin enerji kinetikasi verilmişdir. DSC spektrində istilik sel funksiyasının qiyməti -0.6mW/mg qədər azalır.



Şəkil 2. -100 ≤ T ≤ 550°C temperatur intervalında nano manqan ferrit birləşməsinin DSC spektri



Şəkil 3. $-100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında formalaşan piklərə uyğun olan sahələrin enerji kinetikasi

$5^{\circ}\text{C} \leq T \leq 14,2^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında formalaşan piki $7,9^{\circ}\text{C}$ olan effekt üçün sahənin enerjisi $47,23\text{mJ}$, entolpiyanın qiymətinin $4,925\text{ J/g}$ uyğun olması hesablanmışdır və istilik sel funksiyasının qiyməti dəyişməmişdir.

$15,2^{\circ}\text{C} \leq T \leq 31,3^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında formalaşan piki $20,8^{\circ}\text{C}$ olan effekt üçün sahənin enerjisi $9,56\text{mJ}$, entolpiyanın qiyməti $1,543\text{ J/g}$, istilik sel funksiyasının qiyməti $-0,12\text{ mWt/mg}$ -dan $-0,15\text{mWt/mg}$ -a qədər azalmışdır.

$54,7^{\circ}\text{C} \leq T \leq 82,3^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında formalaşan piki $67,3^{\circ}\text{C}$ olan effekt üçün sahənin enerjisi $408,14\text{ mJ}$, entolpiyanın qiyməti $51,09\text{ J/g}$, istilik sel funksiyasının qiyməti sabit olaraq qalmışdır. Göstərilən temperatur intervalında nano manqan ferrit birləşməsinin istilik selinin xətti azalması və mərkəzi pikləri kiçik dəyişmə ilə qeyd olunan effektlərin kristal quruluşda atomların istiliyin təsiri nəticəsində qəfəsdə rəqsi hərəkət

kətin rezonans həddə çatması və nisbətən zəif rabitəli atomların qırılması ilə xarakterizə olunur.

NƏTİCƏ

Tədqiq olunan ferrit nanohissəcikli paylanmış hissəciklərin ölçüləri $13,3\text{ nm}$, qəfəs parametrlərinin qiyməti üçün $0,84577\text{ nm}$ olduğu müəyyən olunmuşdur. Termik analiz ilə $-100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında faza keçidinin baş verdiyi müəyyən olunub. DSC spektrində $-100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında nümunədə formalaşan piklərə uyğun effektlərin sahə enerjiləri $9,56\text{--}408,14\text{ mJ}$ intervalında, entolpiya $4,925\text{--}51,09\text{ J/g}$ olduğu müəyyən edilmişdir. Həmçinin istilik sel funksiyasının qiyməti $0,1\text{ mW/mg}$ -dən $-0,6\text{ mW/mg}$ qədər azaldığı eksperimental göstərilmişdir.

- [1] M.Y. Rafique, P. Li-Qing, Q. Javed, M.Z.Iqbal, Q. Hong-Mei, M.H. Farooq, G. Zhen-Gang and M. Tanveer. Chin. Phys. B, 22 (10), 2013, p. 107101-107107.
- [2] N.M. Deraz, A. Alarifi. Int. J. Electrochem. Sci., 7, 2012, p. 5534-5543.
- [3] D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangratoria and A. Corrias, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 2010, p. 5074-5083.
- [4] T. Zak, V. Cosovic, A. Cosovic, B. David, N. Talijan, D. Zivkovic, Sci. Sinter. 44, 2012, p. 103-112.
- [5] D. Shi, E. Sadat, A. Dunn, D. Mast. Nanoscale 7, 2015, p. 8209-8232.
- [6] D. Toghraie, S. Alempour, M. Afrand. J. Magn. Magn. Mater. 417, 2016, p. 243-248.
- [7] M. Snoeij, V. Schaffer, S. Udayashankar, M. Ivanov. IEEE J. Solid State Circuits vol. 51, 2016, p. 1684-1694.
- [8] J. Lenz, A. Edelstein. IEEE Sens. J. 2006, p. 631-649.
- [9] P. Ripka, M. Janošek. IEEE Sens. J. 2010, p. 1108-1116.
- [10] Y. Wang, J. Li, D. Viehland. Magnetoelectrics for magnetic sensor applications: Status, challenges and perspectives. Mater. Today 2014, p. 269-275.
- [11] L. Cheng, J. Han, L. Jin, Z. Guo, B. Guan. Opt. Express 2013, p. 30156-30162.
- [12] M. Yang, J. Dai, C. Zhou, J. Desheng. Opt. Express 17 (23), 2009, p. 20777-20782.
- [13] H. Liu, S. Or, H. Tam. Sens. Actuators A Phys. 173(1), 2012, p. 122-126.

- [14] J. Chieh, S. Yang, H. Horng, C.-Y. Hong, H. Yang. Appl. Phys. Lett. Volume 90, Issue number 13, 2007, p. 133505.
- [15] H. Horng, C. Chen, K. Fang, S. Yang, J. Chieh, C.Y. Hong, H. Yan. Appl. Phys. Lett. 85, 2004, p. 5592.
- [16] E. Tagoudi, K. Milenko, S. Pissadakis, J. Lightw. Technol. 2016, p. 5561–5565.
- [17] A. Candiani, W. Margulis, C. Sterner, M. Konstantaki, S. Pissadakis. Opt. Lett. 2011, p. 2548–2550.
- [18] L. Chen, X. Huang, J. Zhu, G. Li, S. Lan. Opt. Lett. 2011, p. 2761–2763.
- [19] A.F. Gochuyeva. Modern Physics Letters B, vol. 36, No. 2, 2022, p. 2150542.
- [20] Matlab N. Mirzayev. Modern Physics Letters B, 2020, p. 2050395.
- [21] Matlab N. Mirzayev, E. Popov, E. Demir, B.A. Abdurakhimov, D.M. Mirzayeva, V.A. Sukratov, A.K. Mutali, V.N. Tiep, S. Biira, M.Yu. Tashmetov, K. Olejniczak, O. Kristavchuk. Journal of Alloys and Compounds, Volume 834, 5, September 2020, p. 155119.
- [22] E.P. Popov, A.N. Chernikov, A.I. Beskrovnyi, J. Waliszewski, M.N. Mirzayev. Journal of Physics: Conference Series 2020, p. 012054

A.F. Gochuyeva, F.F. Yahyayev

STRUCTURE AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MANGANESE FERRITE NANOPARTICLES

The study examined the structure and thermophysical properties of a sample with a high degree of purity (nanopowder with true density 4.96 g / cm³, particle size 60 nm and a purity of 98.5%, SkySpring Nanomaterials, USA) over a wide temperature range. From the results of XRD diffraction, it was determined that the crystal phase of MnFe₂O₄ ferrite nanoparticles was completely obtained and the values of the lattice parameters were determined. As can be seen from the results of DSC analysis, the effects occurring up to a temperature range of 300°C clearly reflect the nature and amount of energy of the phase transitions that occur in the ferrite samples.

А.Ф. Гочуева, Ф.Ф. Яхьяев

СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МАРГАНЦА

В исследовании изучали структуру и теплофизические свойства образца высокой степени чистоты (нанопорошок с истинной плотностью 4,96 г/см³, размером частиц 60 нм и чистотой 98,5%, SkySpring Nanomaterials, США) в широком диапазоне температур. По результатам спектра рентгеновской дифракции (XRD) установлено, что кристаллическая фаза наночастиц феррита MnFe₂O₄ полностью получена, и определены значения параметров решетки. Как видно из результатов ДСК-анализа, эффекты, возникающие до интервала температур 300°C, четко отражают характер и величину энергии фазовых переходов, происходящих в образцах ферритов.

**CuCr₂Te₄ KRİSTALI ƏSASINDA MAQNİT DİOD QURULUŞUNUN YARADILMASI
VƏ BƏZİ PARAMETRLƏRİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ****Ç.İ. ƏBİLOV, M.Ş. HƏSƏNOVA, E.K. QASIMOVA, N.T. HÜSEYNOVA***Azərbaycan Texniki Universiteti. AZ1073, H.Cavid pr.25*E-mail: cabilov@yahoo.com, mhsh28@mail.ru, ema-77@mail.ru,
nigar-guseynova@list.ru

Laboratoriya şəraitində indiumun diffuziyası ilə CuCr₂Te₄ kristalı əsasında maqnit diod quruluşu yaradılmış, onun volt-ampere xarakteristikası tədqiq edilmiş, bəzi praktiki parametrləri hesablanmışdır. Bu məqsədlə xüsusi konstruksiyaya malik olan kvarts ampulundan istifadə edilmiş, diffuziya prosesi üçün texnoloji rejim işlənmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, quruluşa tətbiq edilən 2 volt gərginlikdə düzünə cərəyanın azalması baş verir. Diodun voltmaqnit həssaslığı ~10,7 V/Tl, nisbi gərginlik maqnit intensivliyi isə 2,4·10⁻⁶ V/A·Tl tərtibindədir. Bu göstəricilər germanium və bəzi digər yarımkəçirici materiallar əsasında yaradılan maqnit diodlarının analoji parametrlərindən üstündür.

Yaradılan cihaza giriş və çıxış kontaktların nazik təbəqə şəklində konstruksiya edilməsi təklif edilərək, bütövlükdə diod quruluşunun cihaz kimi təsviri verilmişdir.

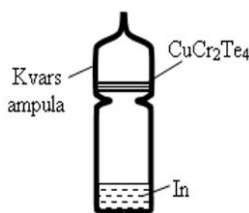
Açar sözlər: maqnit diodu, voltmaqnit həssaslığı, gərginlik, maqnit intensivliyi, maqnit diod effekti**PACS:** 09.09.29

İlk maqnit diodları InSb və Ge yarımkəçiriciləri əsasında hazırlanıb, lakin belə diodlar geniş tətbiq sahəsi tapmayıb, çünki bu materiallarda qadağın zolağının eni kiçik, məxsusi keçiricilikləri isə böyükdür. Bu səbəbdən, onlarda tələb edilən cərəyan sıxlığında və hətta diodun qalınlığının diffuziya yerdəyişməsinə olan nisbətindən böyük (d/L) qiymətlərində də yüksək injeksiya səviyyələrinə nail olmaq olmur. Bu cəhətdən Si və GaAs əsasında hazırlanan maqnit diodları daha sərfəli sayılırlar (xüsusi müqavimətin yüksək olmasına görə). İstər bizim tədqiqatlarda, istərsə də çoxsaylı ədəbiyyat məlumatlarının nəticələrinə görə CuCr₂Te₄ birləşməsi maqnit yarımkəçirici kimi təsdiq olunmuş və ətraflı tədqiq edilmişdir [1-3]. Lakin, onun xassələrinə dair geniş məlumatların olmasına baxmayaraq, birləşmənin tətbiq sahələri çox məhduddur. Deyilənləri

nəzərə alaraq, tərəfimizdən CuCr₂Te₄ birləşməsi əsasında maqnit diodu hazırlanmış və onun tətbiqi parametrləri tədqiq edilmişdir. CuCr₂Te₄ birləşməsinin alınma texnologiyası [4] işində verilmişdir. Onun əsasında diffuzion diodun yaradılması üçün xüsusi konstruksiyalı kvarts ampula hazırlanmış və diffuziant məqsədilə istifadə edilən təmiz indiumla CuCr₂Te₄ kristalı bu ampulanın müxtəlif temperaturu sahələrində yerləşdirilmişdir. Daxilində ~ 0,133 Pa tərtibində vakuum yaradılan ampulada CuCr₂Te₄ kristalı ~10 saat ərzində indium buxarında termiki emal edilmişdir. Nəticədə, CuCr₂Te₄ birləşməsinin səthində (CuCr₂Te₄)_{1-x} In_x tərkibinə uyğun gələn nazik təbəqə şəklində bərk məhlul sahəsi yaradılmışdır ki, bu da kristalın səthində baş verən aşağıdakı reaksiyanın nəticəsində reallaşır:



Burada, v və s simvolları müvafiq olaraq kristalın həcmi və səthinin sahələrini xarakterizə edir. Belə tərkibli bərk məhlulun mövcudluğu CuCr₂Te₄ – In sisteminə misin indiumla kiçik faizli əvəzləmələrində termodinamiki və fiziki-kimyəvi xassələrin tədqiqi ilə də təsdiq edilmişdir. Diffuziya prosesini yerinə yetirmək üçün bir hissəsi daraldılan kvarts ampuladan istifadə edilmişdir ki, belə ampulanın maddələrlə birlikdə ümumi görünüşü şəkil 1-də verilmişdir.



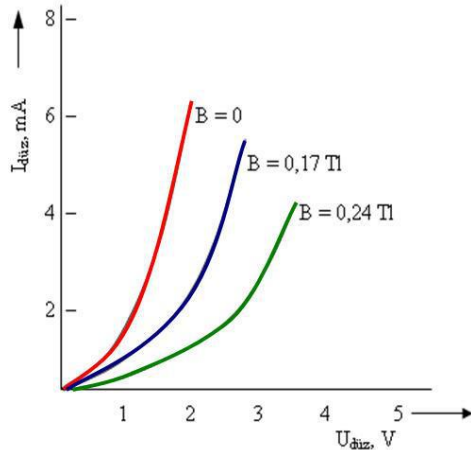
Şəkil 1. Lokal diffuziya üçün hazırlanan kvarts ampulanın konstruksiyası və onun daxilində maddənin yerləşdirilməsi.

Qeyd etmək lazımdır ki, aşqarsız CuCr₂Te₄ birləşməsinin keçiricilik tipi « p » işarəlidir. Onun səthində yaradılan indiumla zəngin olan səth təbəqəsinin keçiriciliyi n -tip olmuşdur. Bu xüsusiyyətlər termo.-e.h.q.-nin ölçülməsi ilə müəyyənəndirilmişdir.

Yaradılan diffuzion quruluşa gümüş pastasından kontaktlar çəkilərək, onların VAX-1 adi şəraitdə və müxtəlif intensivlikli maqnit sahələrində ölçülmüşdür. Maqnit diodlarının yaradılması ona görə perspektivlidir ki, belə cihazlarda signal effektinin qiyməti ən yaxşı Holl vericilərindən və maqnit müqavimətlərindən bir neçə dəfə yüksəkdir. Ümumiyyətlə, qalvanomaqnit cihazlarında maqnit sahələrinə həssas xassələri xarakterizə etmək üçün cərəyan maqnit həssaslığı ($\gamma_1 = \frac{\Delta I}{\Delta B}$) və gərginlik maqnit həssaslığı əmsalından ($\gamma_v = \frac{\Delta U}{\Delta B}$), həmçinin nisbi gərginlik maqnit həssaslığı əmsalından ($\gamma = 10^3 \frac{\Delta U}{I \Delta B}$) istifadə edilir. Baxmayaraq ki, bu əmsalların qiyməti silisium, germanium və qallium arsen yarımkəçiricilərində yüksəkdir, lakin son zamanlarda mə-

lum olmuşdur ki, tərkibində maqnit ionlu kimyəvi element olan ikili və üçlü birləşmələr göstərilən parametrlərin qiymətinə görə Si, Ge və GaAs-dən hazırlanan analoji cihazları üstələyir. Əgər belə yarımkeçirici eyni zamanda həm də maqnit materialdırsa, o zaman bu sahədə daha yüksək nəticələrə nail olmaq olar.

Şəkil 2-də diffuziya texnologiyası ilə tərəfimizdən CuCr_2Te_4 maqnit yarımkeçiricisi əsasında yaradılan diod quruluşunun volt-ampere xarakteristikasının müxtəlif intensivlikli maqnit sahəsindəki düzünə qolları göstərilmişdir. Göründüyü kimi, asılılıq məlum maqnit diodlarının analoji xarakteristikaları ilə keyfiyyətlə uzlaşır. Dioda tətbiq edilən gərginliyin ~ 2 volt qiymətində maqnit sahəsinin hər iki ölçü intensivliyində düzünə cərəyanın azalması müşahidə edilir. Hesablamalardan məlum olmuşdur ki, hazırlanan maqnit diodunun volt-maqnit həssaslığı $\sim 10,7$ V/Tl tərtibindədir. Nisbi gərginlik (volt) maqnit intensivliyinin qiyməti isə $\gamma = 2,4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{V}}{\text{A} \cdot \text{Tl}}$ -dir. Qeyd etmək lazımdır ki, hər iki parametrin qiyməti germaniumdan hazırlanan maqnit diodunun analoji parametrlərinin qiymətindən üstündür [5]. Ümumiyyətlə, məlumdur ki, maqnit diodunun səmərəliliyi onun bazasının enindən də asılıdır. Nazik bazalı $p - n$ keçidlərindən maqnit diodu kimi istifadə edilməsi məqsədəuyğun sayılmır. Enli bazalı $p - n$ keçidlərində ($W > L$) dioda tətbiq edilən düzünə gərginlik $p - n$ keçidi sərhəddi ilə diodun bazası arasında paylanır, yəni $U_{\text{düz.}} = U_{p-n} + I_{\text{düz.}} R_{\text{baza}}$ olur. Müxtəlif müqavimətli yarımkeçirici materiallar üçün $(W/L)_{\text{opt.}} = 0,5$ In10p kimi ifadə edilir ki, burada da ρ baza sahəsinin müqavimətidir [6]. Yəni, baza materialının müqaviməti artdıqca, W/L nisbəti də böyüyür. Hazırlanan maqnit diodu üçün bu nisbət 0,3-ə bərabərdir. Beləliklə, maqnit diodunun həssaslığını artırmaq üçün baza materialının müqaviməti böyük olmalıdır.

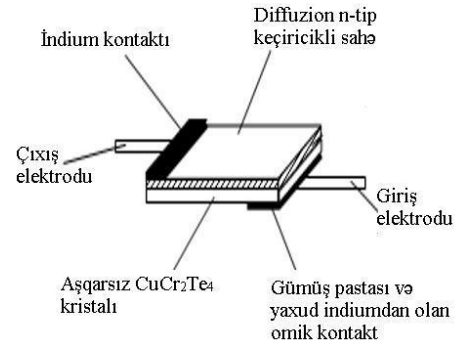


Şəkil 2. İndiumun diffuziyası ilə CuCr_2Te_4 əsasında yaradılan maqnit diodunun voltamper xarakteristikasının müxtəlif maqnit sahəsi intensivliklərində düzünə qolu.

Maqnit diodunun yüksək maqnit həssaslığına malik olması, qalvanomaqnit cihazlarının tətbiqi üçün yeni istiqamətlər açmışdır. Onlardan müxtəlif açar sxemlərində və maqnit sahə effektivin düzxətli olması vacib sayılmayan, lakin onun qiymətinin həlledici rola malik olduğu qurğularda istifadə edilir. Maqnit diodlarının

əsas üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onların sxemə qoşulması üçün əlavə gücləndirici qurğular tələb edilmir.

Məlumdur ki yarımkeçirici kristaldan hazırlanan diodu maqnit sahəsində yerləşdirdikdə, maqnit intensivliyi xətləri elektron və deşik yükdaşıyıcılarının hərəkət trayektoriyasını dəyişdirir, yəni burada hərəkət istiqamətinin əyilməsi baş verir. Nəticədə yükdaşıyıcılarının yürüklüyü zəifləyir ki, bu da diffuziya sürüşməsi uzunluğunun kiçilməsinə səbəb olur. Eyni zamanda cərəyan xətlərinin uzanması, yəni bazanın effektiv qalınlığı genişlənməsi baş verir. Maqnit sahəsi, nəinki yürüklüyə və cərəyan xətlərinin istiqamətinə təsir edir, o həmçinin, yükdaşıyıcılarının yaşama müddətini də azaldır. Bütün bunlar, diodun qeyri-taraz keçiriciliyinin güclü dəyişməsinə səbəb olur. Maqnit sahəsində diffuziya uzunluğu sürüşməsinin və bazanın effektiv qalınlığının ilkin dəyişməsi, bazanın müqavimətini kəskin dəyişdirir. Buna müvafiq olaraq qeyri-taraz yükdaşıyıcılarının konsentrasiyasının kəskin dəyişikliyi düzünə cərəyanı da güclü artırır ki, bu da maqnit diodu effekti adlanır. Mənfi yaxud müsbət qeyri-taraz keçiricilik yaradılan hər bir yarımkeçirici quruluşu maqnitdiodu effektivliyi müşahidə etmək olar. Keçiricilik o zaman müsbət olur ki, yarımkeçiricidə əsas yükdaşıyıcılarının konsentrasiyası tarazlı yükdaşıyıcılarının konsentrasiyasından çox olsun. Əks təqdirdə, keçiricilik mənfi sayılır.



Şəkil 3. CuCr_2Te_4 birləşməsi əsasında yaradılan diffuzion diod quruluşunun konstruksiyası

Diffuziyaya uğradılan və qalınlığı ümumi olaraq ~ 2 mm olan CuCr_2Te_4 <In> kristalına alt və üst tərəfdən kontaktlar yaradılaraq, onun bir daha bəzi parametrləri ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, diffuzion səthdə metallik indium daha effektiv omik kontakt yaradır. Kristalın alt hissəsində isə, yəni diffuziyaya məruz qalmayan səthdə gümüş pastasının kontakt məqsədilə istifadə edilməsi müsbət nəticələr verir. Bunları nəzərə alaraq, yaradılan diffuzion quruluşun kontaktlarının yaradılmasında həm təmiz indiumdan, həm də gümüş pastasından istifadə edilmişdir. Yaradılan diffuzion diodun kontaktları və elektrodları ilə birlikdə konstruksiyası 3-cü şəkildə göstərilmişdir.

Yaradılan diod quruluşunun hermetikləşdirilməsi və onun xarici təsirlərdən qorunması üçün epoksid qətranı maddəsindən istifadə edərək onun səthi hər tərəfdən örtülür. Yalnız diodun anod və katod elektrodlarının məftil ucları (mis və gümüşdən ola bilər) açıqda qalır.

- [1] *J. N. Suzuki, T. Nakama, K. Yegasaki, S. Nagata.* J.Solid State Chem. 2006, vol. 179, N140, pp. 140-144.
- [2] *Л.И. Королева.* Магнитные полупроводники. М., 2003, Изд. МГУ, 312 с.
- [3] *Ç.İ. Əbilov, M.Ş. Həsənova.* AJP Fizika. 2019, cild XXV, №2, s. 14-17.
- [4] *Ç.İ. Əbilov, M.Ş. Həsənova.* CuTe-Cr₂Te₃ intermetallik sisteminin hal diaqramı və (Cr₂Te₃)_{1-x}(CuTe)_x bərk məhlul ərintilərinin termoelektrik xassələri. “Metallar fizikasının müasir problemləri” 5-ci Beynəlxalq elmi-praktik konfransının materialları. Bakı, 2016, AzMİU-nun mətbəəsi, s. 168-170.
- [5] *В.И. Стафеев.* Магнитодиоды. М., 1975, Наука, 197 с.
- [6] *Э.Н. Заманова, М.А. Джафаров, С.М. Багирова, И.Т. Поладова, Р.А. Гасанова.* Азерб. журнал «Физика». 2008, том XIV, №3, с. 38-40.

Ch.I. Abilov, M.SH. Hasanova, E.K. Gasumova, N.T. Guseynova

**CREATION AND FEATURES OF SOME PARAMETERS OF A MAGNETIC DIODE STRUCTURE
BASED On A CuCr₂Te₄ CRYSTAL**

Under laboratory conditions, a magnetic diode structure based on a CuCr₂Te₄ crystal was created and studied for its current-voltage characteristic. It is determined that when a voltage of 2 volts is applied, a decrease in forward current. The volt-magnetic sensitivity of the diode is ~10,7 v/Tl, and the relative volt-magnetic intensity is 2.4·10⁻⁶ v/A·Tl. These indicators exceed similar parameters of germanium and other magnetic diodes created on the basis of some semiconductor materials.

Ч.И. Абилов, М.Ш. Гасанова, Э.К. Касумова, Н.Т. Гусейнова

**СОЗДАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНОЙ ДИОДНОЙ
СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛА CuCr₂Te₄**

В лабораторных условиях создана магнито-диодная структура на основе кристалла CuCr₂Te₄ и исследована её вольтамперная характеристика. Определено, что при приложении напряжения в 2 вольта наблюдается уменьшение прямого тока. Вольтмагнитная чувствительность диода равно ~10,7 v/Tl, а относительная вольтмагнитная интенсивность 2,4·10⁻⁶ v/A·Tl. Эти показатели превышают аналогичных значений параметров германиевых и других магнитных диодов созданных на основе некоторых полупроводниковых материалов.

ELEKTRON ŞÜALANMASININ GaSe VƏ InSe MONOKRİSTALININ
FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

L.H. HƏSƏNOVA*, A.Z. ABASOVA

Bakı Dövlət Universiteti, AZ1148, Bakı, Azərbaycan, Z.Xəlilov 23

*e-mail: ludmilahasanova@mail.ru

Yavaş əritmə üsulu ilə alınmış təkmil GaSe və InSe monokristallarını müxtəlif dozalı elektron şüaları ilə şüalandıraraq onların fotokeçiriciliyinin spektral asılılıqları çıxarılmışdır. GaSe kristalında şüalanmanın fəthəssaslığa təsir etdiyi görünmüşdür. InSe kristalında da fəthəssaslığın şüalanma dozəsindən asılı olduğu göstərilmişdir.

Açar sözlər: fəthəssaslıq, şüalanma dozəsi, rekombinasiya mərkəzi.

1. GİRİŞ

İonlaşdırıcı şüaların elementar yarımkəçiricilərdə defektyaratma mexanizminin ətraflı öyrənilməsinə baxmayaraq yarımkəçirici birləşmələrdə, o cümlədən defekt quruluşu $A^{III}B^{VI}$ tip birləşmələrdə yaxşı araşdırılmamışdır. Baxılan işdə InSe və GaSe kristallarının fotoelektrik xassələrinə elektron şüalanmasının təsirinə baxılmışdır.

Bərk maddələrdə radiasiya şüalanmasının təsiri ilə baş verən proseslərdən biri ilkin zərrəciklərin enerjisinin maddənin atomlarına, həmçinin elektron səviyyələrinə verilməsi nəticəsində kristal quruluşun pozulmasıdır.

Zərrəciklərin atomlarla toqquşması elastiki və qeyri-elastiki ola bilər. Əksər hallarda məhz elastiki toqquşmalar defektlərin yaranmasında həlledici rol oynayır. İlkin atoma verilən kinetik enerji atomun sürüşmə enerjisindən böyük olduqda, o öz düyününü tərk edərək yerində vakansiya qoyur, özü isə düyünlər arasındakı məsafədə yerləşir. Atomu düyünlərarası vəziyyətə gətirmək üçün lazım olan enerji atoma verilən impulsun istiqamətindən və bərk cismin temperaturundan asılıdır. Baş verən prosesin dönməz olması üçün atomun sürüşmə məsafəsi kifayət qədər böyük olmalıdır, əks halda defektlərin anniqilyasiyası baş verə bilər.

Elektron şüalanmasının enerjisi hesabına radiasiya defektlərinin yaranma mexanizmi çox müxtəlifdir. Bərk cisimlərdə radiasiyanın yaratdığı defektlər Frenkel defektlərindən – yəni kristal qəfəsin düyünlərindəki vakansiyalardan və düyünün arasındakı atomlardan ibarətdir. Radiasiya defektlərinə uyğun səviyyələr kristalın fotokeçiriciliyinə ciddi təsir edir.

2. EKSPERİMENTİN METODİKASI

Tədqiq olunan GaSe və InSe monokristalları yavaşəritmə üsulu ilə göyərtilmişdir. Layvarı quruluşa malik olan kristallardan müxtəlif ölçüdə nümunələr alınmışdır və onlara gümüş pastasından omik kontakt vurulmuşdur. Təbii halda monolit kristaldan qoparılaq ayrılan nümunələr parlaq güzgü səthinə malik olduğundan, səthin mexaniki yolla hazırlanmasına ehtiyac qalmır.

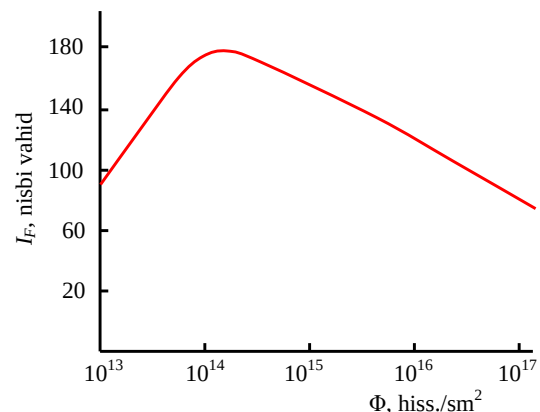
Otaq temperaturunda GaSe kristalı p -tip keçiriciliyə malik olub xüsusi müqaviməti $\rho=2 \cdot 10^4 \text{ Om}\cdot\text{m}$,

qadağan olunmuş zonanın eni 1,98 eV, InSe üçün $\rho=10^4 \text{ Om}\cdot\text{m}$, $\Delta E=1,4 \text{ eV}$ olmuşdur [1].

GaSe nümunələri 6 MeV enerjili və inteqral seli 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} , 10^{16} hissəcik/sm² olan elektron şüalanmasına məruz qalmışdır. Nümunələrin, şüalanmadan əvvəl və şüalanmadan sonra, otaq temperaturunda fotokeçiriciliyinin asılılığı çıxarılmışdır.

3. EKSPERİMENTİN NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONLARIN TƏHLİLİ

İşdə fəthəssaslığın şüalanma dozəsindən asılılığına baxılmışdır. İnteqral həssaslıq 10^{13} hissəcik/sm² olana qədər GaSe-nin həssaslığı dəyişməmişdir. 10^{14} hissəcik/sm² sel ilə şüalandırıldıqdan sonra bütün spektral diapazonda (0,36 – 0,65 mkm) fəthəssaslıq 10 – 70% artmışdır (şəkil 1). Elektron seli 10^{15} hissəcik/sm²-ə qədər artırıldıqda həssaslıq maksimumu (0,6 mkm) zəif azalmağa başlamışdır.

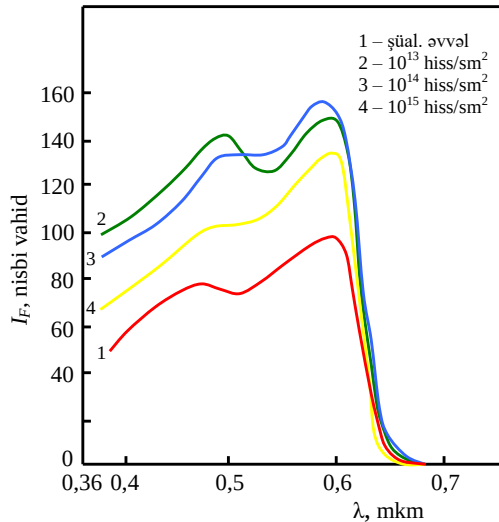


Şəkil 1. GaSe kristalında fəthəssaslığın 6 MeV enerjili elektron şüalarının dozəsindən asılılığı.

Yüksək omlu GaSe nümunələri 10^6 MeV 10^{13} hissəcik/sm² elektron dəstəsi ilə şüalandırıldıqda həssaslıq kəskin artır (şəkil 2). Elektron selini 10^{16} hissəcik/sm²-ə qədər artırıdığında həssaslıq bütün tədqiq olunan oblastda azalır, lakin ilkin qiymətdən böyük olur. GaSe-də fəthəssaslığın kəskin artmasını şüalanma zamanı maddədə rekombinasiya mərkəzinin yaranması ilə əlaqələndirmək olar.

Yüksək omlu InSe nümunəsini fluensi 10^{13} hissəcik/sm² olan 6 MeV enerjili elektronlarla şüalandır-

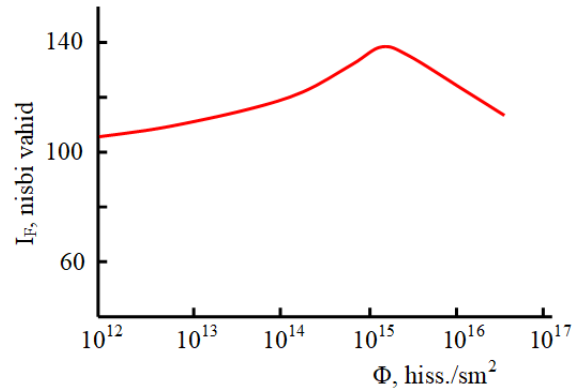
dıqda tədqiq olunan enerji intervalında həssaslıq artır (şəkil 3). Sonra flüensi 10^{15} hissəcik/sm² qiymətinə qədər artırıqda spektral xarakteristikanın maksimumunda həssaslıq 40 – 50% artır. Elektron dəstəsinin flüensini 10^{16} hissəcik/sm²-na qədər artırıqda InSe-nin həssaslığı azalır, lakin, o ilkin qiymətindən böyük olur. Bu zaman qısdalğalı oblastda həssaslıq xeyli azalmışdır ki, bu da səthi rekombinasiya sürətinin artması ilə izah olunur. Elektronun böyük dozaları ilə şüalanma radiasiya defektlərinin konsentrasiyasını artırır, bu da kristalın həcmində nisbətən səthdə cəld rekombinasiya mərkəzlərinin yaranmasına səbəb olur.



Şəkil 2. Yüksəkomlu GaSe nümunəsini 6 MeV enerjili elektron şüaları ilə şüalandırıqda otaq temperaturunda spektral asılılığı.

Aparılan ölçmələrdən belə nəticə alınır ki, yüksəkomlu InSe(Ag, Ge), GaSe(Sn) nümunələrində şüalanmanın kiçik dozalarında fotohəssaslıq praktiki olaraq dəyişməmişdir. Bu ilkin kristallarda struktur defektlərin konsentrasiyasının böyük olması ilə izah olunur, lakin şüalanmanın dozası artdıqda fotohəssaslıq artır. Digər araşdırmalardan, məsələn, Holl effektinin və termik stimulyasiya cərəyanının tədqiqindən müəyyən olunmuşdur ki, şüalandırılmış GaSe kristalında dərinliyi 0,065 və 0,2 eV olan dayaz akseptor

səviyyələri yaranır. TSC əyrisində isə aşağı temperatur oblastında piklər müşahidə olunur: GaSe kristalında $E_{vr}=0,1 \div 0,3$ eV, InSe-də isə $0,06 \div 0,13$ eV, onların konsentrasiyası isə $N_t > 10^{15}$ sm⁻³ olmuşdur [2].



Şəkil 3. InSe kristalını 6 MeV enerjili elektron dəstəsi şüalandırıqda fotohəssaslığın dozadan asılılığı.

TSC-nın şüalanmanın təsirinə baxmaqla şüalanmadan sonra fotokeçiriciliyin mexanizmini izah etmək olar.

4. NƏTİCƏ

Yavaşəritmə üsulu ilə göyərdilmiş GaSe və InSe kristallarından fotokeçiriciliyi ölçmək üçün nümunələr hazırlanmış, onlara gümüş pastasından omik kontakt vurulmuşdur. Nümunələr otaq temperaturunda 6 MeV enerjiyə və inteqral seli 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} , 10^{16} hissəcik/sm² olan elektron seli ilə şüalandırılaraq fotokeçiriciliyin spektral asılılığı çıxarılmışdır. Fotohəssaslığın elektron selinin dozadan asılı olduğu müəyyən edilmişdir. Müəyyən dozalarda fotohəssaslığın kəskin artması GaSe monokristalında rekombinasiya mərkəzinin yaranması ilə izah olunur.

InSe nümunələrində şüalanmanın kiçik dozalarında fotohəssaslıq praktiki olaraq dəyişməmişdir. Bu ilkin kristallarda struktur defektlərin konsentrasiyasının böyük olması ilə izah olunur.

[1] Р.Ф. Мехтиеv, Г.Б. Абдуллаев, Г.А. Ахундов. Методика выращивания монокристаллов GaSe и исследование их некоторых свойств. Докл. АН Аз.ССР. 1962, т. XVIII, № 1, с. 11-14.

[2] Г.Б. Абдуллаев, А.З. Абасова, Г.Д. Гусейнов, Ф.А. Заитов, В.И. Стафеев. Фотопроводимость селенида индия и ее зависимость от облучения. Тез. док. по фотоэлек. явл. в полупров. 1982.

L.G. Hasanova, A. Z. Abasova

INFLUENCE OF ELECTRON RADIATION ON THE PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS GaSe and InSe

The spectral dependences of the photoconductivity of GaSe and InSe single crystals obtained by slow cooling and irradiated with various doses of electron radiation are measured.

The effect of radiation on the photosensitivity of the GaSe crystal was revealed. The influence of the radiation dose on the photosensitivity of InSe crystals was also revealed.

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ GaSe и InSe**

Сняты спектральные зависимости фотопроводимости монокристаллов GaSe и InSe, полученных методом медленного охлаждения, облученных различными дозами электронного излучения.

Было выявлено влияние излучения на фоточувствительность кристалла GaSe. Также было выявлено влияние дозы излучения на фоточувствительность кристаллов InSe.

**Yb_xBi₂Te₃ KRİSTALLARININ TERMoeLEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ
DƏMLƏMƏNİN TƏSİRİ****S.A. NƏBİYƏVA***Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu**AZ-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131**e-mail: nabievasajara@rambler.ru*

İlkin və 300-580K temperatur intervalında dəmləmənin Yb_xBi₂Te₃ ($x < 0,10$) bərk məhlullarının kristallarının termoelektrik xassələrinə təsirinin tədqiqinin nəticələri göstərilmişdir. İtterbiumun (Yb) miqdarının dəyişməsindən asılı olaraq keçiriciliyin, Zeebek effektinin və ümumi istilikkeçiriciliyinin dəyişmə qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bu termoelektrik xarakteristikaların optimal kombinasiyası $x=0,1$ tərkibidir, bu da 420-500K temperatur intervalında 500K-də 240 saat ərzində dəmləmədən sonra maksimal termoelektrik keyfiyyət amili ($ZT=0,87$) ilə xarakterizə olunur.

Açar sözlər: dəmləmə, keyfiyyət amili, termoelektrik effektivliyi

GİRİŞ

Son zamanlar müxtəlif termoelektrik materiallarda, o cümlədən Bi₂Te₃-də müxtəlif legirəedici aşqar əlavələrdən istifadə etməklə termoelektrik effektivliyinin artırılmasının mümkünliyi geniş tədqiq olunur [1-4]. Bi₂Te₃-ün lantanoidlərlə legirə olunması termoelektrik materialların nəqli xassələrinə aşağıdakı mexanizmlə təsir göstərə bilər: 1) Fermi səviyyəsi yaxınlığında halların sıxlığının artması; 2) ümumi istilikkeçiriciliyinin azalmasına gətirib çıxaran yükdaşıyıcıların əlavə səpilməsinə səbəb olan lokal defektlərin formalaşması [5-7]. Məlum olduğu kimi, istifadə olunan termoelektrik materialın termoelektrik effektivliyini $ZT = S^2 \sigma / \lambda$, $T \approx (S^2 / \rho \chi) T$ kimi ifadə etmək olar, burada S , ρ və χ – Zeebek əmsallarıdır, uyğun olaraq məxsusi keçiricilik, məxsusi müqavimət və materialın ümumi istilikkeçiriciliyi, T – mütləq temperaturdur. Məlumdur ki, effektiv termoelektrik material eyni zamanda böyük S və kiçik ρ , χ (və ya σ -nın böyük qiymətinə) qiymətinə malik olmalıdır. Məhdud sayda materiallar var ki, S , ρ və χ -nin müxtəlif qiymətlərində onlardan termoelektrik kimi praktiki istifadə oluna bilər. Hal-hazırda elektron tip keçiriciliyə malik Bi_{2,7}Te₃Se_{0,2} bərk məhlulları termoelektrik təbiiqlər üçün əsas materiallardan biridir. Lakin bu bərk məhlulların termoelektrik keyfiyyət amili çox da yüksək deyil ($ZT=1$), bu da onların geniş təbiiqlərinin mümkünliyünün potensial imkanlarını məhdudlaşdırır [8-11]. Ona görə də, Bi_{2,7}Te₃Se_{0,2} birləşmələrinin termoelektrik keyfiyyət amili artırmağın elmi və texnoloji üsullarının axtarışı aktual məsələlərdəndir. Müxtəlif aşqarlarla idarə olunma çox zaman əsas termoelektrik xarakteristikaların (S , ρ və χ) optimallaşdırılmasının effektiv üsulu hesab edilir, bu da Bi₂Te₃ əsaslı birləşmələrdə ZT -nin artmasına səbəb olur [10-12]. Son zamanlar müəyyən olunmuşdur ki, nadir torpaq elementləri Bi₂Te₃-nin strukturunda əsas effektiv aşqarlardan hesab olunur [4-13]. Bi₂Te₃-dən fərqli olaraq bərk məhlulların termoelektrik xassələrinə legirləmənin təsiri çox da öyrənilməmişdir [14-15]. İşdə əsasən itterbium aşqarının miqdarının Bi₂Te₃-nin parametrlərinə təsirinə, eləcə də dəmləmənin Yb_xBi₂Te₃ ($x < 0,10$) bərk məhlullarının termoelektrik effektivliyini xarakterizə edən parametrlərə təsirinə xüsusi diqqət ayrılmışdır. Kinetik parametrlərin ölçülməsi üçün

aşağıdakı cihazlardan istifadə olunmuşdur: universal B7-21, B7-21A voltmetri, B5-49, TEC-41 qidalanma mənbəyi, P4833 potensimetri, M231, M253 ampermetrləri, eləcə də MCP-63, P33 müqavimət qutusu. Ölçmələr mütləq olaraq $\Delta T = 6-9^\circ\text{C}$ stasionar rejimdə, kriostatda vakuum ($P=0,1\text{Pa}$) şəraitində aparılmışdır. Ölçmələrin xətası (σ , S və R) 2,7%-dən çox deyil. X -nin ölçmələri zamanı xəta 6,2% təşkil edir.

TƏCRÜBƏLƏRİN METODİKASI

Yb_xBi₂Te₃ bərk məhlullarının sintezi ərintiləri 1175–1273 K temperaturda 0,133 Pa-a qədər vakuumlaşmış kvarts ampulalarında yüksək təmizlikli elementar komponentlərin əridilməsi yolu ilə sintez edilmişdir. Ərintiləri homogenləşdirmək üçün 800 K-da 48 saat ərzində bərk məhlulda dəmləmə aparılmışdır. Yb_xBi₂Te₃ ərintiləri (DTA), rentgen fazası (XRF), mikrostruktur (MSA) analizləri, həmçinin mikrosərtliyin ölçülməsi və sıxlığın təyini üsulları ilə tədqiq edilmiş, aşağı tezlikli temperatur registratoru olan Thermoscan-2-dən istifadə edilərək 283 K/dəq qızdırılma sürətində temperatur ayrılma qeydə alınmışdır. Faza çevrilmələrinin temperatur dəyişiklikləri birləşmiş xromel-alumel termocütlər vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Ərintilər boru şəklində və elektrik müqavimətli sobalarda qızdırılıb və soyudulur. Etalon kimi Al₂O₃ istifadə edilmişdir.

Sistemin ərintilərinin rentgen toz difraktoqramları D2 PHASER difraktometrində, ərintilərin MSA-sı isə MIM-8 metalloqrafik mikroskopundan istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Əvvəlcədən işlənmiş şliflər, GOI pastası ilə cilalanmışdır. Ərintilərin mikrostrukturunu öyrənərkən HNO₃:H₂O₂=1:1 konsentrasiyası olan aşındırıcıdan istifadə edilmişdir. Aşınma vaxtı 20s-dir. Sistemin ərintilərinin mikrosərtliyi PMT-3 mikrosərtlik cihazında, 0,10 0,20 N yüklərlə ölçülmüşdür. Sistemin ərintilərinin sıxlığı pikrometrik üsulla müəyyən edilmiş, işçi maye kimi toluoldan istifadə edilmişdir.

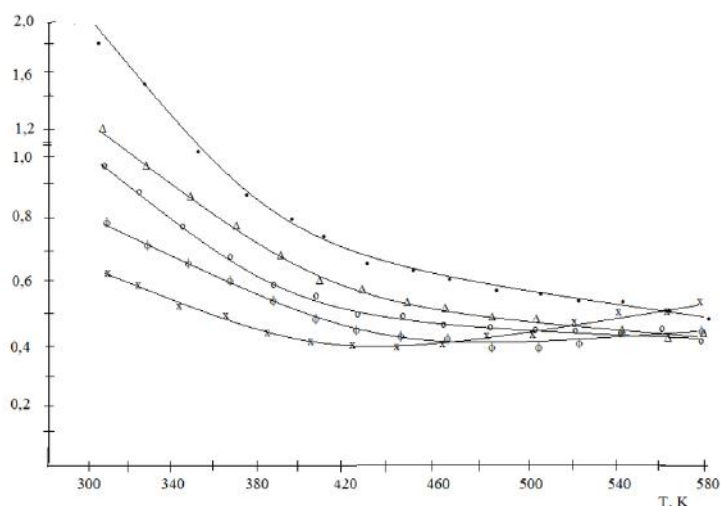
Nümunələrin monokristallığı (yəni eyni formaya malik deyillər) rentgen şüalarının difraksiya analizi ilə təsdiqlənmişdir. Nümunələr 3x6x18 mm³ ölçüyə malikdir. Keçiriciliyin σ və istilik keçiriciliyinin χ tədqiqləri 300-600K temperatur intervalında sabit cərəyanda 4-zondlu üsulla aparılmışdır. Optik kontaktlar ərintilər-

dən istifadə edərək yerləşdirilmişdir. Yb-ninmiqdarı $x=0,008$ ilə $0,10$ arasında dəyişir.

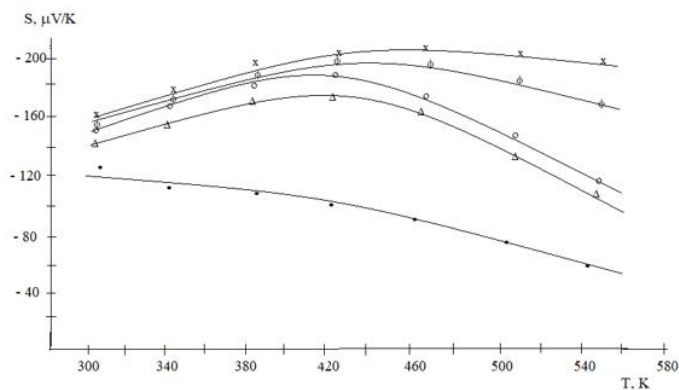
TƏDQIQATLARIN NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

$\text{Yb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ bərk məhlullarının nümunələri yığcam tünd boz külçələr şəklində alınmışdır, ərintilər havaya və suya davamlıdır. Konsentratlaşmış mineral turşular (HCl , HNO_3) onları parçalayır, üzvi həlledicilər isə onlara təsir etmir. $\text{Yb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ bərk məhlullarının monokristalları ($x=0,000$, $0,0015$, $0,020$ və $0,100$) Bridgmen-Stokbarqer üsulu ilə yetişdirilir. Praktiki tətbiq üçün lazım olan parametrlərə malik monokristal-

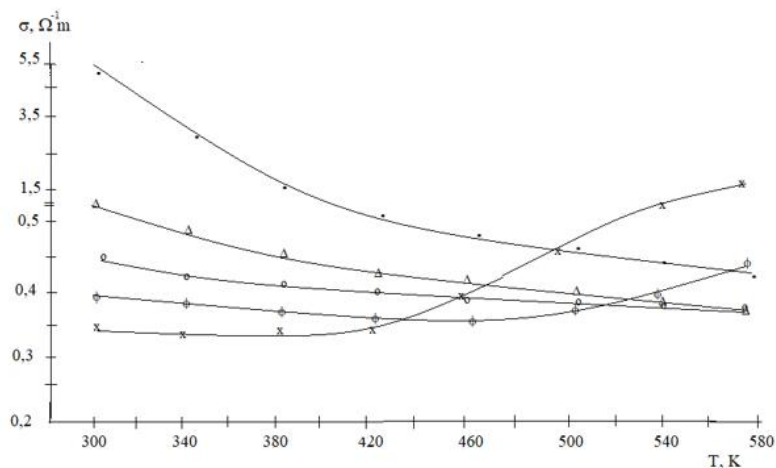
ların alınması çətin elmi-texniki işdir. Bu günə qədər Bridgmen tərəfindən istifadə edilən çox zonalı istilik qurğularında tətbiq olunan üsullar bir çox texniki cəhətdən mürəkkəb maddələr üçün yaxşı nəticələr göstərir. Kristalların yetişdirilməsinin texnoloji prosesinin istilik avadanlığına qarşı irəli sürdüyü əsas tələblərdən biri qurğunun iş həcmində temperatur sahəsinin saxlanması sabitliyidir. Temperatur sahəsindəki dəyişikliklər kristalın böyümə sürətinin böyümə konteynerinin nominal hərəkət sürətindən kənara çıxmasına səbəb olur ki, bu da kristalın mükəmməlliyinə mənfi təsir göstərir. Tədqiq olunan termoelektrik parametrlərin (S , ρ və χ) temperaturdan asılılıqları şəkil 1-3-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. Zeebek əmsalının temperatur asılılıqları.



Şəkil 2. Elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları.



Şəkil 3. Ümumi istilik keçiriciliyinin $\chi(T)$ temperatur asılılıqları.

Şəkil 1-də tədqiq olunan nümunələrin Zeebek əmsalının 300-580 K temperatur intervalında temperaturdan asılılıqları təqdim edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, işdə iki əsas məsələ nəzərdən keçirilir: 1) Yb aşqarının Bi₂Te₃-ün termoelektrik xassələrinə təsiri, yəni itterbiumu bismutla əvəz etdikdə S , ρ və χ parametrlərinə necə təsir edir. 2) Nümunələrin tədqiq olunan tərkibinin termoelektrik parametrlərinə dəmləmənin təsiri. Şəkil 1-dən görünür ki, bismut itterbiumla əvəz olunduqda tədqiq olunan 300-580K temperatur diapazonunda Zeebek effekti artır. Yb-nin miqdarından asılı olmayaraq, Zeebeck əmsalı $T \leq 450$ K temperaturun artması ilə nisbətən artır, $S(T)$ asılılıqları 1 və 2 nümunələrində monoton şəkildə $S \sim -100 \mu\text{V/K}$ -ə qədər azalır: və 3 və 4-cü nümunələrində itterbiumun miqdarı $N_{3-x}=0,02; N_{4-x}=0,10$ -dan böyükdür, $S(T)$ qiyməti müxtəlif yollarla dəyişir və $S(T)$ asılılığı yavaş-yavaş azalır. Şəkil 2-də tədqiq olunan nümunələrin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılıqları verilmişdir. Şəkildən görünür ki, ərintinin tərkibindəki itterbiumdan asılı olaraq $\sigma(T)$ müxtəlif dərəcədə dəyişir. Itterbiumun konsentrasiyasının artması ilə 300-400K diapazonunda $\sigma(T)$ azalır. Bu nümunə N1-dən başqa digər nümunələrdə, temperaturun artması ilə σ artır. Bu, xüsusilə 4-cü nümunə üçün $T=400\text{K}$ -də nəzərə çarpır. $S(T)$ və $\sigma(T)$ asılılıqlarını təhlil edərək, şərti olaraq belə nəticəyə gəlmək olar ki, bərk məhluldakı itterbium aşqarının miqdarından asılı olaraq, bipolyar diffuziya nəticəsində, əlavə səpilmə mərkəzləri əmələ gəlir və 440 K-dən yuxarı $S(T)$ azalır, $\sigma(T)$ isə nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. Şəkil 3-də termiki işlənmədən əvvəl tədqiq olunan nümunələrin ümumi istilik keçiriciliyinin $\chi(T)$ temperaturdan asılılıqları göstərilir. Şəkil 3-dən göründüyü kimi, T -nin artması ilə $\chi(T)$ dəyəri azalır. Bu zaman tədqiq olunan nümunələrdə Yb aşqarının miqdarının artması ilə $\chi_{\text{ümumi}}$ -nin qiyməti azalır. 3-cü şəkildən görünür ki, 3 və 4-cü nümunədə $T \geq 480\text{K}$ -dan başlayaraq $\chi(T)$ -in qiyməti artır ki, bu da $\sigma(T)$ qanunauyğunluqlarını birbaşa təsdiq edir.

Məlum olduğu kimi, materialın dəmlənməsi, müqavimətin biricinsliyinə və iş zamanı davranışının yaxşılaşdırılmasına imkan verir. Müqavimətin biricinsliyi nümunənin kinetik parametrlərinə, xüsusən də qüsurlu kristal qəfəs strukturları olan nümunələr üçün güclü təsir göstərən aşqarın biricinsliyi ilə müəyyən edilir. Yu-

xarıda qeyd olunan nəzərə alınmaqla, əldə etdiyimiz nümunələr 240 saat ərzində müxtəlif $T = 400$ K və 520K temperaturalarda dəmləmə aparılmışdır. Dəmləmədən sonra hər dəfə eyni kinetik parametrlər (S , ρ və χ) ölçülmüş və ölçmələrin nəticələri cədvəldə göstərilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, 240 saat ərzində 400K və 520K temperaturda dəmləmə, alınan nümunələrlə müqayisədə itterbium aşqarları olan nümunələrin termoelektrik parametrlərinin qiymətlərini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Dəmləmədən sonra materialın termoelektrik göstəricisi yaxşılaşır. Nümunələrin dəmləməsi keçiriciliyin növünü dəyişmir və bütün nümunələr n tipli qalır. Dəmlənmiş nümunələrdə $\sigma_{400}/\sigma_{\text{yığın}}=50\%$. 520K $\sigma \approx 4.3\%$ temperaturda $T=500\text{K}$ -da dəmləmədən sonra $T=300\text{K}$ σ -da bu parametrlər 24.3% artır: $S-28.1\%$; $\chi -1.02\%$ və $T=420\text{K}$ -da $\sigma-88\%$, $\chi-90.7\%$ χk hesablamalardan göründüyü kimi, bu nümunələrdə termoelektrik keyfiyyət amili xeyli yüksəkdir ($Z=3/3 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$). Eyni nəticələr 520 K temperaturda alınır. 4 və 5-ci nümunələr üçün termoelektrik keyfiyyət amilləri qiymətləndirilir. $T = 400$ K və 500 K temperaturda keyfiyyət əmsalı $1,38 \leq \eta \leq 1,65$ dəyişir.

$$\frac{\sigma_{400}}{\sigma_{n/ann}} = \frac{375 - 250}{250} = 50\%$$

$$\frac{\chi_{400}}{\chi_{n/ann}} \approx 39,5\%$$

İtterbium ilə legirə olunmanın bu xassələrə təsir mexanizmlərinin müəyyən edilməsi, eləcə də dəqiq tərkiblərinin aşkarlanması praktiki olaraq sonrakı tədqiqatların mövzusu olacaqdır.

NƏTİCƏ

Məlum olmuşdur ki, Yb_xBi_{2-x}Te₃ sisteminin tədqiqi 300-600K temperatur intervalında olan n -tipli yarımkeçirici termoelektrik materiallardır. Təcrübi nəticələr göstərir ki, 500 K temperaturda 240 saat ərzində dəmləmədən sonra tərkibin kinetik parametrləri əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşır. Ən effektiv olan tərkibində itterbiumun miqdarı $x=0,02$ və 0,10 olan nümunələrdir ki, onlar üçün $Z=3/3 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$: $\eta=1,15-1,67$.

- [1] A.B. Дмитриев, И.П. Звягин. "Современные тенденции в развитии физики термоэлектрических материалов", УФН, 2010, том 180, № 8.
- [2] A.B. Шевельков. "Химические аспекты создания термоэлектрических материалов", Успехи химии, 2008, 77 (1), с. 3-21.
- [3] Xiaolei SHI, XinAI, QihaoZHANG, XiaofangLU, ShijiaGU, LiSU, LianjunWANG, WanJANG "Enhanced thermoelectric properties of hydrothermally synthesized SeLu-codoped Bi₂Te₃@ Journal of advanced Ceramics (2020), 9(4), 424-431.
- [4] A.V. Васильев, М.Н. Япрыңцев. О.Н. Иванов, М.В. Жежу. "Термоэлектрические

свойства твердых растворов Bi_{2-x}Lu_xTe₃, 7Se0,3" ФТП, 2019, том 53, вып.5, с.680-684

- [5] М.Н. Япрыңцев, Р.А. Любушкин, О.Н. Соклакова, О.Н. Иванов. ФТП, 2017, том 51, вып.6, с.744-747.
- [6] Л.П. Булат, А.И. Дробкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пиенай-Северин. ФТТ, 2010, 52 (9), 1712.
- [7] J. Yang, F. Wu, Z. Zhu, J. Yao, H. Song, X. Hu. AlloysComp J., 2015, 619, 401.
- [8] О.Иванов, М.Япрыңцев, Р.Любушкин О. Соклакова. Mater Scr., 146,91(2018).
- [9] Y. Pan, T.K Wer, C.F. Wu, JF Li. Mater J.Chem., Cj. 10583(2015).

- [10] *A. Васильев, М. Япринцев, О.Иванов, Е.Даньшина. Sol.St.Sci., 2018, 84, 28.*
- [11] *F. Wu, H.Z. Song, F. Gao, . W.Y. Shi, J.F.Jia and X. Hu. Electronic J. Mater. 2013, 42.1140.*
- [12] *G.J.Snyder, E.S.Toberer. Комплексные термоэлектрические материалы..Mater Nat. 2008, 7. 105-114.*
- [13] *T. Fang, X. Li, C.L. Hu et al. Сложные полосовые структуры и динамика решетки соединений на основе Bi₂Te₃ и твердых растворов. Adv.Func.Mater, 2019, 29*
- [14] *X.H.Ji, o XBZha, Zhang et al.. J. Alloys Comp., 2005, 387, 282-286.*
- [15] *F. Wu, H.Z. Song, J.F. Jia et al. Prog.Nat. sci.mater.Int. 2013, 23. 408-412.*
- [16] *R.J. Cao, H.Z. Song, CaoWXetal.. J.Alloy.*

S.A. Nabiyeva

EFFECT OF ANNEALING ON THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CRYSTALS Yb_xBi_{2-x}Te₃

Presents the results of studies before and after annealing of thermoelectric properties of solid solutions Yb_xBi_{2-x}Te₃ ($x \leq 0,10$) in the temperature range (300-580)K. The regularities of changes in conductivity, Seebeck coefficient and total thermal conductivity of samples are determined depending on the content of ytterbium (Yb).

С.А. Набиева

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ Yb_xBi₂Te₃

Представлены результаты исследований до и после отжига термоэлектрических свойств кристаллов твердых растворов Yb_xBi₂Te₃ ($x \leq 0,10$) в интервале температур (300-580K). Определены закономерности изменения проводимости, коэффициента Зеебека и общей теплопроводности образцов в зависимости от содержания иттербия (Yb).

AgGaS₂ MONOKRİSTALININ RENTGEN HƏSSASLIĞIS.M. ƏSƏDOV, S.N. MUSTAFAYEVA², C.T. HÜSEYNOV²¹Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

H. Cavid pr. 113, Bakı, AZ-1143 Azərbaycan

²Milli Elmlər Akademiyasının ^bFizika İnstitutu

Azərbaycan, H. Cavid pr. 131, Bakı, AZ-1143 Azərbaycan

E-mail: solmust@gmail.com

Bu işdə Brimen-Stokbarger üsulu ilə yetişdirilmiş AgGaS₂ monokristallarının rentgen-dozimetrox xassələrinin məlumatları təqdim edilmişdir. 298 K-də AgGaS₂-nin rentgen keçiricilik əmsalı effektiv şüalanma şərtlərində $V_a = 25-50$ keV və dozanın gücü $E = 0,75-78,05$ R/dəq olduqda $0,97-10,63$ dəq/R arasında dəyişir. AgGaS₂ monokristallarında stasionar rentgen cərəyanının rentgen dozəsindən asılılığı üstlü funksiya qanunu xarakteri daşıyır. Yetişdirilmiş monokristal üçün aşağıdakı asılılıqlar öyrənilmiş və qurulmuşdur: rentgen həssaslığının dozanın sürətindən asılılığı; müxtəlif sürətləndirici gərginliklərdə rentgen-ampere xassələrinin asılılıqları; rentgen cərəyanının radiasiya dozəsindən asılılığı; rentgen cərəyanının effektiv şüalanma şərtlərindən asılılığı.

Açar sözlər: monokristalların yetişdirilməsi, AgGaS₂, şüalanma materialı, rentgen dozimetrik xassələr.

PACS: 71.20.Nr; 72.20.-i

1. GİRİŞ

Ümumi formullu $A^I B^III C^VI$ olan üçlü yarımkəçirici birləşmələr ($A = Cu, Ag; B = Al, Ga, In, Tl$ və $C = S, Se, Te$) ionlaşdırıcı şüalanmaya həssas materiallardır. Kristalın xarici təsirlərə qarşı həssaslığı sintez üsulundan, kimyəvi tərkibdən və kristal qəfəsdə mövcud olan qüsurların növündən və konsentrasiyasından asılı ola bilər. Bundan əlavə, xüsusiyyətlər monokristalların yetişdirilməsi üsulundan da əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır [1-6].

Qeyd edilən üçlü birləşmələr arasında tetraqonal sinqoniyaya malik olan gümüş tioqalatın ($AgGaS_2$) kristalları xüsusi yer tutur. $AgGaS_2$ kristallarının tədqiqi və öyrənilməsinə maraq həm də onun praktiki tətbiqi sahəsinin geniş olması ilə bağlıdır [7-11]. $AgGaS_2$ nanokristallarının ortorombik modifikasiyasının ($a = 6,577(4)$, $b = 8,066(5)$ və $c = 6,451(4)$ Å) kolloid sintezinin nəticələri və fotokatalitik xüsusiyyətləri [10]-də verilmişdir. Göstərilmişdir ki, $AgGaS_2$ -nin ortoromb nanokristallarının ($E_g = 2,69-2,71$ eV) və onun tetraqonal modifikasiyasının ($E_g = 2,687-2,71$ eV) [11] qadağan olunmuş zolağının (E_g) qiymətləri yaxındır.

$AgGaS_2$ kristallarından, xüsusən də müxtəlif növ radiasiya sensorları kimi istifadə etmək imkanı [7-12], müxtəlif təsirlər altında onlarda baş verən proseslərin öyrənilməsinə aktual edir [13-15]. Radiasiya materiallarının fiziki xassələri bu kristallarda qüsurların olmasına çox həssasdır [16-18]. Bununla belə, müxtəlif üsullarla yetişdirilmiş $AgGaS_2$ monokristallarının rentgen dozimetrik xüsusiyyətlərinə dair müqayisəli məlumatlar hələ də mövcud deyil [19-24].

Bu işin məqsədi yetişdirilmiş $AgGaS_2$ monokristallarının rentgen dozimetrik xassələrinin dəyişmə qanunauyğunluqlarını müəyyən etmək idi.

2. EKSPERİMENTAL METODİKA

$AgGaS_2$ birləşməsinin sintezi üçün Ag (OSCh), Ga (5N) və S (OSCh 15-3 TU 6-09-2546-77) ilkin elementar komponentlərinin stexiometrik miqdarından is-

tifadə edilmişdir. $AgGaS_2$ -nin sintezi üfüqi yerləşdirilmiş elektrik sobada Ag, Ga və S ilkin komponentləri, 10^{-3} Pa-a qədər havası çıxarılmış və əridilərək bağlanmış kvarts ampulada, əritməklə həyata keçirilmişdir [7-12].

Sintez üfüqi sobada aparılmışdır, ki burada temperatur 50 K/saat sürətlə 1275 K-ə qaldırılmışdır. Komponentlər arasında reaksiya 4 saat davam edir. Sintez edilmiş $AgGaS_2$ -nin fərdiliyi diferensial termiki analiz (DTA; Jupiter STA 449 Netzsch quraşdırma) və rentgen faza analizi (XRD; Bruker D8 Advance diffractometer) ilə təsdiq edilmişdir. DTA məlumatları göstərir ki, sintez edilmiş $AgGaS_2$ polikristalları 1271 ± 3 K-də əriyir. [22] ədəbiyyatında $AgGaS_2$ birləşməsinin ərimə temperaturu (T_m) üçün 1264 ± 3 K qiyməti verilmişdir.

Yetişdirilmiş kristalların faza tərkibi və quruluşu rentgen difraksiyası analizi (XRD) ilə müəyyən edilmişdir. Qəfəs parametrləri Topas R proqramından istifadə edərək Rietveld profil analizi ilə müəyyən edilmişdir. XRD məlumatlarına əsasən, bizim tərəfimizdən sintez edilən $AgGaS_2$ birləşməsi xalkopirit tipli (fəza qrupu $I\bar{4}2d$) tetraqonal sistemdə aşağıdakı qəfəs parametrləri ilə kristallaşır: $a = 5,757(1)$ Å; $c = 10,310(1)$ Å.

Sintez edilmiş $AgGaS_2$ polikristallarından Brimen-Stockbarger (BS) üsulu ilə monokristal yetişdirilmişdir [7-12]. XRD məlumatlarına görə, artan $AgGaS_2$ monokristalları, polikristallar kimi, oxşar qəfəs parametrləri ilə tetraqonal sinqoniyaya malikdirlər.

$AgGaS_2$ monokristal nümunələrinin rentgen dozimetrik xüsusiyyətlərinin ölçülməsi texnikası [7-17]-də təsvir edilənə oxşar idi.

Yetişdirilmiş $AgGaS_2$ monokristallarının rentgen-dozimetrox xüsusiyyətlərini ölçmək üçün biz müstəvi-paralel formaya malik nümunələr hazırladıq. Nümunələrin ölçüləri ($8 \times 3 \times 1$) mm idi. Rentgen şüalarının (X-ray) mənbəyi kimi BSV-2(Cu) borusu olan URS tipli qurğudan istifadə edilmişdir. X-şüalarının intensivliyi rentgen borusundakı cərəyanı onun üzərindəki sürət-

ləndirici potensialın hər bir verilmiş dəyəri üçün dəyişdirməklə idarə olunurdu. X-ray dozalarının mütləq dəyərləri DRGZ-02 rentgen dozimetri ilə ölçülmüşdür. X-şüalarının təsiri altında AgGaS₂ monokristal nümunələrində cərəyanın dəyişməsi U5-9 elektrometrik gücləndiricidən istifadə edərək aşağı yük müqaviməti rejimində qeydə alınıb. Bütün ölçmələr $T=298$ K-də aparılmışdır.

3. NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ

AgGaS₂ düzünə qadağan olunmuş zonaya (E_g) malik yarımkəçiricidir. Müəyyən edilmişdir ki, DFT hesablamalarına əsasən, AgGaS₂-nin zolaq boşluğu E_g -nin eksperimental qiymətindən kiçikdir. AgGaS₂ üçün, məsələn, [11]-də eksperimental qiymət $E_g \approx 2,67$ eV verilmişdir. Bu, AgGaS₂-nin ($E_g = 0.86$ eV) tetraqonal modifikasiyasının hesablanmış dəyərindən təxminən 3 dəfə yüksəkdir [25].

BS üsulu ilə yetişdirdiyimiz AgGaS₂ monokristallarının nümunələrinin rentgen-dozimetrik xüsusiyyətlərinin öyrənilməsinin nəticələri aşağıda verilmişdir. Tədqiq edilmiş AgGaS₂ nümunələri rentgen şüalarına yüksək həssaslıq nümayiş etdirmişdir.

AgGaS₂ nümunənin rentgen həssaslığını xarakterizə edən rentgen keçiricilik əmsalı aşağıdakı düsturla müəyyən edilmişdir:

$$K_\sigma = \frac{\sigma_E - \sigma_0}{\sigma_0 \cdot E} \quad (1)$$

burada σ_E – rentgen dozasının sürətinin (R/dəq) təsiri altında nümunənin keçiriciliyidir; σ_0 – nümunənin qaranlıq keçiriciliyidir.

AgGaS₂ nümunənin rentgen həssaslığı aşağıdakı düsturla müəyyən edilmişdir:

$$K = \frac{\Delta I_{E,0}}{U \cdot E} \quad (2)$$

burada $\Delta I_{E,0} = I_E - I_0$; I_E – rentgen şüalanmasının E doza gücündə nümunədəki cərəyanın qiyməti (R/dəq); I_0 – qaranlıq cərəyanı; U – nümunəyə tətbiq olunan xarici gərginlikdir.

Formula (1) uyğun olaraq AgGaS₂ monokristallarının nümunələrinin rentgen keçiricilik əmsallarının qiymətləri müəyyən edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, AgGaS₂ monokristallarının rentgen keçiricilik əmsalı $V_a = 25$ keV-də şüalanma dozasının artması ilə kəskin şəkildə artır. AgGaS₂-nin monokristal nümunəsində rentgen şüalarının effektiv sərtliyinin artması ilə asılılıq da artır, lakin bu artım daha yumşaq şəkildə baş verir.

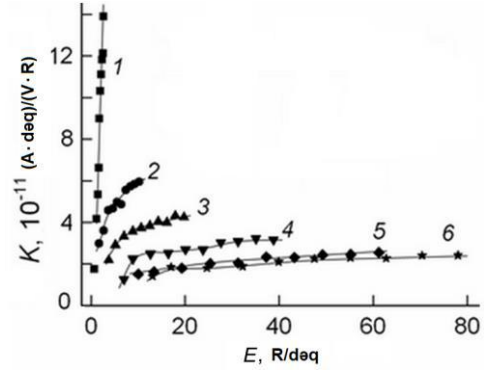
AgGaS₂ monokristallarının rentgen həssaslıq əmsalının dozadan asılılığı üçün də qanunauyğunluqlar alınmışdır. Müxtəlif doza dərəcələrində və effektiv rentgen sərtliliklərində düstur (2) ilə hesablanmış qiymətlər şəkil 1-də verilmişdir.

Biz həmçinin AgGaS₂ monokristallarının rentgen-ampere xüsusiyyətlərini də öyrənmişik (şəkil 2).

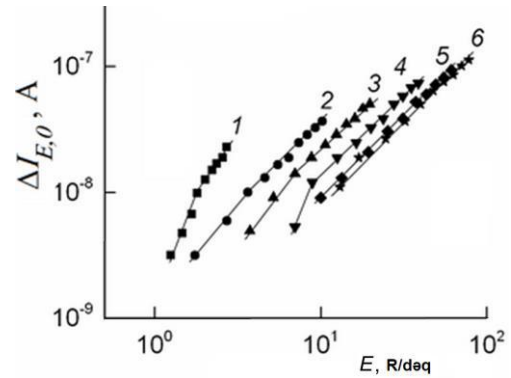
Şəkil 2-dən görünür ki, stasionar rentgen cərəyanının rentgen dozadan asılılığı güc qanunu xarakteri daşıyır:

$$\Delta I_{E,0} = I_E - I_0 \sim E^\alpha \quad (3)$$

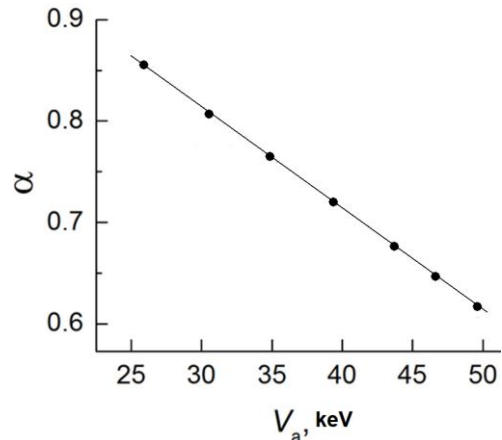
Effektiv rentgen sərtliyindən asılı olaraq AgGaS₂ üçün α dəyərləri $V_a = 25$ keV-də $\alpha = 2-2.5$ və $V_a = 30-50$ keV-də $\alpha = 1.2-1.3$ olmuşdur.



Şəkil 1. BS üsulu ilə yetişdirilmiş AgGaS₂ monokristalları üçün rentgen həssaslıq əmsalının şüalanma dozasının sürətindən asılılıqları. V_a , keV: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50. $T = 298$ K.

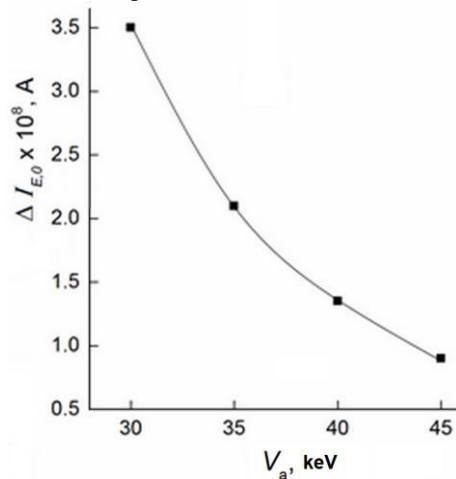


Şəkil 2. AgGaS₂ monokristallarının rentgen-ampere xarakteristikaları, V_a , keV: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50. $T = 298$ K.



Şəkil 3. AgGaS₂ monokristallarının rentgen cərəyanının üstlü göstəricisinin (α) şüalanma dozasının funksiyası kimi effektiv sərtliyə (V_a) asılılığı.

AgGaS₂-nin rentgen-ampere xarakteristikası doza artdıqca xəttiliyə ($\alpha \rightarrow 1$) meyl edir. Bu, hal AgGaS₂ əsaslı materialın praktiki istifadəsi baxımından vacibdir.



Şəkil 4. AgGaS₂ monokristalında rentgen cərəyanının rentgen şüalanmasının effektiv sərtliyindən (V_a) asılılığı.

Radiasiya sərtliyi $V_a = 25$ keV-də aşağı şüalanma dozalarında AgGaS₂ monokristalının rentgen-ampere

xarakteristikası kvadratik, sonra isə α -nın qiyməti 0,85 olmuşdur. Nisbətən yüksək dozalarda rentgen şüalanmasının effektiv sərtliyi artdıqca α eksponentinin qiyməti 0,6-a qədər azalmışdır (şəkil 3).

Şəkil 4-də AgGaS₂ nümunəsindəki rentgen cərəyanının 10 R/dəq dozada effektiv rentgen sərtliyindən asılılığı göstərilir. Görünür ki, AgGaS₂ monokristalında rentgen cərəyanı V_a artdıqca azalır.

4. NƏTİCƏ

Müəyyən edilmişdir ki, AgGaS₂ monokristalının rentgen şüalarına həssaslıq əmsalı şüalanma sərtliyi $V_a = 25-50$ keV-də, doza gücü $E = 0,75-78,05$ R/dəq və $T = 298$ K olduqda bu intervalda dəyişir:

$$1.3 \times 10^{-11} - 1.4 \times 10^{-10} \text{ (A} \cdot \text{dəq)} / (\text{V} \cdot \text{R}).$$

AgGaS₂ nümunəsi üçün stasionar rentgen cərəyanının rentgen şüalanmasının dozasından asılılığı güc qanunu xarakteri daşıyır: $\Delta I_{E0} \sim E^\alpha$.

AgGaS₂-nin rentgen-ampere xarakteristikaları şüalanma sərtliyinin V_a artması ilə xəttiliyə meyl edir ki, bu halda rentgen şüalanma dozasının gücünün (E^α) üst əmsal $\alpha \rightarrow 1$.

- [1] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. 2011, 56(1), 2011, 139–142. <https://doi.org/10.1134/S1063784211010178>.
- [2] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Quantum Electronics and Optoelectronics. 2012, 15(4), 2012, 358–359.
- [3] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Inorganic Materials. 2013, 49(7), 643–646. <https://doi.org/10.1134/S0020168513070121>
- [4] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Journal of Materials. Article ID, 2015, 956013, 4 pages. <https://doi.org/10.1155/2015/956013>.
- [5] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Perspekt. Mater. 2010, No 1, 2010, 45–48.
- [6] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseynov. Inorganic Materials. 2010, 46(6), 587–589. <https://doi.org/10.1134/S002016851006004X>
- [7] M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva. X-ray Dosimetry of an AgGaS₂ Single Crystal // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2015. Vol. 79. № 9. P. 1113–1117. <https://doi.org/10.3103/S106287381509004X>
- [8] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, D.T. Guseynov. Inorganic Materials. 2017, 53(5), 457–461. <https://doi.org/10.1134/S0020168517050028>.
- [9] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, D.T. Guseynov, K.I. Kelbaliyev. Technical Physics. 63(4), 2018, 546–550. <https://doi.org/10.1134/S1063784218040047>.
- [10] C.M. Fan, M.D. Regulacio, C.Ye, S.H. Lim, Y. Zheng, Q.H. Xu, A.W. Xu, M.Y. Han. Chemical Communications. 2014, vol. 50. No 54. p. 7128–7131. doi:10.1039/c4cc01778a.
- [11] J.S. Jang, P.H. Borse, J.S. Lee, S.H. Choi, H.Q. Kim. The Journal of Chemical Physics. 2008, 128(15), 154717–6. doi:10.1063/1.2900984.
- [12] J. Wu, W. Huang, H. Liu, C. Zhiyu, Z. Baojun, Z. Shifu, L. Beijun, Z. Yuxing, Z. Xiaonan. Investigation on Thermal Properties and Crystal Growth of Nonlinear Optical Crystal AgGaS₂ and AgGaGeS₄. Crystal Growth & Design. acs.cgd.0c00018, 2020, 2–49. doi:10.1021/acs.cgd.0c00018.
- [13] Y. Zhang, R. Wang, Z. Kang, L. Qu, Y. Jiang, J.Y. Gao, Y.M. Andreev, G.V. Lanskii, K.A. Kokh, A.N. Morozov, A.V. Shaiduko, V.V. Zuev. AgGaS₂- and Al doped GaSe crystals for IR applications. Opt. Commun. 2011, 284, 1677–1681. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.11.067>
- [14] R.H. Route, R.S. Feigelson, R.J. Raumakers, M.M. Choy. J. Cryst. Growth. 33(2), 1976. Vol. 33, 239–245. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90049-X).
- [15] Y.X. Fan, R.C. Eckardt, R.L. Byer, R.K. Route, R.S. Feigelson. Applied Physics Letters. 1984, 45(4), 313–315. <https://doi.org/10.1063/1.95275>.
- [16] G.S. Was. Fundamentals of Radiation Materials Science. Metals and Alloys. Second Edition. Springer. Science+Business Media New York. 2017. 1014 p. ISBN: 978-1-4939-3438-6.
- [17] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. The Journal of Chemical Physics. 1973, 59(4), 1625–1629. <https://doi.org/10.1063/1.1680242>.
- [18] M. Marceddu, A. Anedda, C.M. Carbonaro, D. Chiriu, R. Corpino, P.C. Ricci. Appl. Surf. Sci. 2006, 253, 300–305.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.06.002>.
- [19] Y. Noda, T. Kurasawa, N. Sugai, Y. Furukawa. J. Cryst. Growth. 1990, 99, 757–761. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(08\)80021-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(08)80021-8).
- [20] Y. Noda, T. Kurasawa, Y. Furukawa. J. Cryst. Growth. 1991, 115, 802–806. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90849-Z](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90849-Z).
- [21] P. Prabukanthan, R. Dhanasekaran. Cryst. Res. Technol. 2008, 43(12), 1292–1296. <https://doi.org/10.1002/crat.200800055>.
- [22] K. Mochizuki, K. Masumoto. J. Cryst. Growth. 98, 1989. 855–856. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90329-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90329-1).
- [23] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt. Chemical Vapor Transport Reactions–Methods, Materials, Modeling. Edited by Sukarno O.F. In: Advanced Topics on Crystal Growth. Open access peer-reviewed. 2013. Chapter 9. doi: 10.5772/46151. P. 227-305. ISBN: 978-953-51-6307-7. <https://doi.org/10.5772/55547>.
- [24] M. Binnewies, M. Schmidt, P. Schmidt. Z. Anorg. Allg. Chem. 643, 2017, 1295–1311. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700055>.
- [25] M. Purohit, S.K. Meena, A. Alpa Dashora, B.L. Ahuj. Bandgap Engineering of AgGaS₂ for Optoelectronic Devices: First-Principles Computational Technique. In A. Kalam, K.R. Niazi, A. Soni, S.A. Siddiqui, A. Mundra. Editors. Intelligent Computing Techniques for Smart Energy Systems. Proceedings of ICTSES 2018. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2020. ISBN 978-981-15-0213-2. P.67-74.

S. M. Asadov, S. N. Mustafaeva, D. T. Huseynov

X-RAY SENSITIVITY OF AgGaS₂ SINGLE CRYSTAL

In this study, data on the X-ray dosimetric properties of AgGaS₂ single crystals grown by the Bridgman-Stockbarger method were presented. The X-ray conduction of AgGaS₂ at 298 K varies between 0.97-10.63 min / R when the effective radiation intensity $V_a = 25-50$ keV and strength dose $E = 0.75-78.05$ R / min. Dependence of stationary X-ray current on X-ray dose in AgGaS₂ single crystals is a law function. For a single crystal, the following dependences have been studied and constructed: dependence of roentgensensitivity on dose rate; dependences of x-ray ampere characteristics at various accelerating voltages; dependence of X-ray current on radiation dose; dependence of the X-ray current on the effective radiation hardness.

LAYLI $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ KRİSTALININ NİKELLƏ İNTERKALYASIYASI

N.M. ABDULLAYEV, S.R. ƏZİMOVA

*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu**Bakı, Azərbaycan, AZ-1143, H.Cavid pr., 131*E-mail: sevinc.azimova.82@mail.ru

İnterkalyasiya metodu ilə $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ kristalının nikellə aşqarlanması, birləşmənin təbəqələrində Ni-Se-Te zəncirləri və Van-der Waals boşluqlarında $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ dənəcikləri əmələ gətirir. Ni^{+2} ionlarının optimal konsentrasiyasında təbəqələrin şuntlanması ilə elektrik keçiriciliyini $680\text{--}1200\text{ Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ oblastda, eyni zamanda Seybek termo $e.h.q.$ əmsalının qiymətini $\alpha = 300\text{ }\mu\text{K/V/K}$ ətrafında idarə etməyə imkan verir.

Açar sözlər: interkalasiya, şuntlanma, nanodənəciklər, nanonaqillər.

Yarımkeçiricilər və metallar arasındakı keyfiyyət fərqlərinin xüsusiyyətlərindən biri elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığıdır. Temperaturun azalması ilə metalların keçiriciliyi artır və elektrik keçiriciliyinin artması yüklüklüyün artması ilə izah olunur. Yarımkeçiricilərdə isə temperaturun azalması ilə keçiricilik azalır. Bu, elektronların və dəliklərin konsentrasiyasının dəyişməsi ilə izah olunur. Aşqar atomunda lokallaşdırılmış elektronların enerjisi kristalın elektronlarının enerjisindən əhəmiyyətli dərəcədə azdır. Elektron atomların istilik dalğalarının enerjisi ilə ayrılabilir, buna görə də, yarımkeçiricilərin elektrik keçiriciliyi aşqarın miqdarından və temperaturdan çox asılıdır.

Məlumdur ki, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ laylı kristal günün termoelektrik istehsalında ən populyar və tələb olunan materiallardan biri olaraq qalır. Termoelektriklərin problemi faydalı iş əmsalının ($FI\theta$) aşağı olmasıdır. Effektivlik (səmərəlilik) – Z temperaturdan (T) asılı olaraq dəyişir və hər bir dərəcə üçün (keyfiyyəti) kalite parametri – ZT ilə xarakterizə olunur:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \lambda, \quad (1)$$

burada: Z – səmərəlilik, T – orta temperatur, α – Seebeck əmsalı, σ – keçiricilik, λ – istilik keçiricilik əmsalıdır.

Termoelementlərdə ZT -əmsalının artırılması yollarından biri onun nano quruluş halında tədqiq olunmasıdır [1].

Son zamanlar həcmli materiallarda ultraincə dənəli polikristal quruluşa malik termoelektriklərin əldə edilməsi üçün işlər həyata keçirilir. Bu yanaşma fononların sərhədlərində səpələnməsi səbəbindən λ -nin azalmasına səbəb olur. Bundan əlavə, nanometr miqyasda zərrəciklərin ölçüsünün dəyişdirilməsi ZT düsturuna daxil olan digər parametrləri optimallaşdırmaq üçün əlavə sərbəstlik dərəcələrini təmin edir [2].

Aşqar atomlardan ibarət laylı termoelektrik yarımkeçiricilər böyük elmi və praktiki maraq doğurur. Bu, yarımkeçirici materialların fundamental parametrlərinə məqsədyönlü nəzarətin mümkünlüyü, habelə onların əsasında bir sıra prinsipial yeni elektron cihazların yaradılmasına imkan verən belə materiallarda unikal fiziki hadisələrin aşkarlanması ilə bağlıdır [3]. Topoloji materiallar kondensasiya olunmuş hal fizikasında faza təsnifatına fərqli yanaşma nümunəsidir. Onlar həcm daxilində yarımkeçiricilər olmaqla, xüsusi kənar və ya səth elektron halları ilə xarakterizə olunan

maddənin yeni kvant vəziyyətini təmsil edirlər. Özəlliyi ondadır ki, onların xüsusi elektron xassələri kristalın kiçik həcmli ilə bağlıdır, onun səthində fundamental qadağan olunmuş zonaları özünü keçirici daxilində dielektrik şəklində göstərir. Nəticədə, toplu izolyatorun səthi metal xassələri alır [4]. Silisium monokristalında nikel atomlarının əmələ gətirdiyi klaster mikrostrukturunun elektrofiziki xassələri öyrənilmişdir [5]. Əlavə elektron konsentrasiyasını kompensasiya etmək üçün $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ quruluşuna aşqarlanması makro və mikro-elektrokeçiriciliyin anizotropiyasını əhəmiyyətli dərəcədə azaldır. Keçirici zolağında elektron konsentrasiyasının azalması ilə elektrik keçiriciliyinin anizotropiyasının artması tendensiyası müşahidə edilir [6]. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ əsasında ekstrüdə edilmiş materiallarda elektronların optimal konsentrasiyasından artıqlığı quruluşla əritməklə kompensasiya etmək üçün [7] –də göstərilən üsul termoelektrik soyuducuların istehsalı üçün uyğun xassələrə (α , σ) malik material əldə etməyə imkan verir.

Buna görə də, nikel ilə interkalasiya edilmiş laylı $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ -ün yük ötürülməsi mexanizminin öyrənilməsi böyük elmi və praktiki maraq doğurur.

İşin məqsədi laylı $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ kristallarda yükdaşıyıcılarının keçiricilik mexanizminə Ni –in rolunu aşkar etməkdir.

İnterkalyasiya metodu ilə $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ laylı kristalına 0,1 – 0,7 kütlə faizi miqdarda nikel aşqarı daxil edilmişdir.

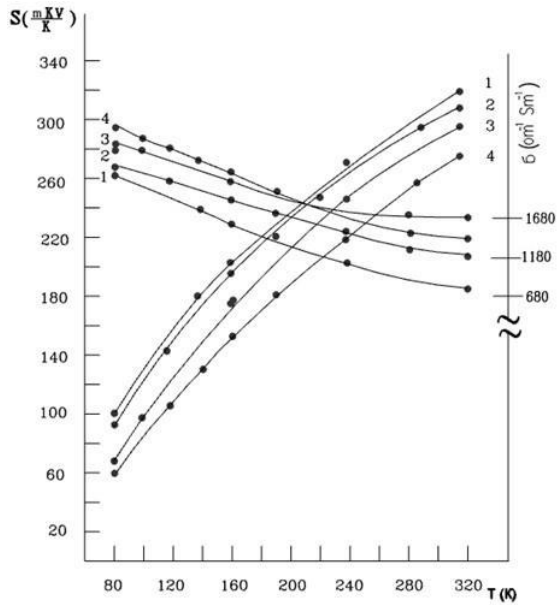
Nümunələrin rentgen fazasının təhlili tərkibin kristallığını təstiq etmişdir. Tərkibdə yeni $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ dənəciklər fazası və Ni-Se-Te zəncirləri aşkar edilmişdir. Tərkibində sərbəst nikel atomları müşahidə edilməmişdir.

Skandecici elektron mikroskopdan istifadə edərək $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}<\text{Ni}>$ nümunələrində $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ tərkibli sferik formalı koalesentlər aşkar edilmişdir. Nümunənin $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ qalınlıqda laylanması göstərdi ki, koalesentlərin maksimum ölçüləri 500–600 nm-ə uyğundur, onlar təbəqə defektlərinin pillələrində həcm boyunca paylanır.

Atom güc mikroskopundan istifadə edərək, $n=10^6$ atom sayına malik $35\pm 5\text{ nm}$ -ə uyğun minimum ölçüyə malik $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ nano dənəcikləri aşkar edilmişdir. Qatların müstəvisində nano dənəciklərin bir xətt boyunca düzülməsi nanonaqillər əmələ gətirir. İkili, üçlü, dördlü dənəciklər öz-özünə təşkili prosesi ilə ölçüləri 70, 100, 130nm olan nanonaqillər əmələ gətirir. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

kristalının təbəqələrində nikel ionları ilə interkalasiya prosesində laylarda Ni-Se-Te zəncirləri və Van -der Vaals fəzalarında $Ni_{1.297}Te$ dənələri əmələ gəlir.

Tədqiq olunan nümunələr elektrik ölçmələri üçün elə hazırlanmışdır ki, kristalın təbəqələri boyunca xarici sabit elektrik sahəsi, yəni c oxu boyunca tətbiq edilsin. Təmas sahəsi 10^{-2} sm^2 -ə bərabər olan kontaktlar üçün gümüş pastadan istifadə edilmişdir. Dörd zond üsulundan istifadə edilmişdir. Cərəyanın nümunə boyu və geri ötürülməsi ilə kontaktların omikliyi sınaılmışdır.



Şəkil 1. $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ nümunələri üçün Seebek əmsalının $-\alpha$, (eyni həssaslıq əmsalı, eyni termo e.h.q.) və keçiriciliyin $-\sigma$ temperaturdan asılılığı: aşqarsız 4, nikel aşqarı ilə 1. - 0.127 kütlə %, 2. - 0.383 kütlə %, 3. - 0.688 kütlə %.

Termoelement nümunələrinin qiymətləndirilməsində əsas məsələlərdən biri iş temperaturu diapazonunda keçiriciliyin və termoelektrik gücünün optimal dəyərləndirilməsidir.

Məlumdur ki, yarımkəçiricilərdə elektronlar və dəşiklər tərəfindən eyni vaxtda həyata keçirilən məxsusi -əsas keçiricilikdən fərqli olaraq, qeyri əsas- aşqar keçiriciliyində donor aşqarları halında elektronlar n -keçiricilik, akseptor vəziyyətində isə dəşiklər p -keçiricilik təşkil edir.

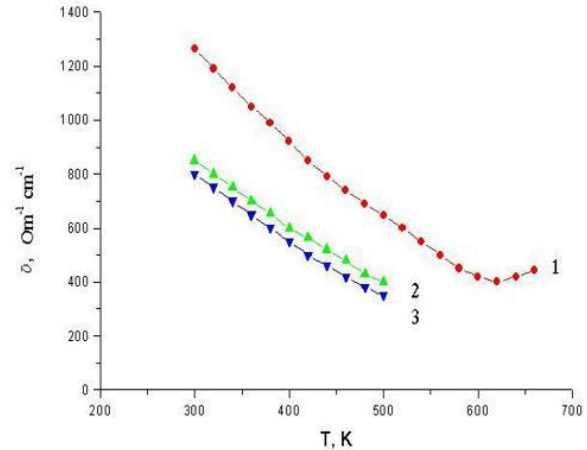
İstilik enerjisi kT yarımkəçiricilərdə donor aşqarının ionlaşmasına elektronun akseptor səviyyəsinə və ya keçirici zolağa keçməsinə gətirib çıxarır [8].

İşdə n - tip donor keçiriciliyə malik olan $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<Ni>$ monokristallarından istifadə edilmişdir:

a) Şəkil 1-də (nümunə 1, 2, 3) nikelin miqdarı tərkibdə artdıqca elektrik keçiriciliyin artmasına səbəb olur. Aşqarın miqdarı artdıqca keçiricilik $\sigma = 680-1680 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ intervalda artır.

b) $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ nümunəsinə analoq olan Bi_2Te_3 kristalın temperatur asılılığından məlumdur ki, (şəkil 2, qrafik 1) aşqarların tükənmə oblastı 620K temperatura qədərdir. Bu intervalda, temperatur asılılığından göründüyü kimi, nümunələrin elektrik keçiriciliyi azalır, bu

da keçiriciliyin metal xarakterli olduğunu təstiq edir. 620 - 640K intervalı stabilləşmə oblastıdır. Məxsusi keçiricilik oblatı Bi_2Te_3 kristalında 640K -dən yuxarı temperaturalar oblastında müşahidə olunur.

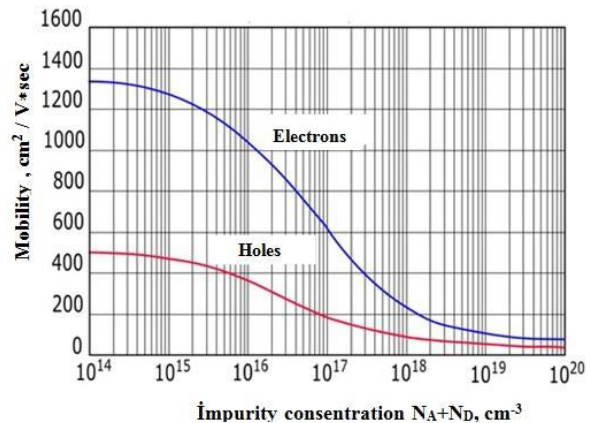


Şəkil 2. 1- Bi_2Te_3 2- $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<Tb>$ kristalların və 3- $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<Tb>$ -nazik təbəqəsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı [9].

Şəkil 2-dən göründüyü kimi qrafik 2-yə nisbətən qrafik 1 aşağıya sürüşüb - keçiricilik azalıb. Bu düşgü n -tip $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ bərk məhlulun tərkibində Se komponentinin artması mexanizmilə təsvir olunur [6].

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, nümunə 1-in elektrik keçiriciliyinin aşqarsız nümunəyə 4 -ə nisbətən bir qədər də azalması müşahidə olunur. Bu azalma mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün Ni -lə aşqarlanmış $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ kristalın quruluş-analiz nəticələrinə istinad edək.

Nikel ionlarının $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ kristalına daxil olması ilə laylarda, kvintetlərin yuxarı təbəqələrində tellurun vakansiyalarında Ni-Se-Te zəncirləri eyni zamanda, Van- der Vaals səthinə yaxın defektlərdə $Ni_{1.297}Te$ nanokristalları əmələ gətirir.



Şəkil 3. Otaq temperaturunda silisium kristalında elektronların və dəşiklərin yürüklüyünün konsentrasiyadan asılılığı [10].

$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ kristalına nikel aşqarı Ni^{2+} ion şəklində 0,127 kütlə % konsentrasiyada daxil etdikdə, nikel əvvəl təbii zəncir quruluşu əmələ gətirən selenlə Ni-Se-Te zənciri əmələ gətirir. Van-der Vaals zolağında isə nikel tellurla $Ni_{1.297}Te$ nanodənəcikləri əmələ gəlir. Bunun nəticəsində nümunə 1-in 320 K temperaturda keçiricilik $\sigma = 680 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ -ə qədər azalır, Seebek

əmsalı $\alpha = 320$, $\mu\text{K} / \text{K}$ -ə qədər artır.

Nanodənəciklərin zəif əlaqəli $\text{Te}^{(1)}$ - $\text{Te}^{(1)}$ təbəqələri arasında, kristalın parçalanma müstəviləri istiqamətində yerləşməsi səbəbindən təbəqələrin şuntlanması baş verir və bu da elektrik keçiriciliyinin azalmasına səbəb olur.

Kristalda aşqarın konsentrasiyasının artması ilə şəkil 3-dən göründüyü kimi, akseptorların (N_a) və deşiklərin (N_d) - cərəyan daşıyıcılarının yüklüyü azalır.

Mott [8, 11] - də göstərmişdir ki, yarımqeçiricidə elektronların və dəliklərin yüksək konsentrasiyası və onların qarşılıqlı təsiri nəticəsində metal damcıları əmələ gələ bilər. İstilik sahələrinin təsirindən aşqarın diffuziyası, cərəyan keçiriliyinin, təbəqələrin şuntlanmasına gətirir, bu da ümumi keçiriliyinin azalmasına səbəb olur.

2 - ci nümunədə nikel aşqarının 0.383 kütlə %, konsentrasiyasında $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ nano naqillərin əmələ gəlməsi başlanır, keçiricilik artır. Optimal parametrlər 2-ci nümunədə əldə olunur. Burada 320 K temperaturda keçiricilik $\sigma = 1200 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$, $\alpha = 310$, $\mu\text{K} / \text{K}$ -ə bərabərdir.

3 - cü nümunədə nikel aşqarının 0.688 kütlə % konsentrasiyasında $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ tərkibli 600 nm -ə qədər ölçülü koalissensiyalar əmələ gətirir, keçiricilik artaraq 4-cü nümunələr ilə 210K dərəcədə keçiriciliyi bərabərləşir, 320 K temperaturda keçiricilik $\sigma = 1300 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ -ə qədər artır, Seebek əmsalı $\alpha = 300$, $\mu\text{K} / \text{K}$ -ə qədər azalır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ tərkibli yarımqeçirici termoelektrik bərk məhlulunun akseptorlarının konsentrasiyalarını kompensasiyası etmək yolu ilə elektrik keçiriciliyinin (σ)-, termoelektrik əmsalının (α) və gücün ($\alpha^2\sigma$) yüksək qiymətlərini nikel donoru ilə aşqarlamaqla əldə etmək olar.

2-ci nümunədə yükdaşıyıcıların yüksək yüklüklüyünü saxlamaqla nümunələrdə optimal keçiricilik $\sigma = 1200 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$, həmçinin yüksək termo $e.h.q$ əmsalı $\alpha = 300 \mu\text{K} / \text{K}$ əldə edilmişdir. Nümunələrdə nikel konsentrasiyasının artması ilə α - termo $e.h.q$ əmsalının qiyməti artır.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ kristalı aşağı temperaturlu termogenerator elementidir, işləmə temperatur oblastı 320-600K-dir.

Məlumdur [6] ki, istilik keçiriciliyinin elektron komponenti

$$\lambda_e = L\sigma T \quad (2)$$

düsturundan hesablamaq olar [6], [12].

Burada, $L = A(k_0/e)^2$ ilə ifadə olur.

Bismut tellurid kristalında A əmsalı elastik səpilmə mexanizmi üçün ($r = -0,5$) termoe. $h.q$. asılılığından müəyyən edilir. İstilik keçiriciliyinin elektron komponenti λ_e keçiriciliyə σ mütənəsis olaraq dəyişir. Qrafikdə 620-640K stabilləşmə oblastında fonon və elektron istilik keçirmə əmsalları bərabərləşir. Bi_2Te_3 kristalının 620-640K temperaturda ümumi istilik keçiriciliyi $\lambda_{i//} = 21 \cdot 10^{-3} \text{ Wt/sm} \cdot \text{K}$.

Məlumdur ki, daşıyıcıların səpilməsi struktur defektləri, aşqar atomları və ionların, həmçinin kristal qəfəsin istilik rəqslərinin qarşılıqlı təsirindən baş verir.

Aşağı temperaturlardan 80K qədər sərbəst yük daşıyıcıların yüklüklüyü artır. Burada, temperatur artdıqca daşıyıcının istilik sürəti artır və ionun Kulon sahəsində daha az qalaraq, hərəkət trayektoriyasını artırır, yəni daha az səpilmə və daha yüksək yürlüklük əldə edir.

Keçiricilik 80K-320K temperatur oblastında azalır, kristal qəfəsin istilik rəqslərinin intensivliyi və daşıyıcıların rəqslərdən səpilməsi artır, bu da yürlüklüyün və istilik keçiricilik əmsalı - λ -nin azalmasına səbəb olur. Termoelektriklərdə istilik keçiricilik əmsalı - λ -nin azalması səmərəliliyinin artmasına (1) səbəb olduğunu nəzərə alsaq, interkalasiya üsulu ilə aşqarlanmış nümunələri almaq mümkündür ki, bu da istilik keçiriciliyinin elektron komponenti - λ_e ilə idarə edilməsini mümkün edir.

İnterkalasiya metodu ilə $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ nümunəsinin nikellə aşqarlanması optimal konsentrasiyaya malik yüksək keyfiyyətli n - tipli keçirici termoelement əldə etməyə imkan verir.

NƏTİCƏLƏR

Nikel ionları ilə interkalasiya olunmuş $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ təbəqələrində Ni-Se-Te zəncirləri və Vandaer Vaals boşluqlarında $\text{Ni}_{1.297}\text{Te}$ dənəcikləri əmələ gəldiyindən, elektrik keçiriciliyi əhəmiyyətli dərəcədə azalması baş verir, bu təbəqələrin şuntlanması ilə əlaqələndirilir. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ nümunəsi n - tipli keçiriciliyini saxlayır.

Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ kristalında nikelin 0.383 kütlə %, nisbətində yük daşıyıcılarının yüksək yürlüklüyündə ən optimal konsentrasiyadır, 320K otaq temperaturunda keçiriciliyin $\sigma = 1200 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$, həmçinin Seebek termo $e.h.q$. əmsalını $\alpha = 300 \mu\text{K} / \text{K}$ qiyməti ətrafında idarə etməyə imkan verir.

- [1] C. Gayner, K.K. Kar Prog. Mat. Science 83, 330, 2016.
- [2] M.B. Дорохин Термоэлектрические преобразователи энергии на основе сильнолегированных полупроводников GeSi и соединений MnSi. XIV-ая Российская конференция по физике полупроводников Новосибирск, 9-13 сентября 2019.
- [3] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев ФТП. Т.32. №5, pp. 513-518, 1998.
- [4] И.В. Силкин Электронная структура многокомпонентных тетрадимитоподобных

- топологических изоляторов. Диссертация, введение, РФ с.140, 2014.
- [5] М.К. Бахадырханов., Б.А.Абдурахманов, Э.Б.Саитов. Исследование вольт-амперной характеристики микроструктуры кластер атомов никеля - кремний Международная конференция, посвященная 70-летию Физико-технического Института с. 197-108, 1991.
- [6] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, с. 80; 84, 320; 128, 1972.

- [7] *М.М. Тагиев* Электрические и тепловые свойства композиционных материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ модифицированных ZrO_2 Sumqayıt Dövlət Universiteti, Elmi konfrans s.112-114, 2018.
- [8] *Н.Ф. Мотт, Э.А. Девис.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М., 472. 1974.
- [9] *Н.М. Абдуллаев.* Структура, электрические и оптические свойства пленок твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} <\text{Tb,Cl}>$. Диссертация, с. 150, Баку 2014.
- [10] *Д. W. Ильин* : File ru.svg. Electron and Hole Mobility in Si. 19.01.2018.
- [11] *N.F. Mott.* Phil.Mag., v. 32, №1, p. 159, 1975.
- [12] *H. Gind, S. Lidin, U. Hausserman.* Structure and bonding properties of $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ stacks by first-principles density functional theory.Phys. Rev. B. 72, pp. 184101-184109, 2005.

N.M. Abdullaev, S.R. Azimova

INTERCALATION LAYERED CRYSTAL $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ WITH NIKEL

Addition of a sample of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ with nickel by the method of intercalation forms Ni-Se-Te chains in the layers of the compound and $\text{Ni}_{1,297}\text{Te}$ particles in Van-der Waals cavities. By shunting the layers at the optimal concentration of Ni^{+2} ions, the electrical conductivity in the scope of $680\text{-}1200\text{ Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$, as well as Seebeck thermo e.h.f. allows you to control the value of the coefficient around $\alpha = 300\text{ }\mu\text{K/V}$.

Н.М. Абдуллаев, С.Р. Азимова

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ НИКЕЛЕМ СЛОИСТОГО КРИСТАЛЛА $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$

Интеркаляция кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ примесью никеля образует цепочки Ni-Se-Te в слоях соединения и зерна $\text{Ni}_{1,297}\text{Te}$ в Ван-дер Ваальсовых полостях. Путем шунтирования слоев при оптимальной концентрации ионов Ni^{+2} электропроводность в интервале $680\text{-}1200\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, это позволяет контролировать значение коэффициента термо э.д.с. Зейбека в области $\alpha = 300\text{ мкВ/К}$.

GaSe NANOZƏRRƏCİKLƏRİNİN FOTOKEÇİRİCİLİYİ

A.M. ƏLİYEV

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,
AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr. 131
mail: ay_ten15@rambler.ru

Təqdim olunan iş GaSe nanozərrəciklərinin alınmasına və fotoelektrik xarakteristikalarının təcrübi tədqiqinə həsr olunmuşdur. "Pulverisette" cihazı vasitəsilə GaSe nanozərrəcikləri alınmış və yüksək optik həyəcənlaşmada GaSe laylı kristallarında fotokeçiricilik təcrübi tədqiq olunmuşdur.

Açar sözlər: GaSe, nanozərrəcik, lüminessensiya, fotokeçiricilik, eksiton.

PACS: 76.60.Lc, 78.67.Bf, 78.67.Lf.

Yarımkeçiricilərin nanotexnologiyada tətbiqində, hazırda az öyrənilmiş, ancaq çox böyük perspektivə malik olan layvari A^3B^6 yarımkeçirici birləşmələri mühüm yer tutur.

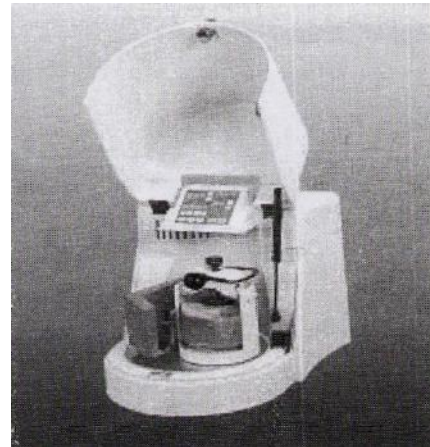
Lay boyunca atomlar arasında ion-kovalent rabitənin və laylar arasında isə zəif Van-der Vaals rabitəsinin olması onların fiziki xassələrinin güclü anizotrop olmasına səbəb olur. Bu səbəbdən, layvari A^3B^6 yarımkeçirici birləşmələrində müşahidə olunan bir sıra effektlər digər anizotrop kristallarda meydana gəlmir. Digər tərəfdən bu kristalların səthində yarımqiç kimyəvi əlaqələrin demək olar ki, olmaması ($<10^{10} \text{sm}^{-2}$) bu layvari yarımkeçiricilərdən "Kvant nöqtəsinin" yaranmasında altlıq kimi, fullerlərin, polimerlərin, həmçinin Van-der Vaals epitaksiyaların hazırlanmasında istifadə olunmasına imkan verir.

Bu maddələr əsasında hazırlanmış, spektrin görünən, ultrabənövşəyi və yaxın infraqırmızı diapazonda işləyən fotoqəbuledicilər özlərinin yüksək həssaslıq, sürətli detektə etmək qabiliyyəti və radiasiya dayanıqlığı ilə fərqlənirlər. A^3B^6 yarımkeçirici birləşmələri, xüsusilə GaSe və InSe kristalları, böyük qeyri-xətti nüfuzluq əmsalına malik olduqlarından, onlarda bir sıra qeyri-xətti optik effektlər aşkar edilmiş və öyrənilmişdir: harmonikaların generasiyası, ikifotonlu optik udulma, işığın parametrik generasiyası, optik bistabillik effekti, zonaların qeyri-xətti dolması, yarımkeçirici lazerlər, nanosaniyəli lazer detektorları, optik filtrlər və s. GaSe kristalları əsasında lazer və termik oksidləşmə nəticəsində radiusu 40-48 Å olan "nanolülələr" hazırlanmışdır. D.F. Kelley və Tu V. Chikan [1] yüksək temperaturlu kimyəvi sintez əsasında ölçüləri $2 \div 6 \text{nm}$ olan GaSe nanozərrəcikləri almışlar.

Bizim təqdim etdiyimiz işdə GaSe nanohissəcikləri "Pulverisette" cihazı vasitəsi ilə hazırlanmışdır. Cihazın quruluşu şəkil 1-də verilmişdir. Tədqiq olunan maddə cihazın içərisindəki küvetə qoyularaq, ağır kürə şəklindəki dəmirlərin arasında yerləşdirilmişdir. Kürələr fırlandığıca maddə onlar arasında yavaş-yavaş kiçik hissəciklərə parçalanır. 150 saat fasiləsiz iş müddətində GaSe kristallarının kiçik ölçülü hissəciklərini əldə etmək mümkün olmuşdur.

GaSe nanozərrəciklərin fotohəssaslığını ölçmək üçün xüsusi nümunələr hazırlanmışdır. Nanozərrəciklər izopropil spirtin içərisinə tökülmüş və sonra şüşə çubuqla qarışdırılmışdır və nəticədə xırda zərrəciklərin

suspensiyası alınmışdır. Ağır zərrəciklər qabın dibinə çökmüşdür, sonra suspenziya başqa qaba tökülmüşdür. Şüşə pipet vasitəsi ilə suspenziya sital altlığa damcılanmışdır. Spirit buxarlandıqdan sonra altlığın üzərində ancaq tədqiq olunan maddədən ibarət nazik lay qalmışdır. Bu layın qalınlığı $\leq 50 \text{mkm}$ olmuşdur. Bu üsulla alınmış nümunə 4 saat ərzində $T=750 \text{K}$ -ə qədər qızdırılmışdır. Nümunəyə gümüş (Ag) pastası vasitəsi ilə kontaktlar qoyulmuşdur. Nümunənin ölçüləri $10 \text{mm} \times 10 \text{mm}$, elektrodun ölçüləri $2 \text{mm} \times 8 \text{mm}$, elektrodlar arasındakı məsafə 6mm .

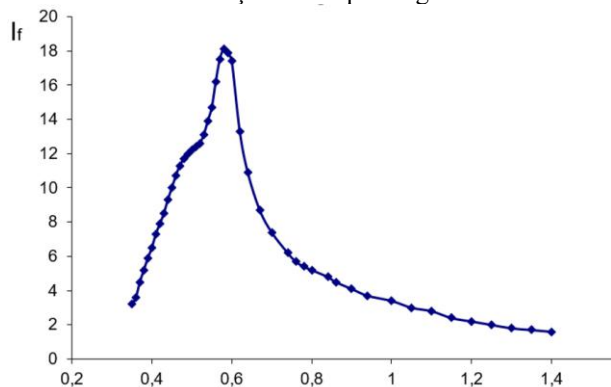


Şəkil 1. Pulverisette cihazı.

Elektrodlar planar konfigurasiya şəklində qoyulmuşdur. Fotokeçiriciliyin spektral asılılığı "CARL ZEİSS" firmasının VSU 2P monoxromatoru vasitəsi ilə ölçülmüşdür. Işıq mənbəyi kimi DKSS –150 tipli Ksenon lampasından istifadə olunmuşdur. Fotocərəyan "U5-9" tipli sabit cərəyan gücləndiricisinə verilmiş və B7-21 tipli universal rəqəmli voltmetr vasitəsi ilə ölçülmüşdür. Təcrübədə alınmış əyrlər "ENDİM 620.02" tipli potensiometr vasitəsi ilə çəkilmişdir. Nümunəyə 25V gərginlik verildikdə qaranlıq cərəyan $6,5 \times 10^{-11} \text{A}$ olmuşdur. Fotocərəyanı ölçə bilmək üçün qaranlıq cərəyan U5-9 potensiometri vasitəsi ilə kompensasiya olunmuşdur.

Şəkil 2-də fotokeçiriciliyin spektral asılılığı verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, GaSe nanozərrəciliyin fotohəssaslığı $0,35 \div 1,4 \text{mkm}$ intervalı əhatə edir. Spektrin əsas maksimumu $\sim 0,6 \text{mkm}$ uyğun gəlir. Bundan

əlavə, daha qısa dalğa oblastında ($\lambda=430\text{nm}$) daha bir pik müşahidə olunur. Bu pik elə fotoluminessensiya spektrində müşahidə olunan xətlə üst-üstə düşür. Fotohəssaslığın çox geniş diapazonu əhatə etməsi nanohissəciklərin müxtəlif ölçüdə olduqlarını göstərir.



Şəkil 2. GaSe nanozərrəciklərinin fotokeçiricilik spektri.

GaSe kristallarının fotokeçiricilik spektrlərində müşahidə olunan xüsusiyyətlər bu kristalların eksiton rezonansı oblastında qeyri-xətti optik udma prosesinin olması ilə izah oluna bilər. Doğrudan da, güclü lazer şüalarının təsiri ilə GaSe kristalında generasiya edən elektron-deşik cütləri neytral zərrəciklərə (eksitonlara) çevrilirlər. Lazer şüalarının intensivliyi artdıqca, eksitonların konsentrasiyası artır və eksitonların konsentrasiyasının müəyyən kritik qiymətində onlar arasında qarşılıqlı təsir baş verir. Bu qarşılıqlı təsir nəticəsində eksitonlar parçalanaraq, sərbəst elektron-deşik cütünə çevrilir. Bu da eksiton udulmasının yox olmasına səbəb olur [2]. Hesablamalar göstərir ki, GaSe kristalında la-

zer şüalarının $\sim 10\text{MVt/sm}^2$ intensivliyində generasiya edən elektron-deşik cütünün konsentrasiyası $4,5 \cdot 10^{19}\text{sm}^{-3}$ tərtibindədir, halbuki, bu kristallarda eksiton-eksiton qarşılıqlı təsirinin baş verməsi üçün tələb olunan konsent-trasiya bundan bir neçə tərtib azdır ($n_{\text{Momm}} = 1 \cdot 10^{17}\text{sm}^{-3}$) [3].

GaSe kristalında müşahidə olunan fotokeçiriciliyin qeyri-xətti optik udma prosesi ilə əlaqədar olduğunu müəyyən etmək üçün, tarazlıqda olmayan yükdaşıyıcıların fotokeçiriciliyini xarakterizə edən $\alpha \cdot I_0$ kəmiyyətinin I_0 -danasılıq əyrisi qurulmuşdur. Bu zaman $\square$ udma əmsalının müxtəlif intensivlikdəki qiyməti Kazımzadə A.H. və başqalarının [2] sayılı işindən götürülmüşdür. $\alpha \cdot I_0 \sim I_0$ asılılığının təcrübədən alınmış $\Delta\sigma \sim I_0$ asılılığı ilə müqayisəsi onların hər ikisinin intensivlikdən eyni tərzdə dəyişdiyini göstərir.

Beləliklə, GaSe kristalında yüksək optik həyəcanlanmada müşahidə olunan fotokeçiriciliyin qeyri-xətti optik udma prosesi ilə əlaqədar olduğunu söyləyə bilərik. GaSe kristalının fotoluminessensiya spektrində yüksək optik hə-yəcanlanmada müşahidə olunan L – zolağının təbiətini araşdıraraq. Bu zolağı aşqar şüalanması, bağlı eksitonların şüalanması və sərbəst eksitonlarda fononların iştirakı ilə gedən şüalanma ilə əlaqələndirmək mümkün deyil. L -zolağının eksiton molekulunun şüalanması ilə əlaqələndirilməsi ehtimalı da azdır, çünki bu şüalanmanın vəziyyəti eksiton xəttindən cəmi 6meV aralıdır. Oudur ki, 80K-də bu şüalanmanı təcrübədə görmək mümkün deyildir. L - zolağının ən çox ehtimal olunan təbiəti yüksək optik həyəcanlanmada baş verən eksiton-elektron və ya eksiton-eksiton qarşılıqlı təsiri ola bilər. Bizim aldığımız nəticələr eksiton-eksiton qarşılıqlı təsir mexanizminə daha yaxındır.

- [1] H.Tu.S. Yang, V. Chikan, D.F. Kelley. J. Phys. Chem. 2004, B 108, 4701-. (2, nano).
[2] A.Г. Кязым-заде, A.A. Агаева, В.М. Салманов, A.Г. Мохтари. Неорганические материалы,

- 2007, т.43, с. 1419-. (9, nano).
[3] A. Frova, Ph. Schmid, A. Grisel, F. Levy. Sol. Stat. Commun. 1977, v. 23, p. 45-49.

A.M. Alieva

PHOTOCONDUCTIVITY GaSe NANOPARTICLES

The present work is devoted to fabrication of GaSe nanoparticles. GaSe nanoparticles have been prepared with the use of "Pulverisette", photoelectrical characteristics have been measured and investigated. Photoconductivity in GaSe layered crystals are experimentally investigated for high levels of optical excitation.

A.M. Алиева

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ НАНОЧАСТИЦ GaSe

Настоящая работа посвящена получению наночастиц GaSe. Наночастицы GaSe изготавливались с помощью прибора "Pulverisette", фотоэлектрические характеристики измерялись и изучались. Экспериментально исследована фотопроводимость наночастиц GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения.

p-GaSe/n-InSe ANİZOTİP HETEROKEÇİDLƏRİNİN PARAMETR VƏ XARAKTERİSTİKALARININ YAXŞILAŞDIRILMASININ MÜMKÜNLÜYÜ HAQQINDA

Ə.Ş. ABDİNOV¹, R.F. BABAYEVA², S.İ. ƏMİROVA¹, N.Ə. RƏHİMOVA¹,
E.A. RƏSULOĞOV¹

¹Bakı Dövlət Universiteti,

Azərbaycan Respublikası, AZ 1145, Bakı ş., Z. Xəlilov k., 23

²Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti (UNEC),

Azərbaycan Respublikası, AZ 1001, Bakı ş., İstiqlaliyyət küç., 6

abdinov-axmed@yandex.ru, babaeva-rena@yandex.ru

$0 \leq N \leq 10^{-1}$ at.% miqdarında nadir torpaq elementləri (Eu, Dy, Er-la) aşqarlanmış p-GaSe və n-InSe monokristallarının nazik təbəqələrini optik kontakta gətirməklə yaradılmış anizotip heterokeçidlərin müxtəlif şəraitlərdə əsas parametr və xarakteristikaları tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, aşqar daxil edilməmiş kristallarda təsadüfi xarakterli makroskopik defektlərin olması nəticəsində onların əsasında yaradılmış heterokeçidlərin parametr və xarakteristikaları qeyri-stabil və pis təkrarlanandır. NTE aşqarının miqdarını dəyişdikdə p-GaSe<NTE>/n-InSe<NTE> heterokeçidlərinin həmin keyfiyyətləri dəyişir. $N \approx 10^{-1}$ at.% olduqda ən optimal parametr və xarakteristikalar təmin olunur. Əldə olunmuş təcrübə nəticələrin keyfiyyətə izahı verilmiş və $N \approx 10^{-1}$ at.% olan p-GaSe<Er>/n-InSe<Er> heterokeçidlərinin bərk cisim elektronika üçün stabil və təkrarlanan parametr və xarakteristikalara malik funksional elementlər düzəltmək üçün perspektivli olması göstərilmişdir.

Açar sözlər: bərk cisim elektronika, aşqar, nadir torpaq elementi, makroskopik defekt, funksional element, fotogərginlik.

PACS: 71.20.Nr, 72.20.-i

1. GİRİŞ

Müasir bərk cisim elektronika üçün müxtəlif təyinatlı funksional elementlərin hazırlanmasında massiv amorf və kristal yarımkeçiricilərdən, onların nazik təbəqələrindən, kompozit və nanomateriallarından geniş istifadə olunsa da, əksər hallarda əsas funksional element olaraq müxtəlif tip kontakt elementlərindən (metal-yarımkeçirici, homo p-n, p⁺-p, n⁺-n, metal-dielektrik-yarımkeçirici, heterokeçidlərdən) istifadə olunur. Digər kontaktlarla müqayisədə bir sıra üstünlüklərə malik olmaları ilə əlaqədar olaraq, heterokeçidlərə [1, 2] maraq daha sürətlə və müntəzəm şəkildə artır. Heterokeçidlər indi elektronikanın müxtəlif sahələrində-lazerlərin yaradılmasında, optoelektronikada, fotovoltai-kada və s. geniş istifadə olunur [3-5]. Bu zaman bir çox hallarda heç də böyük işçi səthə və enerji effektivliyinə yox, daha başqa imkan və parametrlərə tələblər qoyulur. Optoelektronika və günəş fotoelementləri üçün ilk növbədə geniş qadağan olunmuş zonalı pəncərə və qadağan olunmuş zonasının eni silisium, yaxud qallium arsen yarımkeçiricilərinin qadağan olunmuş zonasının eninə yaxın olan yarımkeçiricilər əsasında heterokeçidlərə üstünlük verilir, çünki belə heterokeçidlərin uducu komponentinin fəthəssaslıq spektri optoelektronika üçün daha böyük maraq kəsb edən dalğa uzunluğu oblastına, həm də yer səthində günəş spektrinin daha çox enerji daşıyan oblastına uyğun gəlir. Bu baxımdan heterokeçidlərin yaradılması üçün müxtəlif yarımkeçirici materiallardan istifadə olunur. Seçilmiş yarımkeçirici materiallar əsasında heterokeçidlərin yaradılması üçün tətbiq edilən üsullar da müxtəlifdir. Temperaturun geniş diapazonunda ($77 \leq T \leq 300$ K) optik spektrin bütün görünən və yaxın infraqırmızı oblastında kifayət qədər yüksək fəthəssaslıq malik və qadağan

olunmuş zonalarının eni uyğun olaraq ~ 2.02 eV və ~ 1.25 eV olan laylı quruluşlu qallium və indium monoselenidi (p-GaSe və n-InSe) monokristalları [6] da bu məqsəd üçün perspektivli yarımkeçirici materiallardır. Laylı quruluşlu A^{III}B^{VI} birləşmələr sinfinə mənsub olan həmin yarımkeçiricilərin pəncərə və uducu altlıq üçün əlverişli material olması ilə yanaşı, bir sıra başqa keyfiyyətləri də onları bu məqsəd üçün çox perspektivli edir. Bu sıraya ilk növbədə hər iki yarımkeçiricinin monokristallarının böyük ölçülü külçələrindən sadə mexaniki qoparma yolu ilə bir neçə təbii laydan ibarət nazik təbəqələrin alınması, alınmış təbəqələrin Van-der-Vaals səthlərinin atomar səviyyədə hamar güzgü xarakterinə malik olması, onların hər ikisinin ətraf mühitin təsirlərinə, o cümlədən kimyəvi təsirlərə qarşı yüksək səviyyədə dayanıqlı olması, nazik təbəqələrin qalınlığının azalması ilə elastikliyin artması və s. daxildir. Sadalanan keyfiyyətlər həmin yarımkeçiricilərin nazik monokristal təbəqələrini optik kontakta gətirməklə [7-9] onların əsasında ənənəvi texnoloji üsullardan [10, 11] fərqli olan daha sadə üsulla heterokeçidlər və uyğun olaraq elektronika üçün heterokeçidli müxtəlif funksional elementlər yaratmağa imkan verir. Bununla belə, həmin yarımkeçiricilərin monokristallarında təbii laylar arasındakı rabitənin zəif olması onların kontakta gətirilən nazik təbəqələrinin həcmində təsadüfi xarakterli makroskopik defektlərin (TMD) [12] yaranmasına səbəb olur ki, bu da öz növbəsində yaradılmış eyni təyinatlı ayrı-ayrı funksional elementlərin, eləcə də eyni bir funksional elementin müxtəlif məqamlardakı parametr və xarakteristikalarının sabilliyinə, təkrarlanmasına güclü şəkildə mənfi təsir göstərə bilər. Elektronika üçün funksional elementlərin istismarı prosesində bir sıra hallarda həmin elementlərin parametr və xarakteristikalarının sabilliyinin, təkrarlanma key-

fiyyətini ön mövqedə dayanmasını nəzərə alaraq, p-GaSe və n-InSe yarımkeçiricilərində TMD yaranmasının qarşısını almaq üçün ilk növbədə həmin kristallarda təbii laylar arasındakı əlaqəni gücləndirmək, başqa sözlə həmin kristalların bərkliyini artırmaq, yaxud da TMD-in elektron proseslərinə təsirini azaltmaq lazımdır. Bir sıra işlərdə [13-15] göstərilib ki, bu məqsədə həmin kristalları aşqarlamaqla da nail olmaq mümkündür.

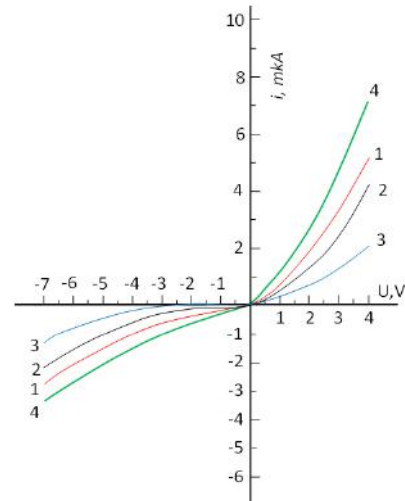
2. NÜMUNƏLƏR VƏ EKSPERİMENTAL ŞƏRAİT

Təqdim olunan işdə bizim tərəfimizdən bu məqsədlə nadir torpaq elementləri (NTE) olan Eu, Dy və Er-la müxtəlif miqdarda ($N \approx 0$; 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3} ; 10^{-2} və 10^{-1} at.%) aşqarlanmış p-GaSe və n-InSe monokristalları əsasında yaradılmış p-GaSe<NTE>/n-InSe<NTE> anizotip heteroqəçidlərin elektrik və fotoelektrik xassələri müxtəlif şəraitlərdə tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan heteroqəçidlərin yaradılmasında istifadə olunan monokristallar şəkli dəyişdirilmiş Bricmen üsulu ilə göyərtilmiş, onların aşqarlanması isə stexiometrik nisbətdə götürülmüş Ga+Se və In+Se qarışıqlarına sintez prosesindən öncə lazım olan miqdarda toz halına salınmış NTE daxil etməklə həyata keçirilmişdir. Heterostrukturlar nazik p-GaSe<NTE> və n-InSe<NTE> təbəqələrini həmin kristalların (001) müstəviləri üzrə bir-birinə sıxmaqla və onların hər birinin əks üzdəki sərbəst səthində açıq havada lehilməklə metal indium omik kontaktı yaratmaqla hazırlanmışdır. Bu məqsədlə şəffaf materialdan hazırlanmış hamar müstəvi "pəncəli" xüsusi mexaniki sıxacdan istifadə edilmişdir. Kontakta gətirilmiş p-GaSe<NTE> və n-InSe<NTE> nazik təbəqələrinin təbii laylara perpendikulyar istiqamətdə qalınlığı $\sim 50 \div 200$ nm, (001) müstəvisi üzərində eninə ölçüləri isə $\sim (5 \div 6) \times (5 \div 6)$ mm olmuşdur. Bu təbəqələrin səthlərinin atomar səviyyədə hamar olması, heteroqəçidin kontaktında səth səviyyələrinin sıxlığının çox kiçik olmasını təmin edir, heteroqəçidin optik kontakta gətirilməklə yaradılması isə cütlük materiallarının istidən genişlənmə əmsallarının fərqlənməsi ilə bağlı olaraq mexaniki gərginliyin yaranmasını aradan qaldırır. Ölçmələr [16]-da təsvir olunan eksperimental qurğuda temperaturun $77 \div 300$ K, işığın intensivliyinin $5 \cdot 10^1 \leq I \leq 5 \cdot 10^2$ Lk, işığın dalğa uzunluğunun $0.20 \leq \lambda \leq 2.00$ mkm diapazonunda həyata keçirilmiş, məlum sınaılmış üsullarla tədqiq olunan heterostrukturların qaranlıqdakı sabit cərəyan rejimində volt-ampere xarakteristikası, impuls işıqlandırılma rejimində fotogərginliyin spektri işıq xarakteristikası ölçülmüşdür. Aparılan ölçmələr zamanı nümunənin üzərinə düşən işıq dəstəsi və nümunədən axan cərəyan kontakta gətirilmiş yarımkeçirici təbəqələrin təbii laylarına və heteroqəçidin müstəvisinə perpendikulyar istiqamətdə yönəlmişdir.

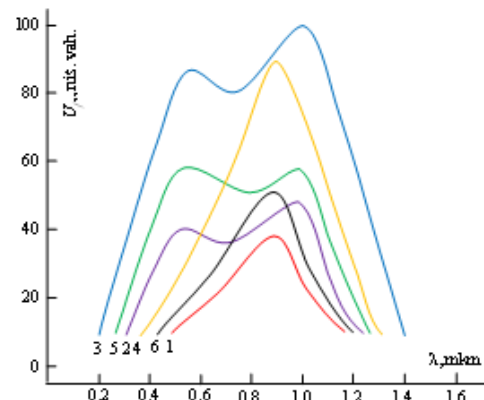
3. TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Aparılan təcrübi ölçmələrlə müəyyənəndirilmişdir ki, baxılan şəraitlərdə, tədqiq olunan heterostrukturların hamısı diod xarakterinə malikdir və həmin diod-

larda düzünə istiqamət p-GaSe təbəqəsinin gərginlik mənbəyinin müsbət qütbünə qoşulduğu hala uyğun gəlir. Tədqiq olunan heterostrukturlarda gərginlik düşgüsünün $U_{HS} \approx 2 \div 3$ V qiymətlərində düzləndirmə əmsalı (κ) temperaturdan, kontakta gətirilmiş nazik təbəqələrin qaranlıq xüsusi müqavimətinin 77 K-dəki qiymətindən (başlangıç qaranlıq xüsusi müqavimətdən), həmin kristallara daxil edilən NTE aşqarının miqdarından (N-in qiymətindən) asılı olaraq, $\kappa \approx 6 \div 30$ aralığında dəyişir. $U_{HS} \geq (0.80 \div 1.20)$ V olduqda temperaturun qiymətindən asılı olaraq, tədqiq edilən heterostrukturun volt-ampere xarakteristikasının düzünə istiqamətdəki qolunun asta gedişi, daha sürətli gedişlə əvəz olunur (şəkil 1). Temperatur yüksəldikcə U_{HS} -nin qiyməti kiçilir. Heteroqəçidin təşkil olunduğu p-GaSe və n-InSe kristallarına daxil edilmiş NTE aşqarının miqdarı artdıqca, onun parametrlərinin qiymətləri, eləcə də parametr və xarakteristikaların sabilliyi, təkrarlanma dərəcəsi ən kiçik ilkin qaranlıq xüsusi müqavimətə malik olan təmiz kristallar əsasında yaradılmış heteroqəçidlərdəkinə nəzərən dəyişir. Bu dəyişmə qeyri-monoton xarakterlidir və $N \approx 10^{-3}$ at.% olduqda maksimum həddini alır.



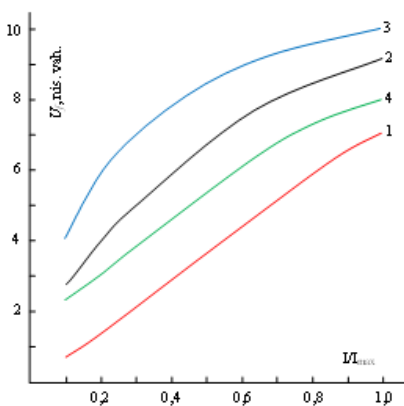
Şəkil 1. p-GaSe<Er>/n-InSe<Er> heterostrukturlarının qaranlıq volt-ampere xarakteristikaları. N_{Er} , at. %: 1 - 0; 2 - 10^{-4} ; 3 - 10^{-3} ; 4 - 10^{-1} ; $T=150$ K



Şəkil 2. p-GaSe<Er>/n-InSe<Er> heterostrukturlarında fotogərginliyin spektral paylanma ayrılırları. $T=150$ K; N_{Er} , at. %: 1, 2 - 0; 3, 4 - 10^{-3} ; 5, 6 - 10^{-1} ; işıqlandırma: 2, 3, 5 - p-GaSe<Er>; 1, 4, 6 - InSe<Er> tərəfdən

Tədqiq olunan heteroqecidlərdə yaranan fotogərginliyin qiymət və spektral paylanması xarakteri işıqlandırılmanın hansı tərəfdən həyata keçirilməsindən asılıdır (şəkil 2). Heteroqecid p-GaSe komponenti tərəfdən işıqlandırıldıqda yaranan fotogərginliyin həm ədədi qiyməti böyükdür, həm də spektri iki maksimumlu və geniş enə malik olub, optik spektrin $\sim 0.25 \div 1.45$ mkm diapazonunu əhatə edir. Fotogərginliyin bu haldakı spektrin qısa dalğalar tərəfdə olan birinci maksimumu geniş qadağan olunmuş zonaya malik p-GaSe, daha uzun dalğalar tərəfdə yerləşən ikinci maksimumu isə qadağan olunmuş zonasının eni kiçik olan n-InSe altlığında işığın udulması ilə bağlıdır. Optimal şəraitdə tədqiq edilən heteroqecidlərdə boşuna işləmə gərginliyinin [1, 2] qiyməti $\sim 0.35 \div 0.40$ V, qısa qapanma cərəyanının qiyməti isə $\sim 32 \div 35$ mKA/sm² olur.

Temperaturun $T < 200$ K oblastında tədqiq olunan heteroqecidlərdə fotogərginliyin qiyməti və spektrin eni N-in qiymətindən asılı olaraq əvvəlcə ($N \approx 10^{-3}$ at.% qiymətinə qədər) ən kiçik ilkin qaranlıq xüsusi müqavimətli təmiz kristallar əsasında heteroqecidlərdəkinə (ilkin haldakına) nəzərin böyüyür, sonra isə kiçilərək, $N \approx 10^{-1}$ at.% olduqda, ilkin qiymətə yaxınlaşır. Lakin $N \approx 10^{-1}$ at.% olan kristallar əsasında hazırlanmış heteroqecidlərin parametr və xarakteristikaları daha stabil və daha yaxşı təkrarlanan olur. Ən optimal hal isə $N \approx 10^{-1}$ at.% miqdarda Er-la aşqarlanmış kristallar əsasında yaradılmış heteroqecidlərdə müşahidə olunur. Tədqiq olunan heteroqecidlərin demək olar ki, hamısında fotogərginliyin işıq xarakteristikası əksər hallarda əvvəlcə xətti qanuna tabedir, sonra (daha güclü işıqlanmalarda) isə tədricən doyma halına çıxır (şəkil 3-də 1-4 əyriləri). Bununla belə, N-in $N \approx 10^{-3}$ at.% -ə çox yaxın qiymətlərində fotogərginliyin işıq xarakteristikasının başlanğıcında xəttidən daha kəskin olan üstlü asılılıq müşahidə olunur (şəkil 3-də 3 və 2 əyriləri).



Şəkil 3. p-GaSe<Er>/n-InSe<Er> heterostrukturunda fotogərginliyin işıq xarakteristikaları. $T=150$ K; N_{Er} , at. %: 1 - 0; 2 - 10^{-4} ; 3 - 10^{-3} ; 4 - 10^{-1} ; işıqlanma: p-GaSe<Er> tərəfdən

Kontakta gətirilmiş p-GaSe və n-InSe monokristalları lövhələrinin qalınlığı kiçildikcə onların əsasın-

dakı heterostrukturların elektrik və fotoelektrik parametr və xarakteristikaları ilə yanaşı, mexaniki xassələri də yaxşılaşır. Belə ki, onların qalınlığı azaldıqca elastikliyi artır və bu da onların əsasında yaradılmış heteroqecidlərə bərk cisim elektronika üçün müxtəlif təyinatlı funksional elementlərin hazırlanmasında fəvqəladə imkanlar verir.

Alınmış nəticələrin statistik təhlili imkan verir deyək ki, tədqiq edilən heteroqecidlərdə gərginlik düşgüsünün $U_{HS} > 1.20$ V qiymətlərində cərəyanın keçiddən tunnel, $3kT/e < U_{HS} < 1.20$ V qiymətlərində isə tunnel-rekombinasiya mexanizmləri üstünlük təşkil edir. Həmin strukturları p-GaSe komponenti tərəfdən işıqlandırıldıqda fotogərginliyin spektrin genişlənməsi "pəncərə effekti" ilə bağlıdır [1,2]. Bu heteroqecidlərin parametr və xarakteristikalarının qeyri-stabilliyi və pis təkrarlanması, onların təşkil olunduğu p-GaSe və n-InSe monokristallarında təsadüfi xarakterli iri miqyaslı defektlərin [12] mövcud olmasından irəli gəlir. NTE ilə aşqarlanmış kristallarda ləfəxə edilmiş aşqar ionları həmin TMD-in üzərinə oturaraq, onların ölçülərini böyüdü və əvvəlcə (N-in kiçik qiymətlərində) kristalda baş verən elektron proseslərinə TMD-in təsirini artırır. Sonradan, yəni daxil edilən NTE aşqarının daha da böyük miqdarında isə bu böyümə hesabına qonşu TMD-in həcmi yüklər oblastının arasındakı məsafə sərbəst yükdaşıyıcıların diffuziya məsafəsindən kiçik olduğundan TMD-in elektron proseslərinə təsiri tədricən aradan qalxır [17]. Er-un atom və ion radiusları aşqar kimi istifadə ediyimiz digər NTE-lərinəkindən kiçik olduğundan onlar p-GaSe və n-InSe kristallarına daha asan daxil olur və ionlaşır. Bu səbəbdən də, Er-la aşqarlama həmin kristallarda elektron proseslərinə daha güclü təsir göstərir.

4. NƏTİCƏ

Əldə olunmuş təcrübi nəticələr göstərir ki:

- NTE (Eu, Dy və Er-la) ilə aşqarlamaqla p-GaSe və n-InSe kristallarının nazik təbəqələri əsasında optik kontakt üsulu ilə yaradılmış heterostrukturların parametr və xarakteristikalarını məqsədyönlü şəkildə idarə etmək mümkündür;

- $N \approx 10^{-1}$ at.% miqdarında NTE (Eu, Dy və Er-la) ilə aşqarlanmış p-GaSe və n-InSe kristalları əsasında yaradılmış heterostrukturların parametr və xarakteristikaları qənaətbəxş səviyyədə stabil və təkrarlandırılır;

- $N \approx 10^{-1}$ at.% miqdarında aşqarlanmış p-GaSe və n-InSe kristalları əsasında yaradılmış p-GaSe<Er>/n-InSe<Er> anizotip heteroqecidləri əsasında bərk cisim elektronikasının müxtəlif sahələri üçün daha stabil və təkrarlanan parametrlərə və xarakteristikalara malik olan müxtəlif təyinatlı funksional elementlər yaratmaq olar.

[1] Б.Л. Шарма и Р.К. Пурохит. 1979 Полупроводниковые гетеропереходы. М.: Сов. Радио, 228 с.

[2] А. Милнис и Д. Фойхт. 1975 Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир, 432 с.

- [3] И.Д. Анисимова, И.М. Викулин, Ф. Заитов и Ш.Д. Курмашев. 1984 Полупроводниковые фотопроемники: Ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра. М.: Радио и связь, 216с.
- [4] Ф.М. Филачев, И.И. Таубкин и М.А. Тришеников. 2011 Твердотельная фотоэлектроника. Фотодиоды, М.: Физматкнига, 448 с.
- [5] Ж.И. Алферов. 1998, ФТП 32 605-611.
- [6] З.С. Медведева. 1968 Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. М.: Наука, 216 с.
- [7] В.Л. Бакуменко и В.Ф. Чишко. ФТП, 1977, 11, 2010-2012.
- [8] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Г. Тагаев и В.Ф. Чишко. ФТП, 1980, 14, 1115-1118.
- [9] А.Ш. Абдинов, А.Г. Кязым-заде, В.К. Мамедов и В.И. Тагиров. ФТП, 1981, 15 605-607.
- [10] А.И. Мостовой, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук и К.С. Ульяницкий. Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2013, 1, 45-48.
- [11] А. Ференбрух и Р. Бьюб. Солнечные элементы. Теория и эксперимент, 1987, М.: Энергоатомиздат, 280 с.
- [12] А.Я. Шик. ЖЭТФ, 1972, 15, 408-410.
- [13] А.Ш. Абдинов и Р.Ф. Бабаева. Изв. ВУЗов. 2019, Физика, 9, 132-138.
- [14] Ф.Ш. Абдинов и Р.Ф. Бабаева. ФТП, 2018, 52, 1563-1569.
- [15] D.F.Gordon, A.Ting, I.Alexeev, R. Fischer, Ph. Sprangle, Ch A. Kapetanakis and A. Zigler. Optics Express, 2006, 14, 6813-6822.
- [16] А.Ш. Абдинов и Р.Ф. Бабаева. Неорганические материалы, 2019, 55, 806-812.
- [17] Б.И. Шкловский и А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников, 1979, М.: Наука, 416 с.

A.Sh. Abdinov, R.F. Babayeva, S.I. Amirova, N.A. Ragimova, E.A. Rasulov

ON THE POSSIBILITY OF IMPROVING THE PARAMETERS AND CHARACTERISTICS OF ANISOTYPE HETEROJUNCTIONS p-GaSe/n-InSe

Under various conditions, the main parameters and characteristics of anisotype heterojunctions created by the method of optical contact based on p-GaSe and n-InSe crystals doped with rare-earth elements (REE) Eu, Dy and Er with an introduced impurity content of $0 \leq N \leq 10^{-1}$ at.%. It was found that due to the presence of random macroscopic defects in undoped crystals, the parameters and characteristics of heterostructures created on their basis are unstable and poorly reproduced. When the amount of introduced REE impurity changes, these qualities of the p-GaSe<REE>/n-InSe<REE> heterostructures change and the most optimal parameters and characteristics are provided at $N \approx 10^{-1}$ at.%. A qualitative explanation of the obtained experimental results is given and the prospects of p-GaSe<Er>/n-InSe<Er> heterostructures doped with $N \approx 10^{-1}$ at.% are shown for creating various functional elements of solid-state electronics with highly stable and reproducible parameters and characteristics.

А.Ш. Абдинов, Р.Ф. Бабаева, С.И. Амирова, Н.А. Рагимова, Э.А. Расулов

О ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ И ХАРАКТЕРИСТИК АНИЗОТИПНЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ p-GaSe/n-InSe

При различных условиях исследованы основные параметры и характеристики анизотипных гетеропереходов, созданных методом оптического контакта на основе кристаллов p-GaSe и n-InSe, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) Eu, Dy и Er с содержанием введенной примеси $0 \leq N \leq 10^{-1}$ ат.%. Выявлено, что из-за присутствия в нелегированных кристаллах случайных макроскопических дефектов параметры и характеристики гетероструктур, созданных на их основе, нестабильны и плохо воспроизводятся. При изменении количества введенной примеси РЗЭ эти качества гетероструктур p-GaSe<РЗЭ>/n-InSe<РЗЭ> меняются и самые оптимальные параметры и характеристики обеспечиваются при $N \approx 10^{-1}$ ат.%. Дано качественное объяснение полученных экспериментальных результатов и показана перспективность гетероструктур p-GaSe<Er>/n-InSe<Er>, легированных с $N \approx 10^{-1}$ ат.%, для создания различных функциональных элементов твердотельной электроники с высокостабильными и воспроизводимыми параметрами и характеристиками.

POLİMER – SEQNETOPIYEZOKERAMİKA KOMPOZİTLƏRDƏ ELEKTRİK
EFFEKTİLERİM.Ə. QURBANOV, G.X. HÜSEYNOVA, Z.A. DADAŞOV, İ.S. RAMAZANOVA,
Ü.V. YUSİFOVA, A.F. NURƏLİYEV*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,**AZ-1141, Bakı, H.Cavid prospekti, 131**e-mail: qulieva.gulnara@mail.ru*

Polimer-seqnetopiyezokeramika kompozitlərin əsas parametri olan pyezomodulunun polyarlaşma rejimlərindən (E_p , T_p və t_p) asılılığı öyrənilmişdir. Elektrotermopolyarlaşma zamanı baş verən elektrik xarakterli effektlərin mümkün mexanizmləri termostimullaşdırılmış depolyarlaşma (TSD) metodu tədqiq edilmiş, fazalarası sərhəddə yeni yaranan lokal səviyyələrin həm konsentrasiyası, həm də aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Tədqiq edilən kompozitlərin elektrik qaz boşalması plazmasının və temperaturun birgə təsiri altında polimer zəncirlərinin oksidləşməsi baş verir. Polimer zəncirinin oksidləşməsi fazalararası qarşılıqlı təsirin və yüklərin lokallaşma mərkəzlərinin konsentrasiyasının artması ilə müşahidə edilir ki, bu da öz növbəsində pyezofazanın domenlərinin effektiv polyarlaşmasına və nəticədə kompozitin pyezoelektrik parametrlərinin artmasına kömək edir.

Açar sözlər: polimer, pyezokeramika, pyzeoeffekt, piroeffekt, kompozit, domen, elektrotermopolyarlaşma, disperqator.

PACS: 77.84.Lf

GİRİŞ

Polimer-seqnetopiyezoelektrik əsaslı heterogen strukturlu kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik və elektret effektlərinin öyrənilməsi göstərir ki, onlarda, xüsusən də fazalararası sərhəddə mövcud olan elektrofiziki və istilikfiziki hadisələr göstərilən effektlərin formalaşmasında mühüm rol oynayır. Məlumdur ki, göstərilən effektlərin polimer-seqnetopiyezokeramika kompozitlərində formalaşdırılmasının əsas mərhələlərindən biri elektrotermopolyarlaşmadır [1, 3]. Seqnetopiyezokeramika fazalı kompozitlərdə son nəticədə pyezo-, piroelektrik və elektret xassələrini təyin edən optimal polyarlaşmanın getməsi üçün əsas şərt komponentlərin və onlar əsasında alınan kompozitlərin yüksək elektrofiziki və istilikfiziki xassələrə malik olmasıdır. Bu baxımdan pyezoelektrik faza kimi sirkonium-titan-qurğuşun (STQ) sinfinə mənsub iki və çox komponentli seqnetopiyezokeramikaların yuxarıda göstərilən kompozitlərdə disperqator kimi istifadə edilməsi düzgündür. STQ sinfinə malik olan çox komponentli pyezoelektrik materialları özlərinin xassələrinə görə çox şaxəlidir və komponentlərin konsentrasiyasının variasiyası ilə onları geniş intervalda məqsəduyğun dəyişdirmək olur. STQ-polimer əsaslı yeni və daha effektiv kompozitlərin yaradılması üçün işimizdə qoyulan məsələnin həlli baxımından daha önəmli faktor PbTiO₃-ün variasiyası ilə STQ-nin özünün xassələrinin dəyişməsi deyil, onunla polimer arasındakı qarşılıqlı təsirlər nəticəsində yaranan effektlərin öyrənilməsidir [2, 5]. Polimer və STQ arasında qarşılıqlı təsirlər də öz növbəsində fazalararası sərhəddə işimiz üçün maraq kəsb edən elektrik və istilik effektləri yaradır. Bununla yanaşı mövcud ədəbiyyat nəticələrinin analizi göstərir ki, polimer-seqnetopiyezokeramika komponentli kompozit materiallar yeni sinif pyezoelektriklər kimi akustik dalğalarının həm generasiyası, həm də qəbuledicisi rejimlərində kifayət qədər effektivdirlər. Kompozitlər bildiyimiz kimi ən azı iki fazalı sistemdir, məs., polimer və seqnetopiy-

zoelektriklər, yəni, üzvi və qeyri-üzvi fazalar. Məlumdur ki, çoxlu sayda üzvi materiallar, o cümlədən üzvi pyezoelektriklər (PVDF) mövcuddur. Eynilə də çoxlu sayda qeyri-üzvi pyezoelektrik materiallar, o cümlədən də seqnetopiyezoelektriklər və yarımkeçiricilər mövcuddur. Belə fikrə gəlmək mümkündür ki, texnikanın artan tələbatlarını ödəmək üçün üzvi və qeyri-üzvi materialların imkanlarını birləşdirsək assortimentini çox böyük olan yeni nəsil aktiv materialların yaradılması ehtimalı çoxalır, yəni, yeni nəsil smart materiallar yaranır [4, 6].

İŞİN ƏSAS MƏQSƏDİ

İşin əsas məqsədi polimer-seqnetopiyezokeramika kompozitlərində elektrik effektlərinin kompozitin pyezo- və piroelektrik xassələrinə təsirinin mexanizmlərinin təyin edilməsidir.

METODİKA

Tədqiqat obyektləri olaraq pyezoelektrik xassələrə malik polyar və qeyri-polyar polimerlərdən (matrisa)-müxtəlif strukturlu seqnetopiyezokeramikalardan (disperqator) ibarət kompozitlər götürülmüşdür. Pyezoelektrik hissəciklərin diametri 63÷100 mkm götürülmüşdür. Kompozitlərin alınması üçün isti preslənmə metodundan istifadə edilir. Bu məqsədlə, polimer və seqnetopiyezokeramikaların press ovuntuları mexaniki üsulla homogen hala çatana qədər qarışdırılır. Homogen press ovuntu xüsusi pressformaya yüklənir. Pressforma və pressovuntu polimer fazanın ərimə temperaturuna qədər qızdırılır və sonra müəyyən təzyiqlərdə sıxılır. Polimer fazanın ərimə temperaturu seçilən polimerin kimyəvi və fiziki strukturlarından asılıdır. Pressformaya təzyiq pilləli verilir: əvvəlcə 5-10MPa təzyiqdə təqribən 10 dəq. saxlanılır, sonra 100MPa təzyiqdə 10 dəq. saxlanılır, son olaraq nümunə 2 rejimdə kristallaşdırılır. Ani olaraq suda və ya da maye azot şəraitində soyudulur; 2-ci rejim dövrədən

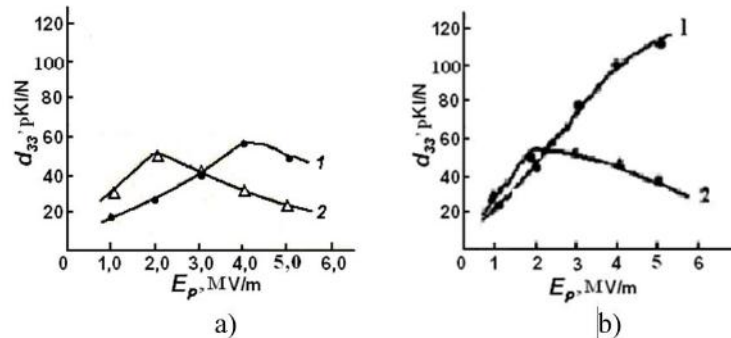
açılmış qızdırıcı sistemin soyutma sürəti ilə soyudulur. 1-ci halda polimerin strukturu amorf və kristallik fazalardan ibarət olur. Yavaş-yavaş soyudulmuş nümunələrdə isə iriölçülü sferolit quruluş formalaşır [9, 10].

Polimer matrisanın strukturunun, xüsusən fazalararası sərhəddəki makromolekulların strukturunun hər cür dəyişməsi polimerin kvaziqadağan zonasında lokal səviyyələrin yaranması ilə nəticələnir. Burada əsas amil kimi həm konsentrasiyası, həm də aktivasiya enerjisi yüksək olan mərkəzlərin yaranması əsas şərt-dir. Temperaturun və elektrik qaz boşalması plazmasının birgə təsiri zamanı polimer kompozitin səthinin modifikasiyası xüsusi plazma qurğusunda, müəyyən şəraitdə aparılmışdır: hava aralığının qalınlığı $d=4$ mm, özəyə tətbiq edilmiş gərginlik $U=10$ kV, tətbiq edilmiş təzyiq $p=10^5$ Pa, modifikasiya müddəti $t_k=(0,25-1)$ saat-dır [2, 8].

Kompozitlərin pyezoelektrik modulu 10% dəqiqliklə xüsusi hazırlanmış qurğuda kvazi statik rejimdə müəyyən edilmişdir.

EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏRİN ANALİZİ

Məlumdur ki, polimer-seqnetopyezokeramika kompozitlərdə pyezoelektrik effektinin formalaşmasının ilkin mərhələsi elektrotermopolyarlaşmadır. Bu prosesdə yaranan elektrik effektlərin mahiyyətini və onların təsiri altında kompozitlərdə pyezo- və piroelektrik effektlərin formalaşma mexanizmlərini aydınlaşdıraraq. (şəkil 1, şəkil 2). Bu məqsədlə, şəkil 1, a və b-də YSPE+PKR-3 və ASPE+PKR-3 kompozitləri üçün müxtəlif polyarlaşma temperaturlarında pyezoelektrik modulunun elektrik sahə intensivliyindən asılılığı verilmişdir [9].



Şəkil 1. a) YSPE+PKR-3 və b) ASPE+PKR-3 kompozitlərinin pyezomodulunun E_p -dən asılılığı. $d_{33}=f(E_p)$ müxtəlif T_p -də. 1-353 K; 2-393 K.

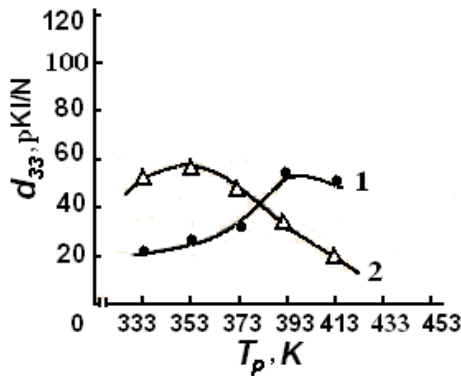
Şəkil 2-də verilmiş $d_{33}=f(T_p)$ asılılığında özünü göstərir. Şəkil 1-də göstərilən asılılıqda olduğu kimi $d_{33}=f(T_p)$ asılılıq da ekstremal xarakter daşıyır. Əgər qəbul etsək ki, kompozitin pyezoelektrik modulu əsasən domenlərin reorientasiya polyarlaşması ilə təyin olunur, onda qəbul etmək olar ki, polyarlaşma temperaturu artdıqca domenlərin (domen divarlarının) sahə istiqamətində oriyentasiya ehtimalı ekstremal nöqtəyə qədər artır. Temperaturun sonrakı artımı termodepolyarlaşma effektinin yaranmasını təmin edə bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, mürəkkəb proseslərdə iki amil həlledici ola bilər:

İlğı verilmişdir [9]. Analogi tədqiqatlar bizdən əvvəl bir neçə işlərdə aparılmışdır. Lakin, alınan effektlərin fazalararası sərhəddə polyarlaşma prosesində yaranan elektron-ion polyarlaşma effektlərini nəzərə almaqla mexanizmləri verilməmişdir. Alınan asılılıqlardan görünür ki, $d_{33}=f(E_p)$ funksiyası ekstremal xarakterlidir: pyezomodul verilmiş temperaturda E_p -nin artması ilə əvvəlcə artır, maksimuma çataraq azalma müşahidə olunur. Bütün pyezoelektrik materiallarda olduğu kimi pyezokompozitlərdə də pyezoelektrik modulu materialın güclü elektrik sahəsində polyarlaşması ilə təyin olunur [10], yəni $d_{ij}=P_r \cdot \epsilon$. Deməli, güclü elektrik sahəsinin və temperaturun birgə təsiri şəraitində kompozitlərdə gedən elektron-ion polyarlaşma və bir fazada gedən proseslərin digər fazada yarada biləcəyi effektlər elektrik effektləri kimi ön plana çəkilir. Maraq doğuran və eksperimental müşahidə olunan faktorlardan biri də $d_{ij}=f(E_p)$ asılılıqlardakı maksimumun temperaturdan asılı olaraq dəyişməsidir. Polyarlaşma temperaturu kiçik olduqca $d_{ij}=f(E_p)$ asılılıqlardakı maksimumun yüksək elektrik sahə intensivliyi istiqamətində yerini dəyişir. Bu effektin mümkün mexanizmini aydınlaşdıraraq. İlk növbədə qəbul edirik ki, kompozitin P_r -parametri əsasən polyarlaşma prosesində kompozitə injeksiya olunmuş elektrik yük daşıyıcılarının yaratdığı lokal yüksək elektrik sahəsinin qiymətləri ilə təyin olunur. İnaksiya olunmuş elektrik yük daşıyıcılarının nümunədə daxili yüksək sahə yarada bilməsi üçün onları kompozitlərdə stabiləşdirə bilən mərkəzlərin olması həlledici faktordur. Bu mərkəzlərdə qeyri-taraz elektrik yük daşıyıcılarının stabiləşməsi, öz növbəsində polyarlaşma elektrik sahə intensivliyindən və temperaturdan asılıdır.

- $E_p=const$ şərtində temperaturun artması ilə domenlərin istilik rəqsi hərəkətinin intensivliyi də artır; lakin nümunəyə tətbiq edilmiş gərginlik temperatur artdıqca domenlərin istilik rəqsi hərəkətinin intensivliyinin dəyişməsinə mürəkkəb xarakter verir.

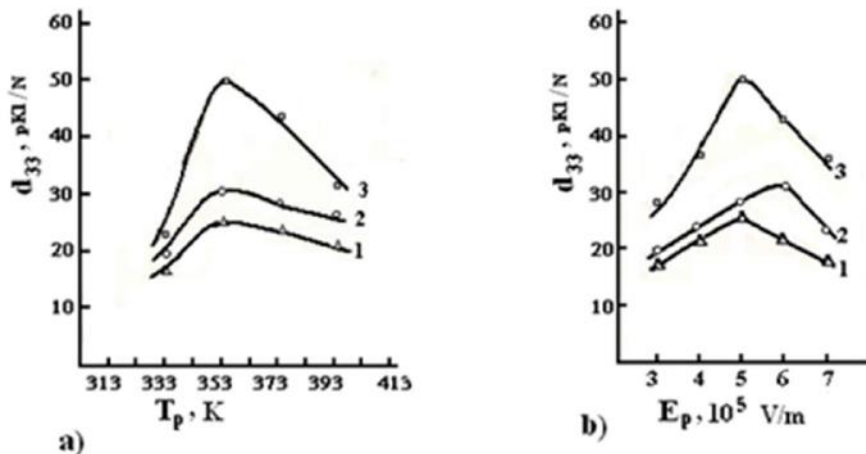
- Temperatur artdıqca (maksimuma qədər) domenlərin oriyentasiyası asanlaşır, lakin T_p -nin sonrakı artımı domenlərin deoriyentasiyasını intensivləşdirir. Digər tərəfdən temperaturun artması ilə domenləri oriyentasiya vəziyyətində saxlamış injeksiya olunmuş elektrik yük daşıyıcıları delokallaşma effektinə məruz qalır. Kompozitlərdə lokal sahənin azalması və eyni zamanda temperaturun artması ilə domenlərin oriyen-

tasiya dərəcəsi azalır və $d_{33}=f(T_p)$ asılılığının ekstremal nöqtədən sonra sağ tərəfinin formalaşması baş verir.



Şəkil 2. YSPE + PKR-3 kompozitinin pyezomodulunun T_p -dən asılılığı. $d_{33}=f(T_p)$ müxtəlif E_p -də. 1 – 2,0 MV/m; 2 – 4,0 MV/m.

Analoji tədqiqatlar digər kompozitlər üçün də verilmişdir. Şəkil 3-də müxtəlif poliolefinlər və PKR-3 kompozitləri üçün d_{33} parametrinin E_p -dən və T_p -dən asılılıqları verilmişdir. Alınan eksperimental nəticələr



Şəkil 3. d_{33} -ün E_p və T_p -dən asılılığı. a) $d_{33}=f(T_p)$. $\Phi=50\%$ həç., 1–YSPE+PKR-3; 2–PP+PKR-3; 3–YSPE+PP+PKR-3. b) $d_{33}=f(E_p)$ (1–3 ayrıləri). 1–YSPE+PKR-3; 2–PP+PKR-3; 3–YSPE+PP+PKR-3.

Deyilənləri nəzərə alaraq belə fikrə gəlmək olar ki, polimer materialların bir-biri ilə uyuşması effektini elektrotermopolyarlaşmış çox matrisalı kompozitlər üçün alınmış termostimullaşdırılmış depolyarlaşma (TSD) cərəyan spektrlərin alınması və analizi ilə proqnozlaşdırmaq mümkündür [9]. Bu effektin nisbətən sadə modelini qursaq belə bir nəticəyə gəlmək olar: termodinamiki uyuşmayan polimerlərin kontakt sərhəddində yaranan tələlər, onlarda elektrik yük daşıyıcılarının stabilləşməsi PP–PE+PKR-3 kompozitinin elektrik yük halını təyin edir; bununla yanaşı matrisa kimi götürdüyümüz qeyri–polyar polimerlərin termodinamiki xüsusiyyətlərinin (uyuşub-uyuşmaması) elektrik yük halının öyrənilməsi ilə proqnozlaşdırılması mümkündür [6]. E_p , T_p və t_p -parametrlərinin sabitliyi şəraitində çox matrisalı kompozitlərin elektrik yük halını ifadə edən nəticələrin analizi göstərir ki, çoxmatrisalı polimer kompozitlərdə elektrotermopolyarlaşma prosesində stabilləşmiş elektrik yük daşıyıcılarının miqdarı birfazlı kompozitlərə nisbətən ən

göstərir ki, iki polimer komponentli kompozitin pyezoelektrik modulu bir polimer fazalı kompozitin uyğun parametrlərindən böyükdür: PP+PKR-3 kompozitinə nəzərən 1,7, YSPE+PKR-3 kompoziti ilə müqayisədə isə 2 dəfə artmışdır. Bu maraqlı və formalaşma mexanizmi kifayət qədər mürəkkəb olan effektin mahiyyətində fikrimizcə çox komponentli polimer matrisalı kompozitlərdə d_{33} -ün formalaşmasında əsas rol oynayan ionlaşmış lokal səviyyələrin konsentrasiyasının böyük olması durur. Kompozitdə qeyri–taraz elektronların konsentrasiyasının böyük olmasının isə öz növbəsində səbəbi polimerlərin sərhəddində əlavə defektlərin yaranmasıdır. Defektlərin konsentrasiyasının məqsəduyğun variasiyası üçün termodinamiki uyuşan və uyuşmayan polimerlərdən ibarət iki matrisalı kompozitlər tədqiq edilmişdir. Yaranan defektlərin də öz növbəsində mənşəyi matrisa kimi götürdüyümüz polimerlərin termodinamik uyuşması ilə təyin olunur. Nəticələr göstərir ki, kompozitlərdə pyezoelektrik xarakteristikalarını kəmiyyətcə təyin edən elektrik yükünün miqdarı çox böyük ehtimalla polimer matrisa ilə təyin olunur.

azı iki dəfə artıqdır (cədvəl 1). Bu onu göstərir ki, çox matrisalı kompozitlərdə polyarlaşma prosesində elektrik yükünün stabilləşməsi üçün daha yaxşı şərait var. Elektrik yük halının belə kəskin dəyişməsi çoxmatrisalı kompozitlərdə əlavə sərhədlərin (defektlərin) yaranması və onların elektrotermopolyarlaşma prosesində ionlaşması ilə seqnetopyezokeramik fazada güclü lokal sahənin təsirindən reorientasiya polyarlaşmasının (P_r) yüksəlməsidir. Beləliklə hesab etmək olar ki, P_r -in formalaşmasında əsas rol oynayan injeksiya olunmuş elektrik yük daşıyıcılarının stabilləşməsi üçün faydalı həmin artmasıdır.

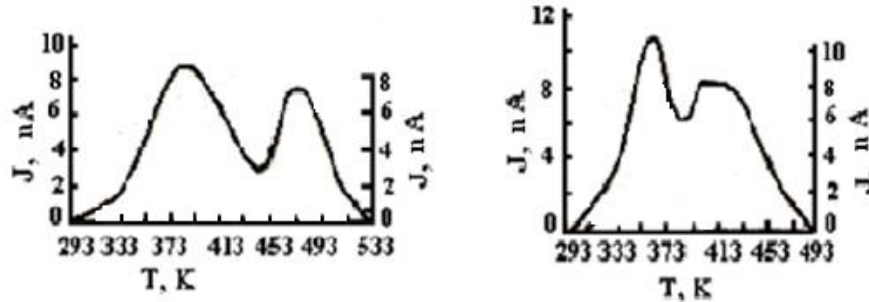
Cədvəl 1.

Kompozitlərdə fazalararası sərhəddə stabilləşmiş yüklərin miqdarı

Kompozitlər	$Q, 10^{-3} Kl/m^2$
PP+PKR-3	0,8
PP+YSPE+PKR-3	7
YSPE+PKR-3	2

Beləliklə, elektrotermopolyarlaşma prosesində polimer matrisada stabilləşmiş elektronların rolunun böyük olmasını bir daha sübut etmək üçün öyrəndiyimiz kompozitlər üçün termostimullaşdırılmış depolyarlaşma cərəyan spektrindən istifadə edək (şəkil 4 (a, b)). Şəkil 4-də poliolefinlər əsasında kompozitlərin TSD spektri verilmişdir. Fikrimizcə, TSD spektrində

yüksək temperaturlu maksimum fazalararası sərhəddə gedən elektron-ion polyarlaşma proseslərin nəticəsidir. Ona görə də, fazalararası sərhəddə elektrotermopolyarlaşma zamanı yaranan elektrofiziki effektlərin həm TSD spektrini, həm də P_r -ə ekvivalent olan elektrik yüklərinin formalaşma mexanizmlərini təyin etmək lazımdır.

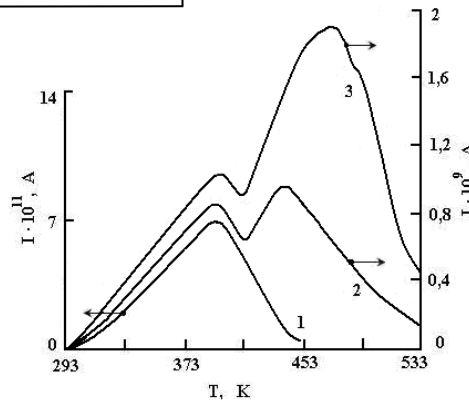


Şəkil 4. TSD spektr cərəyanı. a) PP+STQ-19, $\Phi=50\%$ həc. b) 2-ASPE +STQ-19, $\Phi=50\%$ həc. $E_p=4,5\text{MV/m}$; $T_p=383\text{ K}$; $t_p=0,5$ saat.

İşin məqsədinə uyğun olaraq, fiziki modifikasiya ilə yanaşı polyarlaşma prosesində formalaşan elektrik yük daşıyıcılarının konsentrasiyasını və aktivləşmə enerjisini artırmaq üçün elektrokimyəvi modifikasiya üsulları da istifadə edilmişdir. Bu məqsədlə, elektrokimyəvi modifikasiya metodu kimi kompozitlər elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində kristallaşdırılması aparılmışdır [3, 8]. Kompozitlərin elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri altında modifikasiyasını onlarda stabilləşmiş elektrik yük daşıyıcılarının miqdarına və maksimumların formalaşma temperaturlarının yüksək temperatur istiqamətində sürüşməsinə təsiri şəkil 5-də göstərilmişdir. Alınan nəticələr göstə-

rir ki, pyezokompozitlərin elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində kristallaşdırılması onlarda yeni elektrik və istilik effektləri yaradır:

- 1) Kompozitin polimer matrisasında müxtəlif fiziki və kimyəvi təbiətə malik aktiv mərkəzlərin yaranması;
- 2) Yaranmış oksigen mənşəli aktiv mərkəzlərdə elektrik yükdaşıyıcıların stabilləşməsi;
- 3) Polimerin makromolekullarının plazma kristallaşması prosesində oksidləşməsi və polimer zəncirində C-O-C, C=O, OH, N-O qrupların yaranması;
- 4) Polimer zəncirində oksidləşmə mərkəzlərin yaranması nəticəsində kimyəvi rabitələri gərgin olan məkanların yaranması.



Şəkil 5. YSPE+50%PKR-7M pyezokompozitinin termostimullaşdırılmış depolyarlaşma cərəyan spektri. 1-YSPE; 2-YSPE+50%PKR-7M termokristallaşmış mikrokompazit; 3-elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində kristallaşmış kompozit. Polyarlaşma şəraiti: $E_p=3,6\text{MV/m}$; $T_p=383\text{ K}$; $t_p=0,5$ saat.

Şəkil 5-dən istifadə etməklə asanlıqla təyin etmək olar ki, yaranmış ikinci maksimum bilavasitə fazalararası sərhəddə formalaşma biləcək polimer fazaya aiddir. Bu fazanın strukturu pyezokeramikanın təsiri altında formalaşır. Maksimumların bir-birindən kifayət qədər fərqli temperaturalarda formalaşması göstərir ki, elektrotermopolyarlaşma prosesində injeksiya olunmuş elektrik yük daşıyıcıları aktivləşmə enerjisi yüksək olan tələlərdə stabilizirlər. Bu tələləri böyük ehtimalla fazalararası sərhəddə formalaşmış polimer fazanın kvaziqadağan zonasındakı lokal səviyyələrə aid etmək olar. Bu effektin eksperimental olaraq

sübutu üçün polyarlaşmanı temperaturun, güclü elektrik sahəsinin və elektrik qaz boşalması plazmasının birgə təsiri şəraitində aparmışıq. Deməli, polimer matrisa və bizi çox maraqlandıran fazalararası sərhəddə polimer fazanın strukturu dəyişəcəkdir. Yəni, fazalararası sərhəddəki polimer keçid təbəqənin kvaziqadağan zonasında yeni lokal səviyyələr yaranır. TSD qrafikindən görünür ki, bu lokal səviyyələrin həm konsentrasiyası, həm də aktivləşmə enerjisi yüksəkdir. Deməli, pyezoelektrik fazanın domenləri ilə polyarlaşma prosesində injeksiya olunmuş elektrik yük daşıyıcıları arasında kvazineytral sistemin yaranması eh-

timalı artır və bununla bilavasitə təyin olunan pyezo-elektrik xassələri yüksəlir.

Tədqiqatlar göstərir ki, kompozitlərin pyezoelektrik xassələrinin məqsəduyğun variasiyasını polimer fazanın ancaq kvaziqadağan zonasındakı lokal səviy-

yələrin dəyişməsi ilə yox, pyezoelektrik hissəciklərin strukturunun tənzimi ilə də aparmaq olar [4]. Pyezofazanın strukturunu onun tərkib hissəsi olan $PbTiO_3$ – ün konsentrasiyasını dəyişməklə əldə etmək olar (cədvəl 2).

Cədvəl 2.

Kompozitlərin polyarlaşma rejimləri

Kompozitlər	Polyarlaşma rejimləri			Q, Kl/m ²	Pyezokeramikaların strukturu
	E _p , mV /m	T _p , K	t _p , saat		
PP – 50%PKR-7	4,5	413	0,5	0,02	Tetraqonal (T)
PP–50%PKR-11	4,5	413	0,5	0,048	Romboedrik (R _e)
PP–50%PKR-57	4,5	413	0,5	0,03	MO (T+R _e)
F42–50%PKR-3	4,5	413	0,5	0,45	R _e
F42–50%PKR-12	4,5	413	0,5	0,18	T

NƏTİCƏ

Göstərilmişdir ki, polimer–seqnetopyezokeramika heterogen sistemlərdə pyezomodulu, elektromexaniki əlaqə əmsalını, dielektrik nüfuzluğunu ε və qalıq re-orientasiya polyarlaşmanı P_r təyin edən əsas faktor polyarlaşma prosesində nümunəyə injeksiya olunmuş elektrik yük daşıyıcılarını kompozitdə stabiləşdirə

bilən aktivasiya enerjisi və konsentrasiyası yüksək olan mərkəzlərin olmasıdır. Həmçinin, kompozitlərdə pyezofazanın polyarlaşmasında həlledici amil, strukturu pyezoelektrik hissəciklərin səthinin təsiri şəraitində formalaşmış polimer keçid təbəqənin kvaziqadağan zonasının səviyyələrinin ionlaşması nəticəsində güclü lokal elektrik sahəsinin yaranmasıdır.

- [1] Jian Tang, Jun Liu, and Huanqi Huang. Journal of Electronic Materials. 2019, vol. 48, No. 6, pp.4033-4038.
- [2] Qian Zhang, Yong Zhang, Xiaolun Liu, Xia Ozhen Song, Jia Zhu and Ivan Baturin. Journal of Electronic Materials. 2016, vol. 45, No. 8, pp. 4044-4048.
- [3] Suvrajyoti Mishra, Lakshmi Unnikrishnan, Sanjay Kumar Nayak, and Smita Mohanty. Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review. Macromol. Mater. Eng. 2019, 304, 1800463. pp.1-25
- [4] Isiaka Oluwale Oladele, Taiwo Fisayo Omotosho and Adeolu Adesoji Adediran. Journal of Polymer Science 2020, Article ID 8834518, 12 pages.
- [5] Franziska Eichhorn, Simone Kellermann, Ulf Betke and Tobias Fey. Phase Evolution, Filler-Matrix Interactions, and Piezoelectric Properties in Lead ZirconateTitanate (PZT)-Filled Polymer-Derived Ceramics (PDCs). Materials. 2020, 13, pp. 1-10
- [6] Xinhua Zhu. Piezoelectric ceramics materials: processing, properties, characterization, and applications. Piezoelectric Materials: Structure, Properties. 2009. Nova Science Publishers, Inc. pp.1-36
- [7] Mateusz Bor, Tomasz Borowczyk, Wojciech Karpiuk, Mikołaj Krakowiak, Rafał Smolec. Advances in Science and Technology Research Journal. 2018, vol. 12, Issue 1, March pp. 312–321
- [8] Levent Paralı, M.A. Kurbanov, A.A.Bayramov, F.N.Tatardar, I.S.Ramazanov G.X. Guseynova. Journal of Electronic Materials. 2015, The Minerals, Metals & Materials Society. pp.1-12.
- [9] Л.С. Камзина, С.Н. Попов. Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 11. с. 2142-2145.
- [10] Л.А. Делимова, Е.В. Гуцина, В.С. Юферев, И.В. Грехов. Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 12, с. 2366-2375.

M.A. Kurbanov, G.Kh. Huseynova, Z.A. Dadashov, I.S. Ramazanov, U.V. Yusifova, A.F. Nuraliyev

ELECTRICAL EFFECTS IN POLYMER - SEGNETOPYEZOKERAMIC COMPOSITES

The dependence of the piezomodule, which is the main parameter of polymer-segmentopyezokeramic composites, on the polarization regimes (E_p, T_p and t_p) is studied. Possible mechanisms of electrical effects during electrothermopolarization were studied by the method of thermostimulated depolarization (TSD), which calculated both the concentration and activation energy of newly formed local levels at the interfacial boundary. Oxidation of polymer chains occurs under the combined action of electric gas discharge plasma and temperature of the studied composites. Oxidation of the polymer chain is accompanied by an increase in the interfacial interaction and the concentration of the centers of localization of charges, which in turn contributes to the effective polarization of the piezoelectric domains and, consequently, to the piezoelectric parameters of the composite.

ANİZOTROP PARABOLİK POTENSİALLI KVANT NÖQTƏLİ
İFRATQƏFƏSLƏRDƏ ALTZONALARARASI OPTİK UDULMA

H.B. İBRAHİMOV, R.Z. İBAYEVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutu AZ-1143, Bakı, H.Cavid pr., 131
e-mail: guseyn_gb@mail.ru, raidaibayeva1@gmail.com

Anizotrop parabolik potensiallı kvant nöqtəli ifratqəfəslərdə cırlaşmamış elektron qazı halında, elektromaqnit dalğasının polarizasiya vektorunun məhdudlaşdırıcı potensial oxu istiqamətdə yönəldikdə elektron-foton qarşılıqlı təsirinin birinci tərtib həyəcanlaşma nəzəriyyəsi çərçivəsində qonşu alt səviyyələrarası zonadaxili udulma hesablanmışdır. Udulma əmsalının fotonun tezliyindən və maqnit sahəsindən asılılığında rezonans piklərinin yeri müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: Kvant nöqtəli ifratqəfəslər, parabolik potensiallı, zonadaxili optik udulma, udulma əmsalı
UO: 535.343.2

Müasir nanotexnologiya müxtəlif formalı kvant nöqtələr hazırlamağa imkan verir. Kvant nöqtələrin yarımkeçirici ifratqəfəslərinin müxtəlif qurğularda tətbiqləri böyük maraq doğurur. Məsələn, günəş enerjisinin daha effektiv alınması üçün onların potensialı kifayət qədərdir [8]. Kvant nöqtələrdən ibarət ifratqəfəslər əsasında olan kvant kaskad lazerləri kvant çuxurlardan ibarət ifratqəfəslər əsasında olan kvant kaskad lazerlərdən daha səmərəlidir və onlar praktikada daha geniş tətbiq olunurlar [9, 10, 11]. Beləliklə, kvant nöqtəli ifratqəfəslərdə yüklərin daşınmasının tətbiqinə çox böyük maraq var [12]. Eyni zamanda kvant nöqtəli ifratqəfəslər qeyri-adi optik və optoelektron xüsusiyyətlərinə görə maraq doğurur [13, 8, 12, 14]. Bu xüsusiyyətlər yeni optik cihazların və qurğuların yaranmasında istifadə oluna bilər.

Kvant nöqtəli ifratqəfəslərdə yüklərin daşınmasının tətbiqi də diqqət çəkən sahələrdən biridir. Kvant çuxurlarda altzonalalararası udulma kvant çuxurlu infraqırmızı detektorlarda [15] və kvant kaskad lazerlərdə

[9, 10, 16] istifadə olunduğundan, onun öyrənilməsi böyük maraq kəsb edir.

Bu işdə parabolik potensiallı kvant nöqtəli ifratqəfəsdə zonadaxili optik udulma tədqiq edilmişdir. Qeyd edək ki, zonadaxili optik keçidlərin tədqiqi elektronların fermi səthi və enerji spektrinin parametrləri haqqında vacib məlumatlar verir. Bu işdə parabolik potensiallı konfaynmentə baxıldığından elektron-elektron qarşılıqlı təsir nəzərə alınmır. Kvant nöqtəli ifratqəfəslərdə elektron qazı kimi anizotrop parabolik potensialla məhdudlanıb:

$$V(x, y) = \frac{m^*}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2) \quad (1)$$

burada m^* - effektiv kütlə, ω_x və ω_y - uyğun olaraq x və y istiqamətlərində konfaynmentin tezlikləridir.

Güclü əlaqənin yaxınlaşmasında kvant nöqtəli ifratqəfəslərdəki yükdaşıyıcılar üçün Hamilton operatoru aşağıdakı kimi yazıla bilər [4, 6]:

$$H = \frac{(p_x^2 + p_y^2)}{2m^*} + \frac{m^*}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2) + \frac{\Delta}{2} (1 - \cos \frac{p_z d}{\hbar}) \quad (2)$$

burada Δ – minizonalanın enidir.

Elektronun məxsusi funksiyası $\Psi_{n,e,k_z}(r)$ və keçirici zonadakı məxsusi qiymətləri $E_{n,l}(k_z)$ isə uyğun olaraq aşağıdakı kimi olacaqdır [7]:

$$\Psi_{n,l,k_z}(r) = \frac{1}{\sqrt{L_z}} \Psi_n(x) \Psi_l(y) \xi_{k_z}(z) \quad (3)$$

$$E_{n,l}(k_z) = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_x + (l + \frac{1}{2}) \hbar \omega_y + \frac{\Delta}{2} (1 - \cos k_z d) = \varepsilon_{n,l} + \varepsilon(k_z) \quad (4)$$

burada $n(=0,1,2,...)$ və $l(=0,1,2,...)$ ilə elektronun altzonaları səviyyəsinin indeksləri göstərilib, k_z – z istiqamətində dalğa vektoru komponenti, $\Psi_n(x)$ və $\Psi_l(y)$ – sadə harmonik ossilyatorun məxsusi funksiyaları, $\xi_{k_z}(z)$ – z istiqamətində güclü əlaqənin Blox funk-

siyası və L_z – z istiqamətində normallaşdırılmış uzunluqdur.

Udulma əmsalı cırlaşmamış elektron qazı halında, elektron-foton qarşılıqlı təsirinin birinci tərtib həyəcanlaşma nəzəriyyəsi ilə hesablanır [1, 3]:

$$\alpha = \frac{2\pi\sqrt{\epsilon(\Omega)}}{chN_f} \sum_{nlk_z} \sum_{n'l'k'_z} f_0(E_{nlk_z}) |<nlk_z|H_R|n'l'k'_z>|^2 \delta(E_{nlk_z} - E_{n'l'k'_z} + \hbar\Omega) \quad (5)$$

Burada $\epsilon(\omega)$ - dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsidir, $f_0(E_{nlk_z})$ - elektronların paylanma funksiyası, N_f - Ω tezlikli fotonların konsentrasiyasıdır. $\delta(E_{nlk_z} - E_{n'l'k'_z} + \hbar\Omega)$ - Dirak delta funksiyasıdır.

Elektron – foton qarşılıqlı təsir operatorunun ifadəsi aşağıdakı kimidir.

$$H_R = \frac{e}{m^*} \sqrt{\frac{2\pi\hbar N_f}{\epsilon(\Omega)\Omega}} \vec{\epsilon} \vec{p} \quad (6)$$

Burada $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ impuls operatorudur. (5) ifadəsində paylanma funksiyasının normallaşma sabiti aşağıdakı şərtdən tapılır :

$$n_e V = \sum_{n,k_y,k_z} f_0(E_{nlk_z}) \quad (7)$$

$n_e V$ -elektronların sayıdır. Cırılşmamış elektron qazı üçün elektronların paylanma funksiyası aşağıdakı ifadə ilə hesablanır [5]:

$$f_0(E_{nlk_z}) = \frac{2n_{1d} d e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \sinh(\frac{\hbar\omega_x}{2k_B T}) \sinh(\frac{\hbar\omega_y}{2k_B T})}{M(\frac{1}{2}, 1, \frac{\Delta}{k_B T})} \exp\left(-\frac{E_{nlk_z}}{k_B T}\right) \quad (8)$$

burada n_{1D} – vahid uzunluqda elektronların sayı və $M(a; c; x)$ – konflyuent hiperhəndəsi funksiyadır [2].

Elektromağnit dalğasının polyarizasiya vektoru X oxu istiqamətdə yönəldikdə elektron foton qarşılıqlı təsir operatorunun matrisa elementi aşağıdakı kimi olar:

$$\langle n, l, k_z | H_R | n', l', k'_z \rangle = ie \frac{\sqrt{\hbar m^* \Omega}}{m^*} \sqrt{\frac{2\pi\hbar N_f}{\epsilon(\omega)\Omega}} \delta_{l_y, l'} \delta_{k_z, k'_z} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n', n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n', n+1} \right) \quad (9)$$

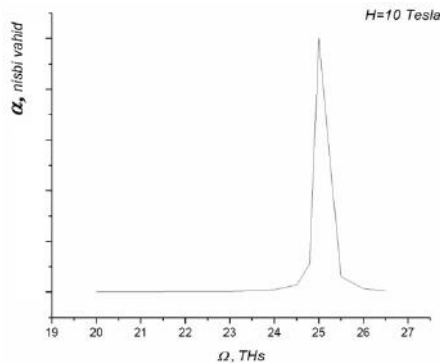
Elektromağnit dalğasının polyarizasiya vektoru y oxu istiqamətində yönəldikdə elektron-foton qarşılıqlı təsiri operatorunun matrisa elementi aşağıdakı kimi olar:

$$\langle n, l, k_z | H_k | n', l', k'_z \rangle = ie \frac{\sqrt{\hbar m^* \Omega}}{\epsilon \Omega} \delta_{nn'} \delta_{k_z, k'_z} \left(\sqrt{\frac{l}{2}} \delta_{l', l-1} + \sqrt{\frac{l+1}{2}} \delta_{l', l+1} \right) \quad (10)$$

(9) və (10) ifadələrindən görünür ki, keçid yalnız qonşu səviyyələr arasında olur ($n' = n \pm 1$ və $l' = l \pm 1$). (9) ifadəsini (5)-də nəzərə alıb, bəzi çevirmələr aparsaq, udulma əmsalı üçün analitik ifadə alırıq:

$$\begin{aligned} \alpha &= C \sum_{nlk_z} \sum_{n'l'k'_z} e^{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_x}{k_B T}} e^{\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_y}{k_B T}} e^{\frac{\Delta}{2k_B T}(1-\cos k_z d)} \delta_{ll'} \delta_{k_z, k'_z} \times \\ &\times \left| \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{nn'} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{nn'+1} \right) \right|^2 \delta(E_{nlk_z} - E_{n'l'k'_z} + \hbar\Omega) = C \sum_{nlk_z} e^{\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_x}{k_B T}} e^{\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_y}{k_B T}} e^{\frac{\Delta}{2k_B T}(1-\cos k_z d)} * \\ &* \left\{ n\delta(\hbar\Omega - \hbar\omega_x) + \frac{n+1}{2} \delta(\hbar\Omega + \hbar\omega_x) \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

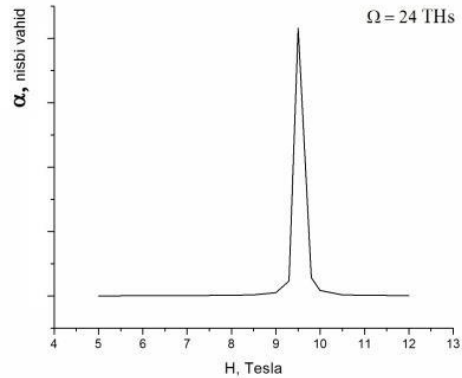
Burada C sabit kəmiyyətdir. (11) ifadəsindən görünür ki, anizotrop parabolik potensiallı kvant nöqtəli ifratqəfəslərdə cırılşmamış elektron qazı halında, elektromağnit dalğasının polyarizasiya vektorunun məhdudlaşdırıcı potensial oxu istiqamətində yönəldikdə elektron-foton qarşılıqlı təsirin birinci tərtib həyəcanlaşma nəzəriyyəsi çərçivəsində zonadaxili udulma qonşu alt-səviyyələr arası olur.



Şəkil 1. Udulma əmsalının düşən fotonun tezliyindən asılılığı

Şəkil 1-də udulma spektrində udulma əmsalının düşən fotonun tezliyindən asılılığının rezonans xarakter daşdığı göstərilmişdir.

Şəkil 2 – də udulma spektrində udulma əmsalının maqnit sahəsindən asılılığının rezonans xarakter daşdığı göstərilmişdir.



Şəkil 2. Udulma əmsalının maqnit sahəsindən asılılığı

- [1] *H.A. Усов. ЖЭТФ*, 1988, 94, 12, с.305-319.
- [2] *B.A. George, J.W. Hans. Mathematical Methods for Physicists*. New York: Academic Press. 2001, 832p.
- [3] *G.B. Ibragimov. J. Phys. Stat. Sol. (b)*. 2004, 241, p.1923-1927.
- [4] *W. Knap, C. Skierbiszewski, A. Zduniak. Physical Review B*, 1996, 53, p. 3912.
- [5] *S. C. Lee. Journal of the Korean Physical Society*. 2008, 52, 4, p.1081-1085.
- [6] *H. Noguchi, J.P.Leburton, H.Sakaki. Physical Review B*. 1993, 47, p.15593.
- [7] *S.A. Wolf, D. D. Awschalom, R.A. Buhrman. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. Science*. 2001, 294, p.1488.
- [8] *Y.Harada, N.Iwata, D.Watanabe, T.Kita. Hot-Carrier Extraction in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Solar Cells. IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Chicago, IL, USA: IEEE. 16-21 June. 2019, p. 3004-3006.*
- [9] *I.A. Dmitriev, R.A.Suris. Quantum cascade lasers based on quantum dot superlattice. Phys. Status Solidi A*. 2005, 202, p.987.
- [10] *J. Faist, F.Capasso, D.L.Sivco. Quantum cascade Laser. Science*, 1994, 264, p. 553-556.
- [11] *E.E. Mendez, edited by C.Leavens and R. Taylor. Interfaces, Quantum Wells, and Superlattices*. New York: Plenum. 1988, 227 p.
- [12] *S. Hiura, K. Itabashi, K. Takeishi et al.. Quantum spin transport to semiconductor quantum dots through superlattice. Applied Physics Letters*. 2019, 114, 7, 072406-5p.
- [13] *V.A. Ermakov, J.M. Clemente da Silva Filho, L.G. Bonato et al.. Three-Dimensional Superlattice of PbS Quantum Dots in Flakes. ACS Omega*, 2018, 3, 2, p. 2027–2032.
- [14] *A. Imran, J. Jiang, D. Eric [et al.. Optical properties of InAs/GaAs quantum dot superlattice structures. Results in Physics*, 2018. 9. p. 297-302.
- [15] *B.F. Levine. Quantum well infrared photodetectors. Journal of Applied Physics*. 1993. 74. p. R1-R81.
- [16] *H.T. Grahn, M. Hempel, B. Röben et al.. Fast continuous tuning of terahertz quantum-cascade lasers by rear-facet illumination. Applied Physics Letters*. 2016. Том 108. 19. p. 191106.

G.B. Ibragimov, R.Z. Ibaeva

INTERBAND OPTICAL ABSORPTION IN QUANTUM DOT SUPERLATTICES WITH ANISOTROPIC PARABOLIC POTENTIAL

In the case of nondegenerate electron gas in quantum point superlattice with anisotropic parabolic potential, the intra-zone absorption is found to be between adjacent sub-levels within the first-order excitation theory of electron-photon interaction when the polarization vector of the electromagnetic wave is directed in the direction of the limiting potential axis.

Г.Б. Ибрагимов, Р.З. Ибаева

МЕЖЗОННОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В СВЕРХРЕШЕТКАХ ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С АНИЗОТРОПНЫМ ПАРАБОЛИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ

В случае невырожденного электронного газа в сверхрешетках из квантовых точек с анизотропным параболическим потенциалом внутризонное поглощение оказывается между соседними подуровнями в рамках теории возбуждения первого порядка электрон-фотонного взаимодействия, когда вектор поляризации электромагнитного поля волна направлена в направлении оси предельного потенциала.

MnBi₂Te₄ (Bi₂Te₃)_n HOMOLOJİ SIRANIN n=4 SAYLI ÜZVİ MnBi₁₀Te₁₆ BİRLƏŞMƏSİNİN KRİSTAL QURULUŞU

P.A. ƏSGƏROVA¹, N.A. ƏLİYEV¹, Z.S. ƏLİYEV¹, İ.R. ƏMİRASLANOV^{1,2}

AMEA, Fizika İnstitutu, AZ-1143, Bakı, pr. H. Cavid, 131

BDU, AZ1148 Bakı, Azərbaycan, Z. Xəlilov küç., 23

e-mail: iamiraslan@gmail.com

Mn-Bi-Te sistemində bir sıra üçlü fazalar əmələ gəlir. Quruluş analizi və təsəvvürlər onların beş- və yeddifətli blokların qarışıq laylı variantları olduğu aydınlaşdır. Bu strukturlar Bi₂Te₃ quruluşunun elektroneytral beşliklərindən və MnBi₂Te₄ quruluşunun elektroneytral yeddiliklərindən formalaşır. Bu məqalədə ilk dəfə olaraq sistemin növbəti birləşməsi olan MnBi₁₀Te₁₆-nin kristal quruluşu dəqiqləşməsinin nəticələrini təqdim edilir.

Açar söz: Topoloji izolyator, rentgen struktur analizi

PACS: 548.4

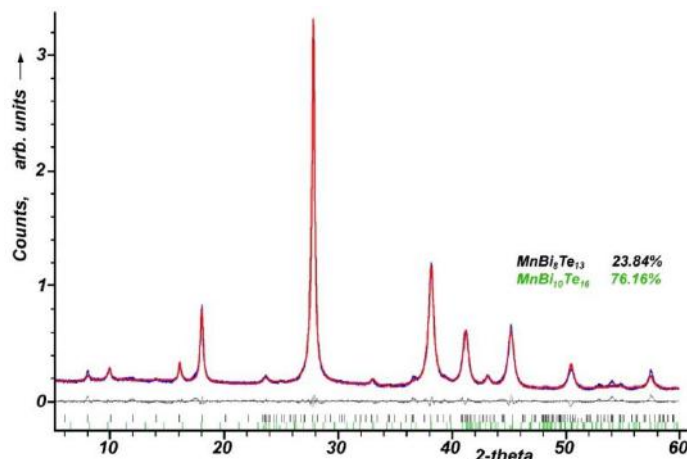
Keçən əsrin ortalarında tədqiq olunmuş Bi₂Te₃ kristallarının quruluşu laylı quruluşla xarakterizə olunur [1-4]. Bu strukturun layları (bloklar) beş atom təbəqəsindən ibarətdir: Te-Bi-Te-Bi-Te. Bu bloklar c oxu istiqamətində təkrarlanaraq Bi₂Te₃ kristallarını (-5-5-5-) əmələ gətirir. Tərkibinə Mn atomlarının əlavə edilməsi Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te kimi “yeddi qatlı” blokların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Müvafiq olaraq, MnBi₂Te₄-ün kristal quruluşu bu blokların c oxu istiqamətində növbələşməsi ilə əmələ gəlir (-7-7-7-). Tədqiqat üçün kristallar əldə olunması üçün tərkiblərinə uyğun nisbətlərdə götürülmüş elementləri əridərək sintez edilmiş və ya Bricmen üsulu ilə yetişdirilmişdir. Bununla belə, quruluş analizi üçün bu birləşmənin yüksək keyfiyyətli monokristallarının əldə edilməsi uğursuz oldu. Alınan kristallik külçənin rentgen analizi onun bir neçə fazanın qarışığından ibarət olduğunu göstərdi. Bu fazalardan birinin, yəni MnBi₂Te₄-ün kristal quruluşu koreyalı alimlər tərəfindən polikristalların rentgen məlumatları əsasında araşdırılıb, nəticələr əldə edilib [5]. Sonralar MnBi₂Te₄ birləşməsinin monofazlı külçələri də sintez edilmişdir [6]. Onlar yüksək keyfiyyətli difraksiya məlumatları əldə etməyə və qeyd olunan kristalların strukturunu dəqiqləşdirməyə nail olublar. Məlumdur ki, Mn-Bi-Te sistemində bir sıra laylı üçlü fazalar əmələ gəlir. Rentgen şüalarının difraksiya təhlili bu fazaların beş- və yeddifətli blokların qarışıq qatlı variantlarına uyğun olduğunu göstərdi. Buna görə də, Mn-Bi-Te sistemində faza əmələgəlməsinin daha ətraflı öyrənilməsinə ehtiyac yarandı. Bu məqsədlə, MnBi₂Te₄-Bi₂Te₃ (-7-7-7-...-5-5-5-) intervalında müxtəlif stexiometrik nisbətlərdə sintezlər aparılmışdı [6]. Bütün hallarda alınan kristalların morfoloji xüsusiyyətləri onların laylı struktur tipinə aid olduğunu göstərirdi. Rentgen şüalarının difraksiya tədqiqatları göstərdi ki, alınan külçələr həmişə bir neçə kristal fazaların qarışığından ibarətdir. Yuxarıdakı sistemdə faza formalaşmasının xüsusiyyətləri [6]-da ətraflı təsvir edilmişdir. Onlar həmçinin kristallar yetişdirərək MnBi₄Te₇ və MnBi₆Te₁₀ birləşmələrinin kristal quruluşlarını vermişdilər. Bu strukturlar qarışıqlaylı tiplidir və Bi₂Te₃ quruluşunun elektroneytral beşliklərindən və MnBi₂Te₄ quruluşunun elektroneytral yeddiliklərindən ibarətdir. Rentgen tədqiqatları əsasında Bi₂Te₃-MnBi₂Te₄ sistemində

MnBi₈Te₁₃, MnBi₁₀Te₁₆, MnBi₁₂Te₁₉ və MnBi₁₄Te₂₂ tərkibləri ilə əvvəllər məlum olmayan digər homoloji birləşmələrin olması barədə məlumat verdik. Şəkil 1-d’ yuxarıda qeyd olunan homoloji fazaların ayrılmiş Van-der-Vaals (VdV) müstəvilərindən (0001) əks olunan difraksiya nümunələri göstərilmişdir. Son zamanlar MnBi₈Te₁₃ kristal quruluşunun dəqiqləşdirildiyi bildirildi [7]. Bu yazıda biz bu sistemin növbəti birləşməsinin, yəni MnBi₁₀Te₁₆-nin kristal quruluşu dəqiqləşməsinin nəticələrini təqdim edirik. Qeyd edək ki, təmiz elementlərdən sintez etdiyimiz MnBi₈Te₁₃ və ya MnBi₁₀Te₁₆ tərkibli külçələrdən bəzələri ayırmaq cəhdlərimiz uğursuz oldu. Bununla belə, biz böyük çətinliklə MnBi₈Te₁₃ və MnBi₁₀Te₁₆ fazalarının qarışığından ibarət və təxmini ölçüləri 2x2x0,05 mm³ olan onlarla xırda parçaları seçə bildik. Bu kristallar toz (ovuntu) nümunəsi hazırlamaq və difraksiya məlumatlarını əldə etmək üçün istifadə edilmişdir. Rentgen difraksiya təcrübələri XRD D2-PHASER-də (Bruker, Almaniya) aparılmışdır. Alınmış difraksiya mənzərəsinin təhlili zamanı onun MnBi₈Te₁₃ və MnBi₁₀Te₁₆ birləşmələrinin difraksiya spektrlərinin superpozisiyasından (cəmindən) ibarət olduğu müəyyən edilmişdir (şəkil 1). Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, MnBi₈Te₁₃-ün kristal quruluşu artıq analiz edilmişdir. Buna görə də, əldə etdiyimiz təcrübə məlumatı MnBi₁₀Te₁₆-nin kristal quruluşunu dəqiqləşdirilməsi üçün istifadə edilmişdir.

MnBi₁₀Te₁₆ strukturunu dəqiqləşdirməyə başlamazdan əvvəl strukturları dəqiq müəyyən edilmiş müvafiq homoloji fazaların ümumi struktur xüsusiyyətlərini aydınlaşdıraraq. Bunlar Bi₂Te₃, MnBi₂Te₄, MnBi₄Te₇, MnBi₆Te₁₀ və MnBi₈Te₁₃ birləşmələridir. MnBi₄Te₇-nin elementar qəfəsi primitivdir (P növü) və bütün digər birləşmələr R tipli qəfədə kristallaşır. Quruluş blokları arasındakı qarşılıqlı əlaqə VdV-tiplidir. Bu halda Bi₂Te₃-ün strukturu yalnız 5, MnBi₂Te₄ isə yalnız 7 qatlı bloklardan (beşqat və yeddifət) ibarətdir. Bütün digər birləşmələr qarışıq blokludur. Daha dəqiq desək, birləşmənin hər bir sonrakı üzvü MnBi₂Te₄ strukturuna bir 5 qatlı blok əlavə edilməklə formalaşır. Bu birləşmələrin çox maraqlı xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, blokların qarşılıqlı əlaqəsi Van der Vals olmasına baxmayaraq, onlarda politip variantlarının formalaşması müşahidə olunmur. Yəni

indiyədək Bi_2Te_3 , MnBi_2Te_4 , $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ və $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ birləşmələri üçün romboedrik R tipli, MnBi_4Te_7 üçün isə triqonal P tipli struktur aşkar edilmişdir. Maraqlıdır ki, bütün bu strukturlar atomların növlərindən asılı olmayaraq kubik-sıx yerləşmə prinsipi əsasında qurulur (şəkil 2). Bu sonuncu xüsusiyyət bizə bu homoloji birləşmənin bütün üzvlərinin kristal strukturlarını təyin etməyə zəmin verir. Belə ki, kimyəvi formula əsaslanaraq, onun elementar qəfəsinin primitiv, və ya romboedrik olduğunu asanlıqla təxmin etmək olar. Bunun üçün kimyəvi formulun indekslərinin cəminin üçə qalıqsız bölünüb-bölünmədiyini aydınlaşdırmaq kifayətdir. Əgər qalıqsız bölünürsə quruluş primitiv, əks halda romboedrik olacaqdır. Həqiqətən də, MnBi_4Te_7 üçün yuxarıda təqdim olunan dörd kimyəvi düsturdan indekslərin cəmi ($1+4+7 = 12$) qalıqsız 3-ə bölünür. Buna görə də, $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ ($1+10+16 = 27$) strukturu da P -tip qəfəslə xarakterizə ediləcəkdir.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, biz iki fazalı qarışığın difraksiya spektrini aldıq (şəkil 1). Le Bail metodu ilə dəqiqləşdirilmiş elementar qəfəs parametrləri bunlardır: $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$: fəza qrupu $P-3m1$, $a=4.375(1)$ (Å); $c=54.29(2)$ (Å). Cədvəl 1 və 2-də $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ birləşməsinin quruluşunun Rietveld üsulu ilə dəqiqləşdirilmiş atom koordinatları və atomlararası məsafələri verilmişdir.



Şəkil 1. $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ və $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ homoloji fazalarının qarışığının difraksiya mənzərəsi. Altıda təcrübi və hesablanmış difraksiya qrafikləri arasındakı fərq əyrisi verilmişdir.

Cədvəl 1.

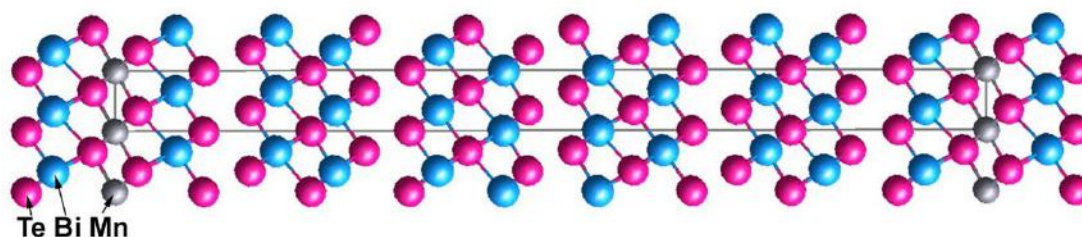
$\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ kristallarının quruluş xarakteristikası

Atom adı	Np	X	y	Z	Atom növü	Zəbt olma	Beq
Mn	1	0	0	0	Mn+2	1	1
Te(1)	2	2/3	1/3	0.0290(11)	Te	1	1
Bi(1)	2	1/3	2/3	0.0708(7)	Bi+3	1	1
Te(2)	2	0	0	0.1009(11)	Te	1	1
Te(3)	2	2/3	1/3	0.1565(11)	Te	1	1
Bi(2)	2	1/3	2/3	0.1841(9)	Bi+3	1	1
Te(4)	2	0	0	0.2231(12)	Te	1	1
Bi(3)	2	2/3	1/3	0.2529(7)	Bi+3	1	1
Te(5)	2	1/3	2/3	0.2861(10)	Te	1	1
Te(6)	2	0	0	0.3390(11)	Te	1	1
Bi(4)	2	2/3	1/3	0.3712(8)	Bi+3	1	1
Te(7)	2	1/3	2/3	0.4051(15)	Te	1	1
Bi(5)	2	0	0	0.4454(7)	Bi+3	1	1
Te(8)	2	2/3	1/3	0.4740(10)	Te	1	1

Cədvəl 2.

$\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ quruluşunda atomlararası məsafələr

Mn – Te(1)	6 x 2.98(3) Å	Bi(1) – Te(1) Te(2)	3 x 3.34(4) Å 3 x 3.01(3) Å
Bi(2) – Te(3) Te(4)	3 x 2.94(4) Å 3 x 3.30(4) Å	Bi(3) – Te(4) Te(5)	3 x 2.99(4) Å 3 x 3.11(4) Å
Bi(4) – Te(6) Te(7)	3 x 3.07(4) Å 3 x 3.12(5) Å	Bi(5) – Te(7) Te(8)	3 x 3.34(4) Å 3 x 2.97(3) Å



Şəkil 2. MnBi₁₀Te₁₆-nin kristal quruluşunun (010) müstəvisinə proyeksiyası

- [1] P.W. Lange. Ein vergleich zwischen Bi₂Te₃ and Bi₂Te₂S. Naturwissenschaften, 1939, 27, 133-134.
- [2] M.A. Peacock, L.G. Berry. Roentgenographic observations on ore minerals University of Toronto Studies, Geological Series, 1940, 44, 47-69.
- [3] S.Nakajima. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24, 479-485
- [4] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, V.Agafonov. A study of the phases in the bismuth-tellurium system. Materials Research Bulletin, 1993, 28, 591-596.
- [5] D.S. Lee, T.H. Kim, C.H. Park, C.Y. Chung, Y. S Lim; W.S Seo, H.H Park. Cryst. Eng. Commun. 2013, 15, 27, 5532- 5538.
- [6] Ziya S. Əliyev, İmaməddin R. Əmiraslanov, Daria İ. Nasonova, Andrey V. Şevelkov, Nadir A. Abdullayev, Zakir A. Cahangirli, Elnur N. Oruculu, Mixail M. Otrokov, Nazim T. Məmmədov, Məhəmməd B. Babanlı, Evgueni V. Çulkov. Ərintilər və birləşmələr jurnalı, 2019, 789, 443-450.
- [7] Chaowei Hu, Lei Ding, N. Kyle Gordon, Barun Ghosh, Haoxiang Li, Shang-Wei Lian, A. Garrison Linn, Hung-Ju Tien, Cheng Yi Huang, P. V. Sreenivasa Reddy, Bahadur Singh, Amit Agarwa, Arun Bansil, Su-Yang Xu, Hsin Lin, Huibo Cao, Tay-Rong Chang, Ni Ni. Dan Dessau. 2019, Tarix: 27 oktyabr.

P.A. Askerova, N.A. Aliyeva, Z.S. Aliyev, I.R. Amiraslanov

CRYSTAL STRUCTURE OF MnBi₂Te₄ · (Bi₂Te₃)_n MnBi₁₀Te₁₆ COMPOUND n = 4 MEMBER OF HOMOLOGOUS SEQUENCE

A number of three-phase phases are formed in the Mn-Bi-Te system. Structural analysis revealed that they are mixed-layered variants of five- and seven-story blocks. These structures are formed from the electroneutral five of the Bi₂Te₃ structure and the electroneutral seven of the MnBi₂Te₄ structure. This article presents for the first time the results of the refinement of the crystal structure of MnBi₁₀Te₁₆, the next combination of the system.

П.А. Аскерова, Н.А. Алиева, З.С. Алиев, И.Р. Амирасланов

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ MnBi₂Te₄ · (Bi₂Te₃)_n MnBi₁₀Te₁₆ n = 4 ЧЛЕНА ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ

В системе Mn-Bi-Te образуется ряд трех фаз. Структурный анализ показал, что они представляют собой смешанные варианты пяти- и семиэтажных блоков. Эти структуры образованы из электронейтральной пятерки структуры Bi₂Te₃ и электронейтральной семерки структуры MnBi₂Te₄. В данной статье впервые представлены результаты уточнения кристаллической структуры MnBi₁₀Te₁₆, следующей комбинации системы.

ORTOROMBİK GaInS₃ KRİSTALLARININ ÜZVİ MOLEKULLARLA İTERKALYASIYASININ SEÇİCİLİYİ

AYSEL B. RƏHİMLİ¹, İMAMƏDDİN R.ƏMİRASLANOV¹, ZİYA S.ƏLİYEV^{1,3}

¹ AMEA Fizika İnstitutu, AZ1143 Bakı, Azərbaycan, H.Cavid prosp. 131

² Bakı Dövlət Universiteti, AZ1148 Bakı, Azərbaycan, z.Xəlilov küç., 23

³ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, AZ1010 Bakı, Azərbaycan

GaInS₃ kovalent əlaqəli təbəqələri ayıran van der Waals aralıqlı laylı kristaldır. Bu məqalədə, ortorombik GaInS₃ fazasının 4-AP molekuluna bənzər başqa molekullarla - 2-AP, 3-AP, fenilendiamin, perazin və piperazin ilə interkalatlarının alınması haqqında araşdırmanın nəticələri təqdim olunmuşdur.

Açar sözlər: interkalyasiya, laylı quruluş, kristal, GaInS₃

PACS: 61.50.Ah, 68.49.Uv, 79.60.Bm, 78.70.En

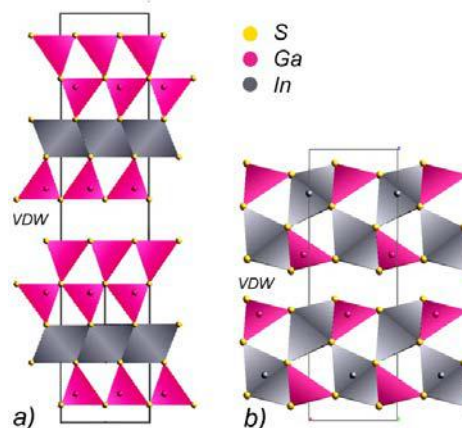
GİRİŞ

İnterkalyasiya hər hansı atom, ion və ya molekulların laylı quruluşlu kristalların laylararası van der Waals (vdW) boşluqlarına nüfuz etməsi prosesi olub, təbiət etibarilə dönmə prosesidir. Yeni funksional birləşmə və ya materialların sintezinin tamamilə fərqli bir üsulu olan interkalyasiya həm də bioloji proseslərin idarə edilməsi, yüksək ion keçiriciliyinin yaradılması və s. sahələrdə geniş tətbiq imkanlarına malikdir [6]. İnterkalyasiya prosesinin ifrat həddi matris kristalın monolaylara qədər ayrılmasıdır. Adətən, aqressiv reagentlər, yaxud polyar həlledicilər tələb edən bu cür aşınma prosesi kristallik maddələrin eksfoliasiyası adlanır və texnoloji olaraq yeni unikal imkanlar açır [1,4].

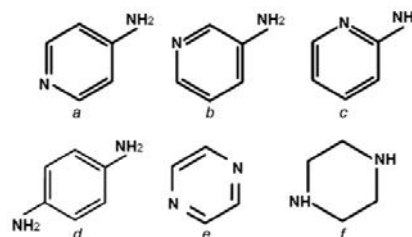
TƏCRÜBİ HİSSƏ

In-Ga-S sisteminin vdV tipli laylı quruluşa malik üçlü birləşmələrinin kristalları üçün polimorfizm hadisəsi çox xarakterik haldır [3]. Əsasən heksaqonal sinqoniyada kristallaşan bu fazaların yalnız biri ortorombik quruluşda kristallaşır [5]. Heksaqonal sinqoniyalı kristallardan fərqli olaraq bu kristallarda vdV boşluğu ziqzaq formalıdır. Qeyd edilən heksaqonal və ortorombik kristalların vdV aralıqlarının məxsusi fərqlərini şəkil 1-dən aydın görmək mümkündür. Əvvəllər aparılan araşdırmalar nəticəsində hər iki fazanın 4-aminopiridin (4-AP) molekulları ilə interkalatlarının alınmasının mümkünlüyü göstərilmişdir [2]. Qeyd etmək lazımdır ki, bu kristalların interkalatlarının alınması üçün çox fərqli üzvi molekullar istifadə olunmuşdur və uğurlu nəticə yalnız 4-AP molekulları ilə alınmışdır. Bu təcrübələr həm də InGaS₃-ün heksaqonal fazasının kristalları ilə

müqayisədə ortorombik fazada prosesin daha asan baş verdiyini və son nəticədə daha keyfiyyətli interkalat kristallarının alındığını göstərmişdir.



Şəkil 1. Laylı InGaS₃ kristallarının heksaqonal (a) və ortorombik (b) sinqoniyalı fazalarının kristallik quruluşları.



Şəkil 2. Ortorombik InGaS₃ kristallarına interkalyasiya olunmaq üçün istifadə edilən bəzi üzvi maddələrin molekulyar quruluşları: a) 4-AP; b) 3-AP; c) 2-AP; d) fenildiamin; e) perazin; f) piperazin

Cədvəl 1.

InGaS₃ kristallarının və interkalatlarının kristal quruluş parametrləri

Tərkib	Fəza qrupu	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β	<i>V</i> , Å ³
GaInS ₃ (heksaqonal)	P3m1	3.813(1)	3.813(1)	30.656(10)	-	385.99
GaInS ₃ (heks.)+ 4-AP	P3	7.62	7.62	43.4 (Δ12.8)	-	2182.4
GaInS ₃ (romb)	Ccm2 ₁	19.06(1)	3.811(1)	6.194(3)	-	449.92
GaInS ₃ -(romb)+4AP	Pm	15.730(3)	3.788(1)	6.153(1)	100.48(1)	360.53

Beləliklə, 4-AP ilə interkalatların kifayət qədər asanlıqla alınması, molekulyar quruluşu 4-AP molekuluna yaxın digər üzvi maddələrlə də alına biləcəyinə ümid verir. Təqdim edilən iş, ortorombik GaInS₃ fazasının 4-AP molekuluna bənzər başqa maddələrlə - 2-AP, 3-AP, fenildiamin, perazin və piperazin ilə interkalatlarının alınmasına həsr edilmişdir. Bu maddələrin molekulyar quruluşları şəkil 2-də, bəzi fiziki və quruluş xüsusiyyətləri isə cədvəl 2-də verilir. Bu cədvəldən göründüyü kimi, molekulların hamısı 160 °C-də maye və ya qaz halına keçir.

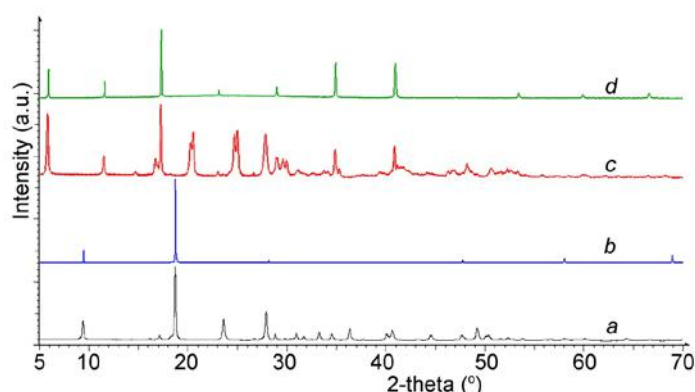
İnterkalatların sintezi məqsədilə ortorombik InGaS₃ monokristalları və şəkil 2-də göstərilmiş molekulların hər biri ilə ayrılıqda müvafiq nisbətlərdə diametri 10 mm olan kvars ampulaya yerləşdirilmiş və havası çıxarıldıqdan sonra qapağı bağlanmışdır. Sonra, həmin ampulalar sobada 200°C-də 3-7 gün saxlanmışdır və sonra GaInS₃ kristalları ampuladan çıxarılmış və etil spirti ilə yuyularaq rentgenoqrafik analiz edilmişdir. Alınan nəticələr göstərmişdir ki, istifadə olunan beş analogi üzvi molekuldan heç birinin InGaS₃ kristalları ilə qarşılıqlı təsiri mövcud deyil və onların heç

birində matris kristalların vdV boşluqlarına nüfuz etməsi müşahidə olunmur. Seçilmiş dörd molekulun hər biri 4-AP molekulunda olduğu kimi, -N və -NH₂ qruplarından birinə və ya hər ikisinə sahibdir. Şəkil 2-dən göründüyü kimi, 2-AP və 3-AP molekulları 4-AP-nin izomerləridir, *p*-fenilendiamin və pirazin molekulları isə müvafiq olaraq -NH₂ qrupuna və azot atomuna sahibdirlər. Yəni, piperazin molekulunda iki ədəd -NH qrupu var ki, bu da 4-AP molekulunun koordinasiya üçün aktiv olan -N və -NH₂ arasında aralıq haldır. Digər tərəfdən bu molekulların hər biri altılıq halqaya malikdir və cədvəl 1-dən göründüyü kimi molekul kütlələri arasında fərq o qədər də böyük deyil. Hər bir molekulun N-N əlaqələrinin uzunluğu isə iki dəfə fərqlənir. Belə ki, bu məsafə perazində 2.766 Å və *p*-fenilendiamində isə 5.627 Å təşkil edir. Amma qeyd olunan bənzərlik və fərqliliklərə baxmayaraq, bu molekulların heç biri ilə interkalatın alınmaması gözlənilməz haldır və interkalyasiya prosesinin kifayət qədər seçici olduğunu göstərir.

Cədvəl 2.

Ortorombik InGaS₃ kristallarının interkalyasiyası üçün istifadə olunmuş bəzi üzvi maddələrin fiziki və quruluş parametrləri

Üzvi maddə	Mol. kütl.	sıxlıq, q/cm ³	<i>T</i> _{er} , °C	<i>T</i> _{qay} , °C	N-N məsafəsi, Å
4-aminopiridin C ₅ H ₆ N ₂	94.11	1.26	155-158	273	4.195
3-aminopiridin C ₅ H ₆ N ₂	94.11	1.155	60-63	248	3.670
2-aminopiridin C ₅ H ₆ N ₂	94.11	1.165	59	204-210	2.292
<i>p</i> -Fenilendiamin C ₆ H ₈ N ₂	108.14	1.135	138-143	267	5.627
Perazin C ₄ H ₄ N ₂	80.09	1.252	50-56	115-116	2.766
Piperazin C ₄ H ₁₀ N ₂	86.14	1.149	109-112	145-146	2.818



Şəkil 3. *a* - Ortorombik InGaS₃ kristallarının ovuntu və *b* - (001) müstəvisindən rentgen difraksiyası; *c* - ortorombik fazanın 4-AP ilə interkalatının ovuntusundan və *d* - monokristalının (001) müstəvisindən rentgen difraksiyası.

NƏTİCƏ

Heksaqonal və ortorombik quruluşlu laylı InGaS₃ yarımqəbirici kristalların benzol amin törəmələri olan 2-AP, 3-AP, 4-AP, fenildiamin, perazin, piperazin molekulları ilə interkalyasiya prosesləri öyrənilmişdir. 4-AP molekulları ilə prosesin çox asanlıqla, digərləri ilə

isə reaksiyanın baş vermədiyi müşahidə olunmuşdur. Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, laylı kristalların üzvi molekullarla interkalyasiyası üzvi molekulun fiziki və kimyəvi parametrlərindən kəskin asılı olan və yüksək dərəcədə seçiciliyə malik həssas fiziki-kimyəvi prosesdir.

- [1] *M.L.Toh, K.J.Tan, F.X.Wei, K.K.Zhang, H.Jiang, C. Kloc* Intercalation of organic molecules into SnS₂ single crystals, *Journal of Solid State Chemistry* > 2013 > 198 > Complete > 224-230.
- [2] *Amiraslanov Imameddin*. Intercalation of the Layer Semiconductor InGaS₃ with 4-Aminopyridine. AIP Conference Proceeding, Antalya, Turkey, 2011, 492-496, doi:10.1063/1.3663169
- [3] *Jingyuan Zhou, Zhaoyang Lin, Huaying Ren, Xidong Duan, Imran Shakir, Yu Huang, Xiangfeng Duan*. Layered Intercalation Materials. 2021, *Advanced materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.202004557>
- [4] *Hao Hong, Can Liu, Ting Cao, Chenhao Jin, Shaoxin Wang, Feng Wang, Kaihui Liu*. Interfacial Engineering of Van der Waals Coupled 2D Layered Materials. 2017. <https://doi.org/10.1002/admi.201601054>
- [5] *M.L.Toh, K.J.Tan, F.X.Wei, K.K.Zhang, H.Jiang, C.K loc*. Intercalation of organic molecules into SnS₂ single crystals. 2013 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.10.002> / *Journal of Solid State Chemistry*. [Volume 198](#), February 2013, Pages 224-230
- [6] *Hyeon Jeong Lee, Jaeho Shin, Jang Wook Choi*. Intercalated Water and Organic Molecules for Electrode Materials of Rechargeable Batteries / *Advances Materials*. 2018, volume 30. <https://doi.org/10.1002/adma.201705851>

Aysel B. Rahimli, Imamaddin R. Amiraslanov, Ziya S. Aliev

SELECTIVITY OF INTERCALATION OF ORTHORHOMBIC GaInS₃ CRYSTALS BY ORGANIC MOLECULES

GaInS₃ is a layered crystal with a van der Waals gap separating the covalently bonded layers. In this study, intercalators of the GaInS₃ orthorhombic phase with other substances similar to the 4-AP molecule - 2-AP, 3-AP, phenylenediamine, perazine, and piperazine were studied.

Айсель Б. Рагимли, Имамаддин Р. Амирасланов, Зия С. Алиев

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ОРТОРОМБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ GaInS₃ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

GaInS₃ представляет собой слоистый кристалл с ван-дер-ваальсовой щелью, разделяющей ковалентно связанные слои. В данной работе изучены интеркаляторы орторомбической фазы GaInS₃ с другими веществами, подобными молекуле 4-АП - 2-АП, 3-АП, фенилдиамином, перазином и пиперазином.

SSENARİ ÜZRƏ ENERJİ SEKTORU TƏRƏFİNDƏN QLOBAL SU İSTİFADƏSİ

V.M. HACIYEVA, S.A. HÜSEYNOVA, G.K. ABDULLAYEVA²¹Mingəçevir Dövlət Universiteti, AZ-4500, Mingəçevir, Dilarə Əliyeva küç.21²Azərbaycan Dövlət Neft Sənaye Universiteti, AZ-1010, Bakı, Azadlıq pr.20

ulker_ashurova@mail.ru; gulyareservation@mail.ru

Enerjinin suya, suyun enerjiyə ehtiyacı var və bu əlaqələrin iqtisadi artım, həyat və rifah üçün çox böyük əhəmiyyətə malikdir. Su qalıq yanacaqlardan bioyanacaqlara və elektrik stansiyalarına qədər enerji istehsalının bütün mərhələləri üçün vacibdir. Enerji istifadəsi suyun paylanması, tullantı sularının təmizlənməsi və duzsuzlaşdırılması daxil olmaqla, bir sıra su prosesləri üçün həyati əhəmiyyət kəsb edir. Qlobal enerji sistemindəki demək olar ki, bütün zəifliklər, istər enerjiyə çıxış, enerji təhlükəsizliyi, istərsə də iqlim dəyişikliyinə reaksiya ilə bağlı olsun, suyun mövcudluğundakı dəyişikliklərlə kəskinləşə bilər. Qlobal su təchizatında demək olar ki, bütün nasazlıq xətləri enerji tərəfindəki nasazlıqlarla genişləndirə bilər.

Açar sözlər: duzsuzlaşdırma, SDS-də qlobal enerji, enerji və su arasında qarşılıqlı asılılıq, su qıtlığı, günəş PV su nasosları
UOT: 628.12.15

Enerji sektorunun suya ehtiyacı artıqca, enerji və su arasında olan qarşılıqlı asılılıqlar növbəti illərdə güclənəcək. Enerji sektoru qlobal su çəkilişlərinin 10%-nə cavabdehdir, əsasən elektrik stansiyalarının istismarı və qalıq yanacaq və bioyanacaq istehsalı. Bizim əsas ssenarimizdə bu tələblər 2040-cı ilə qədər olan dövr ərzində artır: enerji sektoru üçün suyun çəkilməsi 2%-dən az artaraq 400 milyard kubmetrdən (milyard kubmetr) çox, eyni zamanda istehlak edilən suyun miqdarı (yəni çəkilən, lakin alınmayan mənbəyə qaytarılan) demək olar ki, 60% artaraq 75 milyard kubmetrdən çox olur. Enerji sektorunda daha az su çəkən, lakin daha çox istehlak edən qabaqcıl soyutma texnologiyalarına keçid var. Bioyanacaq tələbinin artması su istifadəsini artırır və nüvə enerjisinin daha çox yerləşdirilməsi həm çəkilmə, həm də istehlak səviyyələrini artırır. Enerji-su tənliyinin digər tərəfində, bu WEO növbəti onilliklərdə sürətlə artacaq tələbat mənbəyi olan istehlakçıları su ilə təmin etmək üçün istifadə olunan enerjinin ilk sistematik qlobal təxminini təqdim edir.

Bu gün su sektorunda istifadə olunan enerjinin miqdarı demək olar ki, Avstraliyanın bütün enerji tələbatına bərabərdir. Bunun çox hissəsi elektrik enerjisi şəklindədir; 2014 -cü ildə qlobal elektrik enerjisi istehlakının təxminən 4%-i su və tullantı sularının çıxarılması, paylanması və təmizlənməsi üçün, həmçinin 50 milyon ton neft ekvivalenti istilik enerjisi, əsasən suvarma nasosları üçün dizel və duzsuzlaşdırma qurğularında qaz üçün istifadə edilmişdir. 2040-cı ilə qədər olan dövrdə suda istifadə olunan enerji miqdarı sektorunun iki dəfədən çox artacağı proqnozlaşdırılır. Ön böyük artım duzsuzlaşdırma, ardınca irimiqyaslı suyun ötürülməsi və çirkab suların təmizlənməsinə tələbatın artması (və daha yüksək səviyyəli təmizlənmə) hesabına baş verir. Su və enerjinin qarşılıqlı asılılığı gələcək illərdə daha da güclənəcək və bu həm enerji, həm də su təhlükəsizliyi üçün əhəmiyyətli nəticələr verəcəkdir. Hər bir resurs iqtisadi, əhəlinin artımı və iqlim dəyişikliyi səbəbindən bir çox regionlarda artan tələblər və məhdudiyyətlərlə üzləşir.

Enerji seçimlərimizin su ehtiyatlarına necə təsir etdiyini başa düşməkdən əlavə, biz su ilə bağlı iqlim təsirlərinin enerji sektoruna necə təsir edəcəyini daha yaxşı başa düşməli və planlaşdırmalıyıq. Su qıtlığı artıq

enerji istehsalına və etibarlılığına təsir edir; əlavə məhdudiyyətlər gələcək layihələrin fiziki, iqtisadi və ekoloji cəhətdən səmərəliliyini sual altına qoya bilər. Bu isə BEA-nın elektrik enerjisi təhlükəsizliyi ilə bağlı gələcək hesabatında qiymətləndirəcəyi bir məsələdir. Digər tərəfdən, azalmış şirin su ehtiyatları duzsuzlaşdırma kimi enerji tutumlu su təchizatı mənbələrindən daha çox asılılığa səbəb ola bilər. Bunların hər birinin enerji təhlükəsizliyinə potensial təsiri var.

Bir çox ölkələr artıq müəyyən dərəcədə su qıtlığı ilə üzləşirlər. Gələcəkdə suyun mövcudluğu və iqlim dəyişikliyinə su ehtiyatlarına təsiri ilə bağlı qeyri-müəyyənlik artır.

İqlim dəyişikliyinə həm enerji, həm də su infrastrukturuna təsir edən yağıntıların tezliyini, intensivliyini, mövsümliliyini və miqdarını, həmçinin resursun temperaturunu dəyişəcəyi gözlənilir. Bir neçə ölkə hesab edə bilər ki, onların ölkənin ən azı bəzi bölgələrində enerji istehsalının artırılması planları suyun mövcudluğundan asılı olacaq. Quraqlıq və su qıtlığı artıq Hindistanın istilik elektrik stansiyalarına təsir edib: Hindistan su çatışmazlığı səbəbindən 2016-cı ildə 14 teravatt-saat (TWh) istilik enerjisi istehsalını itirib. Temperaturun yüksəlməsi bəzi elektrik stansiyalarının artıq suyun axıdılması üçün temperatur qaydalarına əməl edə bilməyəcəyi anlamına da gələ bilər. Beləliklə, daha çox su tutumlu texnologiyalara əsaslanan enerji istehsalı planlarında yerlərin və soyutma texnologiyalarının seçiminə də mövcud və gələcək suyun mövcudluğu nəzərə alınmalı və mümkün olduqda alternativ su mənbələrindən istifadə edilməlidir.

Bir çox ölkələrin karbonsuzlaşdırma planlarında mühüm rol oynayan hidroenergetika iqlim təsirlərinə qarşı xüsusilə həssasdır. Təmiz enerji keçidlərinin əsas sütunu olmaqla yanaşı, hidroenergetika həm də daha çox dəyişən bərpa olunan mənbələrin daha yüksək paylarını təmin edə bilən sistemin çevikliyinin mühüm mənbəyidir, bu ilki Bərpa olunan 2020 hesabatında vurğulanıb.

Beləliklə, iqlim risklərinin başa düşülməsi və hidroenergetikanın dayanıqlığını artırmaq üçün lazım olan texniki və siyasi tədbirlərin görülməsi vacib olacaq, qarşıdakı BEA hesabatı Afrika kontekstində qiymətləndirəcək. Artan suya tələbat, su təchizatı ilə bağlı

artan qeyri-müəyyənlik və suyun keyfiyyətinin aşağı düşməsi suyun daşınması, vurulması və təmizlənməsi üçün lazım olan enerjini artıracaq. Məsələn, daha çox ölkə şirin suyun çəkilməsi və dayanıqlı təchizat arasında fərqi azaltmaq üçün duzsuzlaşdırmağa müraciət edə bilər. Yaxın Şərqdə duzsuzlaşdırma bu gün Yaxın Şərqin su təchizatının yalnız 3%-ni, lakin ümumi enerji istehlakının 5%-ni təşkil edir.

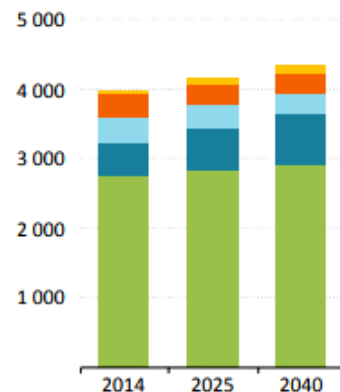
Dövlət Siyasətləri Ssenarisində duzsuzlaşdırma regionun su təchizatının təxminən dördü birini və ümumi son enerji istehlakının demək olar ki, 15% -ni təşkil edir. Suyun daha səmərəli istifadəsi və boruların sızması, partlaması və oğurlanması nəticəsində yaranan su itkiləri ilə mübarizə enerji tələbatının artımını azaltmağa və suyun mövcudluğunu artırmağa kömək edə bilər. Su enerji sektoru üçün məhdudlaşdırıcı amil olmamalıdır və suya tələbatın artması enerji tələbatında oxşar artıma səbəb olmamalıdır. Enerji və su tandemdə nəzərə alınmasa, biz enerji keçidi və enerji təhlükəsizliyi məqsədlərimizə çatma bilməyəcəyik. İşimiz, hamı üçün əlverişli və təmiz enerjiyə nail olunmasına verdiyi əhəmiyyətə görə və enerjinin stimullaşdırıcı rol oynadığına görə BEA üçün əsas mövzudur. Həminin təmiz suya və kanalizasiyaya çıxışı da daxil olmaqla, digər keçən il Dünya Enerji Baxışı, SDG 6-ya nail olmaq üçün nə qədər enerji tələb oluna biləcəyi və enerji sektorunun hansı rolu oynaya biləcəyini daha yaxşı başa düşmək üçün BEA-nın Davamlı İnkişaf Ssenarisinə su ölçüsünü integrasiya etdi. Bu təhlil göstərdi ki, enerji dünyanın su problemlərinin həlli üçün vacib olsa da, SDG 6-ya çatmaq üçün tələb olunan enerjinin miqdarı qlobal istehlak baxımından kadri çətin ki həərəkət etdirir. 2,1 milyard insanın təmiz içməli suya çıxışının təmin edilməsi, 4,5 milyard insanın kanalizasiya sistemini təhlükəsiz idarə etməsi, daha çox tullantı suyunun toplanması və təmizlənməsi və suyun daha səmərəli istifadəsi 2030 -cu ildə SDS-də qlobal enerji tələbatına 1%-dən az əlavə edir. O, həmçinin müəyyən etdi ki, bu problemləri paralel yox, tandemdə həll etmək daha səmərəlidir, çünki SDG 6 və SDG 7 arasında əhəmiyyətli enerji mövcuddur və bu tətbiq olunarsa, hər iki məqsəd üzrə irəliləyişi sürətləndirə bilər. Məsələn, kənd yerlərində təmiz içməli suya çıxışı olmayanların demək olar ki, üçdə ikisi də elektrik enerjisindən məhrumdur. Bunun səbəbi, elektrik enerjisi ilə təmin etmək üçün tətbiq edilən bir çox texnologiya və həllərin suya çıxışı təmin etmək üçün də istifadə oluna bilməsidir.

Mərkəzləşdirilməmiş günəş PV su nasosları daha bahalı dizel nasoslarını və ya əl nasoslarını və mini şəbəkələri əvəz edə bilər və təmiz içməli su istehsal etmək üçün tərs osmos sistemləri kimi filtrasiya texnologiyalarını gücləndirə bilər. Enerji tələb etməyən bir çox həll yolu olsa da, onun istifadəsi müəyyən bir anda mövcud olan təmiz suyun etibarlılığını və miqdarını artırmağa kömək edə bilər. Yəni təmiz suya çıxışın təmin edilməsi yalnız başlanğıcdır. Onun etibarlı, sərfəli və yüksələn həyat standartları və əhalinin artımı ilə bağlı davamlı tələbi ödəmək üçün genişləndirilməsinin təmin etmək başqa bir problemdir. Beləliklə, kənd təsərrüfatı kimi məhsuldar istifadələr üçün çıxışın təmin edilməsi istiqamətində ev təsərrüfatlarının çıxışı səviyyəsindən kənara çıxır. Hər bir halda enerji yükü-

nün artması ehtimalı var. Beləliklə, bu çağırışlara cavab vermək və su və elektrikə çıxışa integrasiya olunmuş şəkildə yanaşma diqqəti şəbəkədən kənar həllərdən mini-şəbəkə və ya şəbəkəyə qoşulmuş həllərə yönəldə bilər, xüsusən də su xidmətləri enerji istehsalı üçün “lövbər yükü” təmin edə bilər və balanslaşdırmağa və saxlamağa kömək edir. Hekayənin başqa tərəfi də var: tullantılar enerji yarada bilər. Anaerob parçalayıcılar tullantılardan bioqaz hasil etmək üçün istifadə oluna bilər ki, bu da ev təsərrüfatları tərəfindən odun və kömürün istifadəsini dayandırmaq üçün istifadə oluna bilər. Düzgün planlaşdırma və dəstək ilə kənd yerlərində tətbiq edilən bu cür həllər tullantıların təhlükəsiz yığılmasını, utilizasiyasını və təmizlənməsini təmin edə bilər və SDG 7-nin hədəflərindən biri olan hamı üçün təmiz yeməklərin əldə edilməsinə töhfə verə bilər. Bu, 180 milyondan çox ev təsərrüfatlarını təmiz yemək yatacağı ilə təmin etmək və eyni zamanda daxili havanın çirklənməsini azaltmaq potensialına malikdir.

Su sektorunda iqtisadi cəhətdən mövcud olan enerji səmərəliliyi və enerjinin bərpası potensialından istifadə edilsə, su sektorunda enerji istehlakı 2040-cı ilədək 15% azala bilər.

Ən böyük qənaət çirkab suların təmizlənməsi, duzsuzlaşdırılması da su təchizatında mümkündür. Yerli səviyyədə tullantı sularının təmizlənməsi üçün enerji istifadəsi bələdiyyənin enerji xərclərinin böyük bir hissəsini təşkil edə bilər, lakin tullantı suyunun özündə adətən istifadə olunmayan əhəmiyyətli miqdarda daxili enerji var. Aİ və ABŞ-da bəzi bələdiyyələrin rəhbərlik etdiyi qabaqcıl təşkilatların təcrübəsi göstərdi ki, enerji səmərəliliyinin artırılması və daxili enerjiden istifadə enerji ehtiyaclarının tamamilə təmin olunduğu “enerji neytrallığına” istiqamətləndirə bilər.



Şəkil 1. 2040-cı ilə qədər sektorlar üzrə qlobal suya tələbat

Enerjinin bərpasına bələdiyyə tərəfindən kapital qoyuluşu çirkab sularının təmizlənməsi üçün tələb olunan elektrik enerjisinin 55%-dən çoxunu təmin edə bilər.

Su itkilərini azaltmaq üçün də böyük imkanlar var: təchizat zənciri və bununla da enerjiyə qənaət. Bütün ölkələr öz su itkilərini ən yaxşı nəticə göstərən ölkələrdə müşahidə olunan səviyyəyə qədər azalda bilməyə çalışmalıdırlar.

2014-cü ildə qlobal su çəkilişlərinin demək olar ki, 10%-i sənaye (enerji sektoru istisna olmaqla) üçün olub, inkişaf etmiş sənaye ölkələrində su çəkilişlərinin

12%-i sənayenin payına düşür, bir çox inkişaf etməkdə olan ölkələrdə isə sənayenin payı 8%-dən azdır. Su sənayedə emal üçün, həm də istehsal və yuyulma üçün istifadə olunur. Sənaye ikinci ən böyük su istehlakı sektorudur (kənd təsərrüfatından sonra), onun payının təxminən 8%-ə qədər sabit qalacağı proqnozlaşdırılır.

Enerji sektoru, o cümlədən enerji istehsalı və ilkin enerji istehsalı, su istifadəsi təhlillərində tez-tez sənaye sektoruna daxil edilir. Enerji burada ayrıca nəzərdən keçirilir. Bu yanaşma göstərir ki, 2014-cü ildə ilkin enerji istehsalı və enerji istehsalı dünya üzrə ümumi su çəkilişlərinin təxminən 10%-ni və ümumi su istehlakının təxminən 3%-ni təşkil edib.

Qeyri-ənənəvi neft və qaz üçün sudan istifadə ilə bağlı ictimai narahatlıqlar suyun gərginliyi olan ərazilərdə su uğrunda artan rəqəbat potensialına və sulu təbəqələrin çatlama əməliyyatları və ya qaz və kimyəvi qarşılıqlı təsirlərdən çirklənmə riskinə əsaslanır.

DAYAZ YERALTI SU BİRLƏŞMƏLƏRİ

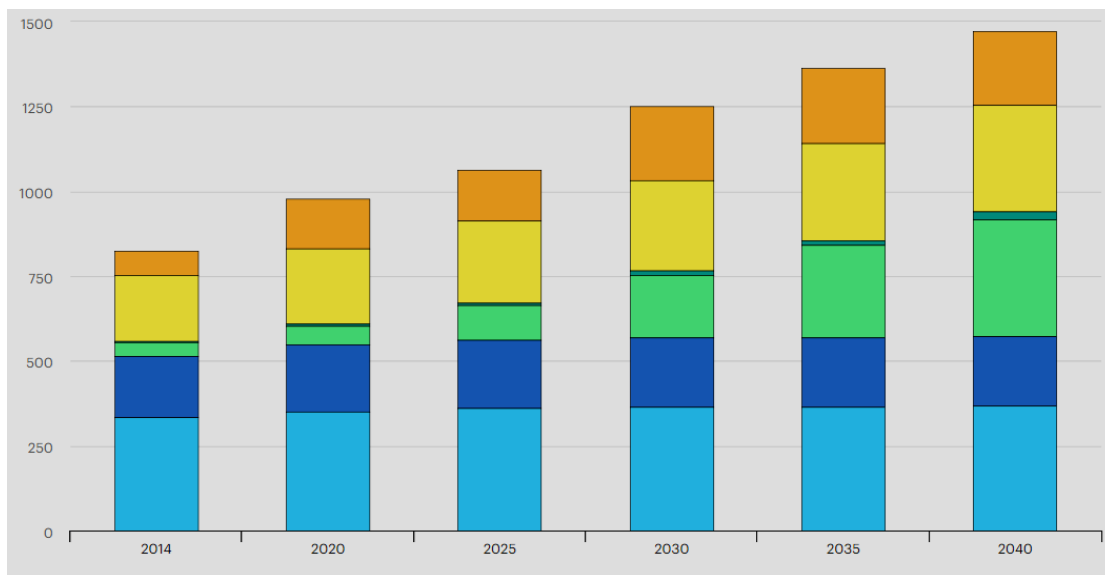
Buraya ya çıxarılan lay sularından (kömür yatağından metan hasilatı zamanı olduğu kimi) və ya geri

axan sudan və qazma/yarma mayelərindən çirkab suların təmizlənməsi və utilizasiyası daxildir.

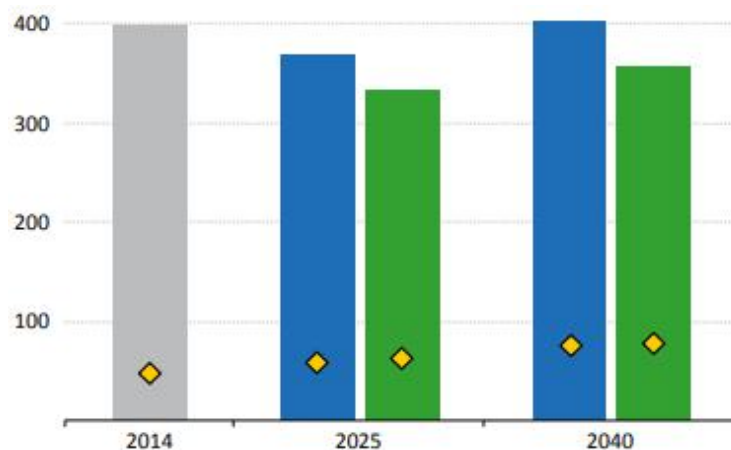
11 Müvafiq tənzimləmə və suyun həyat dövrünün idarə edilməsi üçün ən yaxşı təcrübələrə riayət tələb olunan şirin suyun miqdarını azalda, ekoloji riskləri azalda və utilizasiya xərclərini azalda bilər.

Bunun üçün suya alternativlər, eləcə də su istifadəsini 90% -ə qədər azalda bilən köpüklər var. Ancaq bu an üçün su olmayan alternativlərin hamısının öz çatışmazlıqları var: məsələn, propan sındıran maye kimi istifadə edilib, lakin tez alışı və buna görə də əlavə təhlükəsizlik tədbirləri tələb olunur. Köpüklərdən istifadə su istifadəsini azalda bilər, lakin daha çox kimyəvi maddələr ehtiva edir və daha az effektivdir. Qeyri-şirin su ehtiyatları ilə bu resurslara çıxış əlavə xərc tələb edir və sənaye indiyədək ümumiyyətlə təkrar emalı və təkrar istifadə kimi digər su mənbələrinin təkmilləşdirilmiş idarə edilməsinə diqqət yetirməyə üstünlük verib.

Termal və kimyəvi prosesləri birləşdirən emal, həmçinin neft və təbii qazı son istifadə məhsullarına çevirmək üçün ya birbaşa giriş, ya da soyutma üçün su tələb edir. Ümumi istifadə neft emalı zavodunun mü-rəkkəbliyindən, soyutma sisteminin növündən və təkrar istifadə və təkrar emalın həcmindən asılı olacaq.



Şəkil 2. Proses üzrə su sektorunda elektrik enerjisi istehlakı, 2014-2040.



Şəkil 3. Ssenari üzrə enerji sektoru tərəfindən global su istifadəsi

Sudan istifadəyə təsir edən tendensiya, suyun təsirinə baxmayaraq, qlobal qarışıqda kömürlə işləyən istehsalın aşağı payıdır; geri çəkilmə və istehlak onun yerini tutan xüsusi yanacaq və ya texnologiyalardan asılıdır.

Məsələn, ABŞ -da kömürlə işləyən elektrik istehsalı təxminən 40% azalır və enerji sektoru üçün suyun çəkilməsi 30%-dən çox azalır. ABŞ-da ən sürətlə böyüyən nəsil mənbələrindən bəziləri kömürdən daha az su tutumlu olan günəş PV və külək olsa da, bəzi kömürlə işləyən nəsil ilə əvəz olunur: sudan da asılı olan geotermal və nüvə.

Digər bir xüsusiyyət, soyutma üçün qeyri-şirin su mənbələrindən istifadənin artmasıdır, xüsusən də kömürlə işləyən elektrik stansiyaları.

Yeni Siyasətlər Ssenarisində ilkin enerji istehsalı üçün suyun çəkilməsi də istehlakdan daha sürətli orta illik sürətlə artır. 2040 -cı ilə qədər suyun çəkilməsi 2014 -cü illə müqayisədə iki yarım dəfə çox olacaq və 120 milyard kubmetrə çatacaq, istehlak isə təxminən iki dəfə (60 milyard kubmetrə çatacaq) artacaq. Əsas yanacaqlardan bioyanacaq həm suyun çəkilməsi, həm də istehlakı üçün ən böyük tələbat mənbəyidir və ilkin enerji istehsalı üçün çəkilən suyun 80% -ni və su istehlakının 60%-dən çoxunu təşkil edir. İstər enerji təhlükəsizliyini gücləndirmək, istərsə də karbonsuzlaşdırma strategiyasının bir hissəsi kimi, şəkər qamışı, qarğıdalı və soya kimi bioyanacaq üçün məhsulların istehsalının artırılmasını tələb edən etanol və biodizel enerji ilə bağlı suya tələbatın kəskin artmasına səbəb olur.

Hindistanın bioyanacaq üçün iddialı qarışdırma hədəflərindən xeyli geri qalacağı proqnozlaşdırılsa da, bu, Braziliya və Çinlə birlikdə 2040-cı ilə qədər olan dövr ərzində suyun çəkilməsi və bioyanacaq istehlakının artmasına kömək edə bilər. Halbuki, Çin bioyanacaq tələbatını müxtəlif vasitələrlə qarşılıyır, xammal dəsti, Hindistan əhəmiyyətli miqdarda su tələb edən bioetanol istehsalı üçün ilk növbədə şəkər qamışından istifadə edir.

Qalıq yanacaqlar arasında kömür istehsalı ən çox su tələb edir. Qlobal kömür istehsalı Yeni Siyasətlər Ssenarisində 2040 -cı ilə qədər yalnız təvazökar şəkildə artacaq, Hindistanın istehsalı əhəmiyyətli dərəcədə artsa da, Çin dünyanın ən böyük kömür istehsalçısı rolunu qoruyub saxlayır (şəkil 2). Neft və qaz hasilatının daha sürətli artması onların sudan istifadəsinin daha sürətli artım tempi deməkdir.

Suyun enerjisindən istifadə edilməsi sənaye miqyasında hidroturbinlərin (onlara bəzən hidravliki tur-

bin, su turbini və ya rotasion mühərrik də deyilir) vasitəsilə SES-lərdə həyata keçirilir

Biokütlələrlə işləyən elektrik stansiyalarının adi elektrik stansiyalara nisbətən bəzi üstünlükləri vardır. Əvvəla burada kömürün qazlaşdırılmasına nisbətən, biokütlələrin daha sadə qazlaşdırma prosesindən istifadə edilir və bu da daha ucuz elektrik enerjisinin alınmasına səbəb olur. Bioyanacaq daha ekoloji təmiz yanacaq növü olduqlarından onların yandırılması zamanı ətrafa nisbətən az zərərli maddələr, məsələn kükürd qazları atılır.

Son illərdə Azərbaycan Respublikasında əhalinin və təsərrüfat sahələrinin su təchizatının yaxşılaşdırılması istiqamətində çox mühüm işlər görülmüş, yeni su-tutarların yaradılması, suvarma sistemlərinin yaxşılaşdırılması, şirin su mənbələri ilə iri yaşayış məntəqələrini birləşdirən su kəmərlərinin tikintisi üzrə iri layihələr icra edilmişdir.

NƏTİCƏ

Həyata keçirilən tədbirlər hesabına su təsərrüfatı sisteminin inkişafı sürətlənmiş, məhdud şirin su ehtiyatlarına malik Azərbaycanda əhalinin fasiləsiz içməli su ilə təminatı və irriqasiya sistemləri yaxşılaşdırılmışdır. Xüsusilə Qarabağ əraziləri üçün aktual olan bir problemə də diqqət çəkmək yerinə düşərdi. Respublikanın bəzi dağlıq və dağətəyi ərazilərində, xüsusən Naxçıvan və Qarabağ regionlarında içməli su ilə bağlı problemlərin həllində təbii bulaqlarla yanaşı, ilin bütün fəsilərində əhalini içməli və suvarma suyu ilə təmin edən kəhriz sistemləri də əhəmiyyətli rol oynaya bilər. Məlumdur ki, Azərbaycanda (Naxçıvan MR istisna olmaqla) mövcud olan 623 kəhrizdən 332-si 30 ilə yaxın müddətdə işğal altında olmuşdur. Hesablamalara görə, Ağdam rayonunda 98 kəhrizdən il ərzində 64,333 milyon kubmetr, Füzuli rayonunda 71 kəhrizdən 19, 016 milyon kubmetr, Cəbrayıl rayonunda 111 kəhrizdən 34,658 milyon kubmetr, Qarabağın dağlıq hissəsində 52 kəhrizdən 4,225 milyon kubmetr, ümumilikdə isə Qarabağ ərazisindəki kəhrizləri bərpa etməklə il ərzində 122 milyon kubmetr su əldə etmək mümkündür. Bu ərazilərdə kəhrizlərin bərpası ilə kiçik çayların illik su sərfini də artırmaq olar. Respublikamız dünyanın bir sıra ölkələri ilə birlikdə su ehtiyatlarının mühafizəsi ilə bağlı Ümumdünya Su Şurasında, Qlobal Su Əməkdaşlığı Təşkilatında, İrriqasiya və Drenaj üzrə Beynəlxalq Komissiyada təmsil olunur.

[1] T. Albert. "Remote Sensing of Rapidly Diminishing Tropical Glaciers in the Northern Andes" Chapter 26 in J. S. Kargel J. et al., Global Land Ice Measurements from Space, Springer Praxis Books, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2014, pp 609-635.

[2] IEA (International Energy Agency). World Energy Outlook-2012, OECD/IEA, Paris, 2012.

[3] Water Energy Nexus Excerpt from the World Energy Outlook.

[4] Water Nexus World Energy Technology report march 2017.

[5] Journal of Cleaner Production Volume 284 15 February 2021.

В.М. Гаджиева, С.А. Гусейнова, Г.К. Абдуллаева

МИРОВОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ ВОДЫ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СЕКТОРЕ ПО СЦЕНАРИЮ

Энергии нужна вода, воде нужна энергия; и эти связи имеют большое значение для экономического роста, жизни и процветания. Вода необходима на всех этапах производства энергии, от ископаемого топлива до биотоплива и электростанций: использование энергии имеет жизненно важное значение для ряда водных процессов, включая распределение воды, очистку сточных вод и опреснение. Почти все факторы уязвимости в глобальной энергетической системе, связанные с доступом к энергии, энергетической безопасностью или реакцией на изменение климата, могут усугубляться изменениями в наличии воды. В глобальном водоснабжении почти все сбои могут быть расширены сбоями на стороне энергии.

V.M. Hacıyeva, S.A. Huseynova, G.K. Abdullayeva

WORLD WATER CONSUMPTION IN THE ENERGY SECTOR BY SCENARIO

Energy needs water, water needs energy; and these connections are of great importance for economic growth, life and prosperity. Water is essential at all stages of energy production, from fossil fuels to biofuels and power plants: the use of energy is vital for a number of water processes, including water distribution, wastewater treatment and desalination. Almost all vulnerabilities in the global energy system related to energy access, energy security or response to climate change can be exacerbated by changes in water availability. In the global water supply, almost all failures can be extended by failures on the energy side.

POLİETİLENTEREFTALAT POLİMER MATERIALINDA ÜST
MAKROMOLEKULYAR STRUKTUR – XASSƏ ƏLAQƏLƏRİNİN TƏDQIQIA.M. HƏŞİMOV¹, K.B. QURBANOV¹, L.Ç. SÜLEYMANOVA²,
N.M. PİRİYEVA³, R.Ə. MURADOVA³¹AMEA, Fizika İnstitutu, AZ-1143, Bakı, H.Cavid prospekti, 131²Mingəçevir Dövlət Universiteti, AZ-4500, Mingəçevir, Dilarə Əliyeva küç.21³Azərbaycan Dövlət Neft Sənaye Universiteti, AZ-1010, Bakı, Azadlıq pr.20suleymanovalc@mail.ru

Məqalədə müxtəlif texnoloji rejimlərdə emal olunmuş polietilentereftalat polimer materialından hazırlanmış nümunələrin amorf və polikristallik halında elektrik qaz boşalmalarının təsirləri nəticəsində səthdən müşahidə edilən emissiya prosesi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, materialın amorf halında emissiya prosesinin intensivliyi daha yüksək olur.

Açar sözləri: Polimer, amorf, kristallik, emissiya, struktura, texnologiya, xassə, ozon, sferolit, fibril.

Strateji materiallar sırasına daxil edilən karbohidrogen mənşəli materialların geniş sənaye tətbiqi, texnikada, məişətdə və ümumiyyətlə bir sıra həyati vacib məsələlərin həllində, bəzi hallarda rəqabətsiz istifadə olunması ilə əlaqədar olaraq bu materialların müxtəlif aspektlərdə tədqiqi inkişaf etmiş ölkələrin qabaqcıl elmi mərkəzlərinin diqqət mərkəzində saxlanılır.

Karbohidrogen mənşəli materialların tədqiqi üzrə yerinə yetirilən işlərdə tədqiqatların əsas istiqamətləri materiallarda üstün keyfiyyət göstəricilərinin əldə edilməsi üsullarının müəyyənəşdirilməsi, materialların mühüm xüsusiyyətləri ilə onların kimyəvi tərkibi və fiziki strukturu arasında mövcud olan əlaqələrin araşdırılması, materialların hazırlanmasının iqtisadi səmərəli və ekoloji təminatlı yeni texnologiyalarının işlənilməsi və s. bu kimi məsələlərin həllinə yönəldilir.

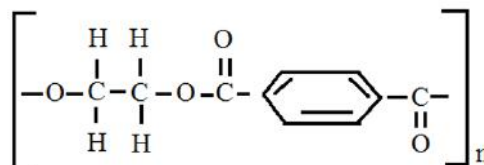
Qeyd etmək lazımdır ki, elmin digər sahələrindən fərqli olaraq karbohidrogen mənşəli materialların öyrənilməsində texniki tərəqqi bu sahənin elmi əsaslarının işlənilməsi məsələlərini xeyli qabaqlamışdır. Həqiqətən də, məsələn, təbii qaz, neft, məhsullarından və polimer strukturuna və xüsusiyyətlərinə malik olan ipək, kətan və s. təbii polimer sistemlərindən qədim vaxtlardan müvəffəqiyyətlə istifadə olunduğu halda, bu materialların mühüm xüsusiyyətlərinin dəqiq müəyyənəşdirilməsində bu gün də həlli tələb olunan məsələlər mövcuddur və bu istiqamətdə yerinə yetirilən tədqiqat işləri bu gün də aktual tədqiqat məsələləri sırasına daxil edilir.

Bərk cisim halında olan polimer dielektrik materiallar karbohidrogen mənşəli olaraq, hazırda nümayiş etdirdikləri fiziki-kimyəvi, mexaniki, optik və s. xüsusiyyətlərinə görə bir sıra ənənəvi, klassik materiallarla rəqabətdə onları müxtəlif tətbiq sahələrində əvəzləyərək, həmin materialların istehsal-istehlak məsələlərinə ciddi təsirlər göstərmişdir. Mürəkkəb fiziki-kimyəvi struktura malik olan polimer materialların texniki imkanlarının hələ bu gün də tam istifadə olunmaması bu materialların kimyəvi tərkibi, strukturu və müxtəlif təsirlərə məruz qaldıqda keyfiyyətlərinin dəyişməsinə səbəb olan amillərin az öyrənilməsi ilə birbaşa əlaqədardır. Bərk cisim halında olan polimer materialların “xassə-struktur” əlaqələrinin öyrənilməsi bu sahənin mühüm məsələsi hesab olunur.

Ədəbiyyatda [1-6] şərh olunan tədqiqatlarda aparılan araşdırılardan məlum olur ki, polimer materialların strukturlarının aşkarlanmasında, onlara məxsus olan bir sıra fiziki, mexaniki, kimyəvi xüsusiyyətlərinin müxtəlif xarici təsirlər zamanı dəyişməsinin mexanizmlərinin öyrənilməsində həll olunmamış məsələlərin mövcudluğu bu sahədə tədqiqatların davam etdirilməsini tələb edir.

Təqdim olunan işdə SF₆ qaz mühitində, məşəlsəkilli qazboşalmanın təsirlərinə məruz qalan, amorf və polikristallik struktura malik, izotrop və anizotrop quruluşlu polietilentereftalat (PETF) materialından emissiya proseslərinin tədqiqindən əldə edilən nəticələr şərh olunmuşdur.

Aşağıda PETF-in təkrar olunan elementar kimyəvi bəndinin konfigurasiyası verilmişdir:



Polietilentereftalatı 80°C-dən aşağı temperaturalarda emal etdikdə şüşəvari olaraq amorf struktura, 110°C-dən yuxarı temperaturalarda isə polikristallik struktura malik olur. Qeyd etmək lazımdır ki, 110°C-dən yuxarı temperaturalarda emal etdikdə izotrop halda-sferolit, anizotrop halda isə-fibrilyar struktur elementləri ilə xarakterizə olunur.

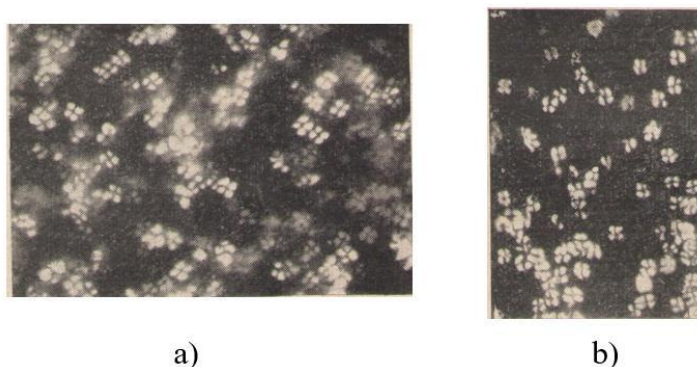
Şəkil 1(a, b)-də PETF-in sferolit strukturlarını xarakterizə edən mikrofotografiyaları verilmişdir.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, temperatur parametrlərindən istifadə edərək PETF-ı amorf və polikristallik şəkildə almaq olar. PETF-in ərimə temperaturu 265°C təşkil edir. Amorf struktura malik PETF-in sıxlığı 1,335q/sm³, polikristallik halda isə sıxlığı 1,455q/sm³ olaraq təyin edilmişdir.

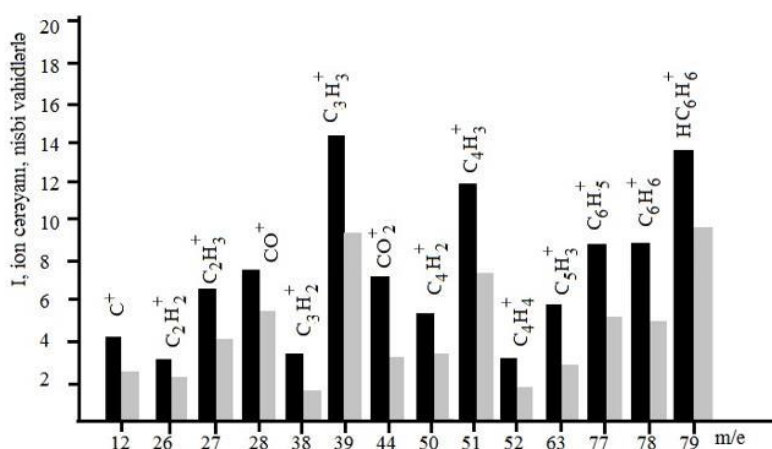
Tədqiqat nümunələri birinci halda 0,3mm qalınlıqda, 300°C tempaturda PETF-in sənayedə istehsal olunan materialının isti preslənməsi üsulu ilə əldə edilmişdir, izotrop amorf nümunələrin ərintilərinin kristallaşması $t=15$ dəqiqə müddətində $t_{kr}=20^{\circ}\text{C}$ tempe-

raturda yerinə yetirilmişdir. İkinci halda nümunə $t=30$ dəq., $t_{kr}=50^{\circ}\text{C}$ rejimlərində əldə edilmişdir. Polikristallik izotrop nümunələr birinci halda $t=40$ dəq.,

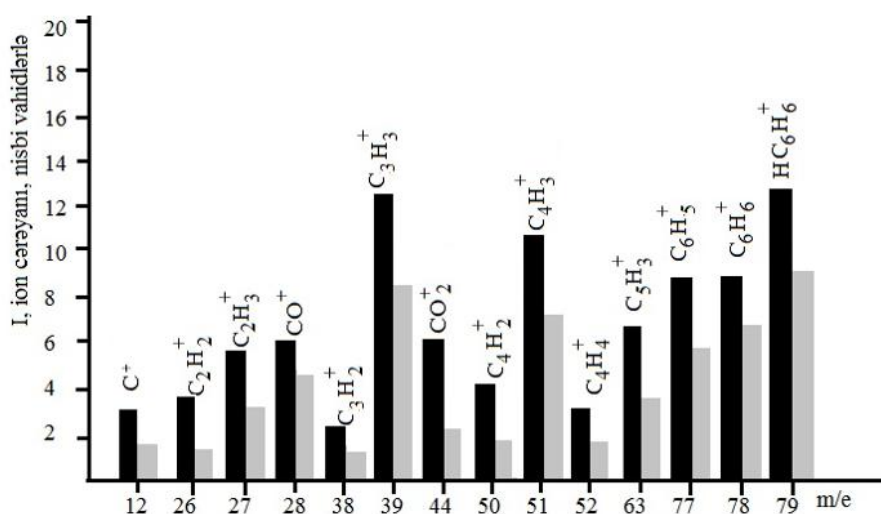
$t_{kr}=160^{\circ}\text{C}$, ikinci halda $t=60$ dəq; $t_{kr}=220^{\circ}\text{C}$ temperaturunda emal edilmişdir.



Şəkil 1. Polikristallik polietilentereftalat polimer materialının 140°C (a) və 165°C (b) temperaturlarda emal olunmuş nümunələrini (b) xarakterizə edən sferolit strukturlarının mikrosəkilləri.



Şəkil 2. Amorf struktura malik izotrop ■ və bir ox istiqamətində amorf materialın deformasiya olunmuş anizotrop □ nümunələrinin səthindən emissiya proseslərinin kütlə-spektroqramması. Ərintinin kristallaşma müddəti 15 dəqiqə, kristallaşma temperaturu $t_{kr}=20^{\circ}\text{C}$ təşkil etmişdir. Spektroqramda 1 və 2 ilə işarə edilən ion cərəyanlarını xarakterizə edən göstəricilər, müvafiq olaraq, izotrop və bir ox istiqamətində deformasiya olunmuş (anizotrop) nümunələrdən müşahidə edilən emissiya prosesinə aiddir.



Şəkil 3. Amorf struktura malik, kristallaşma müddəti 30 dəq., $t_{kr}=50^{\circ}\text{C}$ -də emal olunmuş PETF-in səthindən müşahidə olunmuş kütlə- spektroqramı ■ - ilkin halın göstəriciləri □ -deformasiya olunmuş halın göstəriciləri.

Yuxarıda qeyd olunan hallarda emal olunmuş tədqiqat nümunələrini bir ox istiqamətində deformasiya edərək, struktur baxımından fərqlənən yeni tədqiqat nümunələri əldə edilmişdir və bütün hallarda əldə edilmiş

nümunələrdən, qaz boşalmasının təsirləri nəticəsində, mümkün olan emissiya prosesləri tədqiq edilmişdir. Şəkil 2-də yuxarıda qeyd olunan hallara müvafiq olan kütlə-spektroqramları təqdim olunmuşdur.

Amorf struktur ilə xarakterizə olunan və kristallaşma müddəti 30 dəqiqə, $t_{kr}=50^{\circ}\text{C}$ -də emal olunan polietilentereftalat nümunələrindən baş verən emissiya prosesini xarakterizə edən kütlə spektrogramı şəkil 3-də təqdim olunmuşdur.

Şəkil 2 və 3-dən görünür ki PETF-in emal (t_{kr}) temperaturunu artırıqca materialda müəyyən qədər nizamlı quruluş əmələ gəlir, materialın sıxlığı artır və bu səbəbdən də səthdən emissiya müəyyən qədər zəifləyir. Material yuxarıda qeyd olunan emal temperaturunda yenə də amorf struktura malik olur. Hər iki halda deformasiya olunmuş materiallardan səthi emissiyanın zəifləməsi prosesinin materialın strikturu və sıxlığı ilə əlaqədar olduğunu təsdiq edilmiş olur.

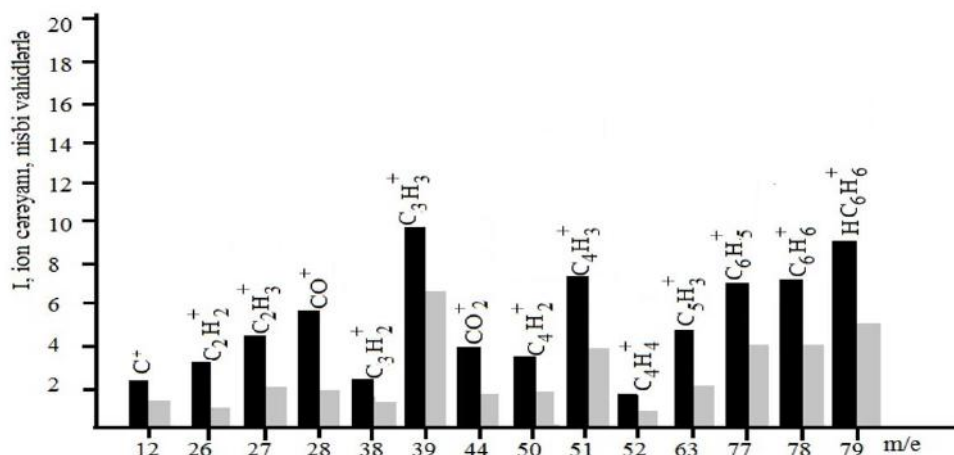
Tədqiqatların növbəti mərhələsində polikristallik struktura malik nümunələrin səthindən baş verən emissiya prosesləri tədqiq edilmişdir.

Tədqiqatlar PETF materialının kristallaşma temperaturlarının $t_{kr}=160$ və $t_{kr}=200^{\circ}\text{C}$ qiymətlərində hazırlanmış nümunələrindən istifadə edərək yerinə yetirilmişdir.

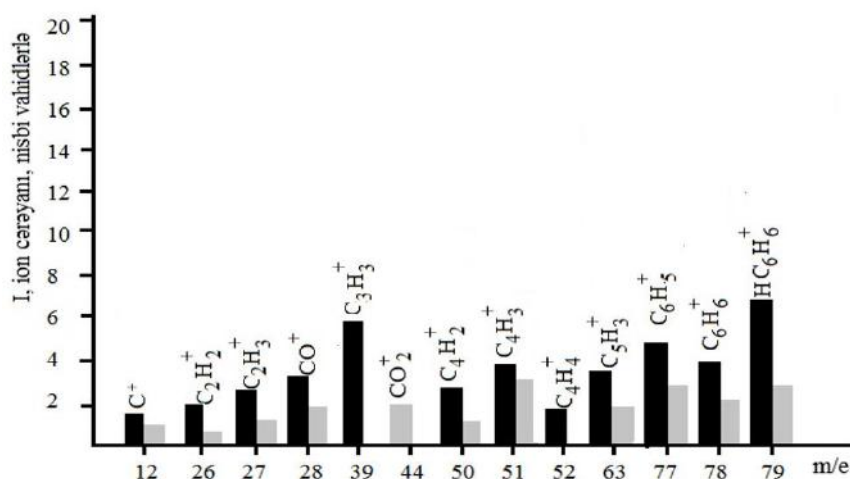
Şəkil 4 və 5 müxtəlif kristallaşma və müxtəlif zaman müddətində emal olunmuş və eyni zamanda hər iki halda bir ox istiqamətində deformasiyaya məruz qalan polietilentereftalat materialın səthində, qazboşlaşmasının səthə təsirləri nəticəsində reallaşan emissiya proseslərinin kütlə spektrogramları təqdim olunmuşdur.

Şəkil 4-dən görünür ki, polikristallik materialda, amorf materiala nisbətən (şəkil 2 və 3) səthdən emissiya prosesinin intensivliyi nəzərə cəpəcaq dərəcədə azalmışdır. Şəkil 5-də materialın emal müddətinin çox olması və t_{kr} -kristallaşma temperaturunun materialın ərimə temperaturuna yaxın olması ilə əlaqədar olaraq emissiya prosesinin intensivliyinin kəskin olaraq azaldığı döstərilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, qazboşlaşmasının təsiri nəticəsində polimer materialın səthində lokal qızma sahələri mövcud olur. Məlumdur ki, polimer materialı makromolekullardan təşkil olunur və materialdan makromolekulun tam şəkildə desorbsiyası (emissiyası) üçün xaricdən materiala yüksək enerji daxil etmək lazımdır. Bu halda polimer material onu xarakterizə edən xassələrini itirərək, alçaq molekullu materiala çevrilə bilər. Odur ki, polimer materialın səthindən müşahidə olunan emissiya prosesini, qazboşlaşmasının səthə təsiri nəticəsində, səthdə əmələ gələn lokal qızma oblastrlarından makromolekulların bir hissəsinin (qəlpəsinin) ionlaşaraq emissiya prosesinə məruz qalması ilə izah etmək olar. Qazboşlaşmasının səthə təsirinin ilk anında, materialın lokal qızma oblastrlarında makromolekulun bir hissəsinin həyəcanlanması və təsir vasitəsinin sonrakı müddətlərində makromolekulun həyəcanlanmış hissəsinin emissiya prosesinə uğraması mexanizmini ehtimallı hesab etmək olar.



Şəkil 4. Polikristallik PETF materialından emissiya prosesi $T=40$ dəq., $t_{kr}=160^{\circ}\text{C}$.



Şəkil 5. Polikristallik PETF materialından emissiya prosesi $T=60$ dəq., $t_{kr}=220^{\circ}\text{C}$.

Qeyd etmək lazımdır ki, makromolekullardan bir hissənin ionlaşaraq emissiya etməsi üçün təsir vasitəsinin sərf etdiyi enerji, alçaq molekullu birləşmələrdə molekullarası əlaqələri parçalamaq üçün lazım olan enerjiden çox olmalıdır və bu səbəbdən yüksək molekullu birləşmələrdən emissiya prosesi nisbətən zəif olur.

Təqdim olunan kütlə-spektroqramlarında emissiya prosesində qeydə alınan ionların, sistemin qalıq qaz mühitində mövcud olan atom və molekullarla ion-molekulyar reaksiyaları nəticəsində əmələ gələn birləşmələrə aid maksimumlar, tədqiq edilən polimer ma-

terialı xarakterizə etməyi üçün, spektroqramlarda qeydiyyata aparılmamışdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, yerinə yetirilmiş tədqiqatlarda əldə edilmiş nəticələr, polimer materiallarda "struktur-xassə" əlaqələrinin öyrənilməsi üzrə elmi əhəmiyyət kəsb etməsi ilə yanaşı, eyni zamanda polietilentereftalatın güclü elektrik sahələrində və elektrik qazboşalmalarının təsirləri mövcud olan sənaye sahələrində - fiziki cihaz və texniki avadanlıqlarda elektroizoləedici material kimi istifadə edilməsinin istismar müddətinin proqnozlaşdırılması baxımından da əhəmiyyət kəsb edir.

- [1] A.M.Həşimov, L.Ç.Süleymanova, K.B.Qurbanov. Fizika, cild XXIII, 2017, №1, seksion:Az, s.13-15.
[2] L.Ç. Süleymanova. Fizika, cild XXV, 2019, №3, s.37-42.
[3] И.К. Алиева, Т.М. Велиева. Проблемы энергетики, 2021, №1, с.44-50.

- [4] A.M.Həşimov, L.Ç.Süleymanova, K.B.Qurbanov. Energetikanın problemləri, 2021, №1, s.51.
[5] Ф. Джейл. Полимерные монокристаллы. Пер. с англ., Л. «Химия», с.478-541, 1968.
[6] А.И. Драчов, А.Б.Гильман, В.М.Пак. Химия высоких энергий. 2002, т.36, №2, с.143-147.

A.M. Gashimov, K.B. Gurbanov, L.Ch. Suleymanova, N.M. Piriyeva, R.A. Muradova

INVESTIGATION OF THE INTERRELATION OF SUPROMOLECULAR ORGANIZATION WITH PROPERTIES IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SAMPLES

The article considers the processes of emission from the surface of the polymeric material polyethylene terephthalate exposed to high-voltage electrical discharges. It has been established that the intensity of the emission process from the surface of amorphous polyethylene is noticeably greater than the intensity of emission from the surface of a polycrystalline material.

А.М.Гашимов, К.Б.Гурбанов, Л.Ч. Сулейманова, Н.М.Пириева, Р.А. Мурадова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СО СВОЙСТВОМ В ОБРАЗЦАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

В статье рассмотрены процессы эмиссии с поверхности полимерного материала полиэтилентерефталата, подвергнутого воздействию высоковольтных электрических разрядов. Установлено, что интенсивность процесса эмиссии с поверхности аморфного полиэтилена заметно больше, чем процессы эмиссии с поверхности поликристаллического материала.

**BEM-lərin TƏTBİQİ ZAMANI 1 kVt-saat ELEKTRİK ENERJİSİNİN
İSTEHSALINA OLAN ŞƏRTİ YANACAĞIN STOXAİTİK PROQNOZ MODELİ****NƏRİMAN RƏHMANOV¹, S.Ə. ƏFƏNDİYEV², R.S. İSMAYİLOV**¹*Azərbaycan Elmi-Tədqiqat və Layihə-Axtarış Energetika İnstitutu,*²*Azərbaycan Elmi-Tədqiqat və Layihə-Axtarış Energetika İnstitutu
saleh.afandiyev@azerenerji.gov.az*³*Azərbaycan Respublikası Energetika Nazirliyi,
raufismayilov82@mail.ru*

Azərbaycan Respublikası bərpa olunan enerji mənbələri (BEM) üzrə kifayət qədər yüksək potensiala malik olan ölkələr sırasındadır. İlk hesablamalara görə ölkəmizin iqtisadi cəhətdən əlverişli və eyni zamanda texniki baxımdan istifadəsi mümkün olan BEM-lərin ümumi potensialı 26 940 MVt, o cümlədən, külək enerjisi üzrə 3 000 MVt, günəş enerjisi üzrə 23 040 MVt, bioenerji üzrə 380 MVt, dağ çayları üzrə 520 MVt həcmində qiymətləndirilir [1].

Açar sözlər: bərpa olunan enerji mənbələri (BEM), külək elektrik stansiyası (KES), Günəş elektrik stansiyası (GES), bioenerji stansiyası, hibrid stansiya, integrasiya, riyazi model yanacaq-enerji balans, şərti yanacaq.

GİRİŞ

2030-cu ilə qədər ölkənin ümumi enerji balansında bərpa olunan enerji üzrə qoyuluş gücünün 30%-ə çatdırılması əsas hədəf kimi müəyyən edilmişdir. BEM-lər (külək və günəş) üzrə pilot layihələr çərçivəsində elektrik stansiyalarının elektrik enerjisi şəbəkəsinə qoşulması, BEM-lərin elektrik enerji şəbəkəsinə integrasiyası ilə əlaqədar, beynəlxalq məsləhətçi şirkət cəlb edilməklə, "Azərbaycanda bərpa olunan enerji layihələrinin dəstəklənməsi üçün şəbəkənin gücləndirilməsi" layihəsi həyata keçirilib. "VPC" şirkəti tərəfindən hazırlanmış hesabat əsasən, qarşıya qoyulmuş 30% hədəfinə nail olmaq üçün, 1500 MVt qoyuluş gücündə yeni bərpa olunan enerji stansiyaları quraşdırılmalıdır ki, bu ümumi gücün də 2020-2022-ci illərdə 440 MVt, 2023-2025-ci illərdə 460 MVt, 2026-2030-cu illərdə 600 MVt olmaqla 3 dövrdə şəbəkəyə integrasiyası məqsədəuyğun hesab edilmişdir. Eyni zamanda, bu hədəf üzrə dövlət investisiyası ilə yanaşı, özəl, o cümlədən xarici investisiya hesabına yeni istehsal güclərinin istifadəyə verilməsi istiqamətində tədbirlər həyata keçirilir.

Azərbaycan Enerjisisteminə BEM-lərin integrasiyasının aktuallığı və mühüm əhəmiyyəti ilə əlaqədar olaraq, 2021-ci il yanvarın 9-da Azərbaycanın Energetika Nazirliyi ilə Səudiyyə Ərəbistanının "ACWA Power" və Birləşmiş Ərəb Əmirliklərinin "Masdar" şirkətləri arasında bərpa olunan enerji üzrə pilot layihələrin reallaşdırılmasına dair icra müqavilələri imzalanıb. Müqavilələrə əsasən, "ACWA Power" şirkəti ilə Azərbaycanda 240 MVt gücündə külək, "Masdar" şirkəti ilə isə 230 MVt-lıq günəş stansiyalarının tikintisi ilə bağlı pilot layihələr icra ediləcək. Külək və günəş enerjisi layihələri üzrə ümumilikdə, ildə təxminən 1,4 mlrd. kVt-saat elektrik enerjisinin istehsalı proqnozlaşdırılır.

Layihələrin reallaşdırılması 2 ilə yaxın vaxt aparacaq və mərhələli qaydada icra olunacaq. Sözügedən generasiya güclərinin istifadəyə verilməsi ildə 300 mln. Kubmetr qaza qənaət etməyə imkan yaradacaq ki, bu da Azərbaycanda əhali üzrə qaz istehlakının 10%-nə bərabərdir. Alternativ enerji mənbələrinin inkişafı qə-

naət edilən qaz hesabına ölkənin ixrac potensialının da artırılmasına imkan verəcəkdir.

Hazırkı məqalədə BEM-lərin Enerjisisteminə müxtəlif nüfuzetmə ssenariləri zamanı 1 kVt/s elektrik enerji istehsalına sərf olunan şərti yanacağın dəyişmə dinamikasının qiymətləndirilməsi üçün kompleks sistem yanaşması əsasında eksperimentlərin faktorlu planlaşdırılması (EFP) metodunun tətbiqi ilə stoxastik riyazi modelin işlənilməsinə baxılmışdır.

Azərbaycan Respublikası enerji resursları ilə zəngin olmasına və dünyada enerji resurslarının ixracatçısı kimi tanınmasına baxmayaraq, ölkəmizdə BEM-lərdən istifadə hər zaman prioritet istiqamət olaraq diqqət mərkəzində olub. Belə ki, Azərbaycan Respublikasının Prezidenti cənab İlham Əliyevin bilavasitə təşəbbüsü və rəhbərliyi altında uğurla həyata keçirilən enerji təhlükəsizliyi siyasətinin təməl hədəflərindən biri də ölkəmizdə BEM-lərdən istifadə səviyyəsinin yüksəldilməsindən ibarətdir.

2004-cü ildə "Azərbaycan Respublikasında alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadə olunması üzrə Dövlət Proqramı"nın qəbul edilməsi bərpa olunan enerji potensialından daha səmərəli şəkildə istifadə olunması işində ciddi dönüş və geniş imkanlar yaratdı. Ölkə rəhbərliyi tərəfindən qəbul edilmiş qanunvericilik aktlarında milli enerji təhlükəsizliyinin genişləndirilməsində BEM-lərin vasitəsilə istehsalın həcmnin artırılmasının mühüm əhəmiyyət kəsb etdiyi dəfələrlə qeyd olunmuşdur.

Bu sahədə görülmə işlərin davamı olaraq Azərbaycan Respublikası Prezidentinin 2020-ci il 22 sentyabr tarixli, 1159 nömrəli Fərmanı ilə Azərbaycan Respublikasının Energetika Nazirliyi yanında Bərpa Olunan Enerji Mənbələri Dövlət Agentliyi yaradılmış və Agentliyin Əsasnaməsi təsdiq edilmişdir.

Azərbaycan Respublikası Prezidentinin 2021-ci il 2 fevral tarixli Sərəncamı ilə təsdiq edilmiş "Azərbaycan 2030: sosial-iqtisadi inkişafa dair Milli Prioritetlər" sənədinin 5-ci bəndində (TƏMİZ ƏTRAF MÜHİT VƏ "YAŞIL ARTIM" ÖLKƏSİ) iqlim dəyişikliyi və onunla mübarizə istiqamətində, eləcə də ölkəmizdə yaşıl enerji məkanı prinsiplərinə əsaslanan bərpa

olunan enerjiden iqtisadiyyatın bütün sahələrində istifadə məsələləri öz əksini tapmışdır. Bu Milli Prioritet ölkəmizin bərpa olunan enerji sahəsinə və yaşıllıq iqtisadiyyata diqqətin bariz nümunəsi kimi qiymətləndirilə bilər. Qeyd edilən Milli Prioritetlər BMT-nin "Dünyamızın transformasiyası: 2030-cu ilədək dayanıqlı inkişaf sahəsində Gündəlik"dən irəli gələn öhdəliklərin icrası istiqamətində də xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

BEM-lərdən istifadə sahəsində əməkdaşlığın gücləndirilməsi və gələcəkdə sahəyə investisiya qoyuluşunun təşviqi məqsədilə beynəlxalq şirkətlərlə əməkdaşlıq əlaqələri genişləndirilməkdədir. Bu istiqamətdə bir çox beynəlxalq şirkət ilə əməkdaşlıq barədə anlaşma memorandumu və bu tipli sənədlər imzalanmışdır. Təqdim edilmiş təkliflərin səmərəliliyi və xüsusilə də qiymət təkliflərinin ölkəmizdə külək və günəş enerjisi üzrə mövcud olan topdansa satış qiymətləri çərçivəsində olduğu nəzərə alınaraq, 2020-ci ilin 9 yanvar tarixində Azərbaycan Respublikasının Nazirlər Kabinetində Energetika Nazirliyi ilə Səudiyyə Ərəbistanının "ACWA Power" və Birləşmiş Ərəb Əmirliklərinin "Masdar" şirkətləri arasında BEM-lər üzrə pilot layihələrin həyata keçirilməsi ilə bağlı İcra müqavilələri imzalanıb. Müqavilələrə uyğun olaraq "ACWA Power" şirkəti ilə 240 MVt gücündə külək, "Masdar" şirkəti ilə isə 230 MVt gücündə günəş stansiyalarının yaxın 2 il müddətində tikintisi və istismara verilməsi ilə bağlı pilot layihələr icra edilməsi nəzərdə tutulub.

MƏSƏLƏNİN QOYULUŞU

BEM-lərin Azərbaycan Enerjisisteminə inteqrasiyası müxtəlif ssenarilər əsasında planlaşdırılıb. İlk olaraq 240 MVt gücündə "Pirəküşkül-Xızı" KES-in və 230 MVt gücündə "Ələt" GES-in istifadəyə verilməsi nəzərdə tutulub. Bu zaman gözlənilən bəzi problemlər və onların aradan qaldırılması yolları tərəfimizdən [2]-də baxılmışdır. Hazırkı məqalədə təqdim olunan tədqiqatla əlaqədar qeyd etmək lazımdır ki, GES və KES-in Enerjisistemə inteqrasiyası zamanı nüfuzetmə səviyyəsindən asılı olaraq, həm yanacaq-enerji balanslarının tərkibi, həm də 1kVt-s elektrik enerjisi istehsalına olan xərclər müvafiq dəyişikliyə məruz qalır. Odur ki, bu dəyişikliyin həcmi və dinamikasının müəyyən olunması üçün riyazi modelin işlənilməsi məsələsi iqtisadi səmərəliliyin qiymətləndirilməsi və perspektiv proqnozların daha dəqiq verilməsi üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

HƏLLİ ÜSULLARI

Qarşıya qoyulan məsələnin realizasiyası zamanı BEM-lərin Enerjisisteminə müxtəlif nüfuzetmə ssenariləri nəzərə alınmaqla 1kVt-s elektrik enerjisi istehsalına sərf olunan şərti yanacağın dəyişmə dinamikasının qiymətləndirilməsi üçün stoxastik modelin işlənilməsi zamanı riyazi aparat olaraq, kompleks sistem yanaşması əsasında eksperimentlərin faktor-larlu planlaşdırılması (EFP) metodunun tətbiqinə baxılmışdır.

Beynəlxalq praktikada enerjisistemə inteqrasiya ilə əlaqədar olaraq bərpaolunan enerji mənbələrinin kompleks sistemlərinin (BEM KS) verilmiş məqsəd

funksiyası əsasında effektiv həllərinin axtarılması üzrə bir sıra hesablama metodologiyaları və müvafiq riyazi modellərin işlənilməsinə baxılmışdır [3].

Optimal BEM KS-lər nəzəriyyəsinin yaranmasının əsası 1981-ci ildə maliyyə portfel alətlərinin optimallaşması sahəsində apardığı kompleks işlərə görə Nobel mükafatı almış C. Tobin tərəfindən qoyulmuşdur. Amerika iqtisadçısının tədqiqatları onun müəllimləri olan Q. Markoviç və U. Şarpın fundamental işlərinə [4] əsaslanmış, hətta ki, bir müddət sonra, yəni 1990-cı ildə onlar da Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

Bərpa olunan energetika ilə bu tədqiqatların nə kimi əlaqəsinin olması bəxəş. Məlum olduğu kimi, müxtəlif müəssisələrin səhmləri və qiymətli kağızları fond bazarlarında müxtəlif gəlirlərə malikdirlər və ən gözlənilməz şəkildə dəyişə bilən stoxastik kəmiyyətlərdir. Məhz stoxastik proseslərin qanunauyğunluqlarının təhlili Q.Markoviç və ardınca da U.Şarpın maliyyə portfellərinin optimallaşdırılması nəzəriyyəsinin yaradılmasına gətirib çıxarmışdır. Bu nəzəriyyə maliyyə portfelinə daxil olan alətlər çoxluqları üzrə kifayət qədər zaman aralığında alınmış böyük sayda stoxastik verilənlərin nəzərə alınmasına əsaslanır.

Bərpaolunan energetika da maliyyə alətləri ilə oxşarlıq təşkil edən bir sıra xarakterin xüsusiyyətlərə malikdir: günəş şüalanmasının intensivliyi, küləyin sürəti, çayın axma sürəti – stoxastik xarakterlidir. BEM-lərin istifadəsi zamanı əsas risklər məhz proseslərin stoxastikliyi səbəbindən yaranır və iri enerji istehsalı şirkətləri və fərdi tələbatçılar üçün BEM-lərin tətbiqi və genişləndirilməsi məsələsinin həlli zamanı əsas problem sayılır.

C.Tobinnin maliyyə modelində göstərilmiş faktorlar (müxtəlif səhmlər toplusunun olması, gəlirin və riskin stoxastikliyi) optimal maliyyə portfeli nəzəriyyəsinin, tərkibində bir neçə müxtəlif tipii sistemləri (külək, günəş, bioqaz, geotermal və s.) birləşdirən optimal BEM KS-in metodologiyasının işlənilməsində istifadə edilməsinin mümkünlüyü fikrinə gətirmişdir. Bu cür sistemlər, hansıların ki, əsas xüsusiyyətləri eyni zamanda bir neçə tip BEM-dən istifadə olunmasıdır, elə kompleks sistem hesab olunur, yəni - BEM KS.

Bizim halda İES-lə birlikdə fəaliyyət göstərən BEM KS-in tərkibinə daxildir: SES-lər, GES-lər və KES-lər.

İndi də stoxastik yanaşma əsasında Azərbaycan Enerjisisteminə BEM-lərin inteqrasiyası zamanı 1kVt-s elektrik enerjisi istehsalına olan şərti yanacağın ($y_{ş,y}$) aşağıdakı şəkildə proqnoz modelinin işlənilməsinə baxaq:

$$y_{ş,y} = f(x_{İES}, x_{SES}, x_{GES}, x_{KES},), \quad (1)$$

burada $x_{İES}$ – istehsal gücündə İES-in payı, MVt;
 x_{SES} – istehsal gücündə SES-in payı, MVt;
 x_{GES} – istehsal gücündə GES-in payı, MVt;
 x_{KES} – istehsal gücündə KES-in payı, MVt.

Təklif olunan proqnoz modelin riyazi əsasını eksperimentlərin faktorlu planlaşdırılması (EFP) nəzəriyyəsi təşkil edir [5,6].

Ümumi şəkildə eksperimentlərin sayının (tədqiqat obyektinin müxtəlif vəziyyətlərinin) faktorların səviyyəsin-dən asılılığı aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$N = p^k, \quad (2)$$

burada N – eksperimentlərin sayı;

p - səviyyələrin sayı;

k - faktorların sayı.

Səviyyələrin minimal sayı, hansı ki, adətən işin ilkin mərhələsində yol verilir, 2-yə bərabərdir. Bu, yuxarı və aşağı səviyyələr olub, faktorların təyin olunmasının sərhəddə qiymətləri ilə əlaqədardır və +1 və -1 kodlaşdırılmış koordinatlarla işarə olunur.

(2) ifadəsi o zaman doğrudur ki, planın bütün faktorları üçün onların variasiya səviyyələri eynidir.

Eksperimentlərin planlaşdırılmasında polinom tənliklərdən istifadə olunur. Bununla əlaqədar olaraq, (1) məqsəd funksiyası adətən aşağıdakı polinomla aproksimasiya edilir:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i,j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (3)$$

burada $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$ - nəzəri regressiya əmsalları (polinomun əmsalları) olub, ədədi qiymətləri eksperimentin nəticəsində təyin olunur.

E FP-nin tətbiqi zamanı sərbəst faktorlar olaraq, tərəfimizdən aşağıdakılar qəbul edilib:

- İstilik elektrik stansiyalarının (İES) gücü: $x_{IES} = P_{IES}$;
- Su elektrik stansiyalarının (SES) gücü: $x_{SES} = P_{SES}$;
- Günəş elektrik stansiyalarının (GES) gücü: $x_{GES} = P_{GES}$;
- Külək elektrik stansiyalarının (KES) gücü: $x_{KES} = P_{KES}$.

Bu faktorların öz baza qiymətlərinə nəzərən variasiya diapazonları 2030-cu ilə qədər minimum-maksimum tələbat variantları (3625-4860 MVt) üzrə Enerjisistemə 1500 MVt (30%) həcmdə BEM güclərinin daxil edilməsini nəzərdə tutan generasiya gücləri üzrə verilmiş göstəricilərə əsasən təyin edilmişdir:

$$P_{IES} = 2525 \div 3360 \text{ (MVt)};$$

$$P_{SES} = 500 \div 610 \text{ (MVt)};$$

$$P_{GES} = 360 \div 490 \text{ (MVt)};$$

$$P_{KES} = 240 \div 400 \text{ (MVt)}.$$

2030-ci ilə qədər 1 kVt/s elektrik enerjisi istehsalına olan şərti yanacağın ($y_{\text{ş,y}}$) (məqsəd funksiyasının) nəzərdə tutulmuş faktorlardan (1) ifadəsinə analogi asılılığının qurulması üçün (2) tipli tam faktorlu eksperiment tərtib olunmuşdur.

Eksperimentlərin aparılması üçün 1 kVt-s elektrik enerjisinin istehsalına sərf olunan şərti yanacağın 2021-2030-cu illərə olan proqnoz göstəriciləri Cədvəl 1 -də göstərilmişdir.

Cədvəl 1.

1 kVt-s elektrik enerjisinin istehsalına sərf olunan şərti yanacağın 2021-2030-cu illərə olan proqnoz göstəriciləri, qr/kVt-s

İllər	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2028	2030
Üm.istehsal mlrd.kVt-s, p.c:	23,9	4,8	25,5	26,1	26,9	27,4	28,1	28,6	29,2	29,8
"Azərenerji"	23,7	4,6	25,1	23,4	24,0	20,0	20,7	21,3	21,8	19,9
Digər-BEM/özl	0,2/-	0,2/-	0,4 ¹ /-	0,7 ² /-2,7 ³	0,8/-2,8	0,8/-7,4 ⁴	0,8/-7,4	0,8/-7,4	0,8/-7,4	0,8/-9,9 ⁵
Şərti yanacaq	244,9	254,3	253,5	252,9	252,5	210,4	217,8	224,1	229,4	209,4

Qeyd: 1 kVt-s elektrik enerjisinin istehsalına sərf olunan şərti yanacağın 2021-2025-ci illərə olan proqnoz göstəriciləri Energetika Nazirliyinin hesabatından, 2026-2030-cu illərə olan proqnoz göstəricilər isə "Azərenerji" ASC-nin ümumi istehsaldakı payına əsasən ekstrapolyasiya metodu ilə təyin olunmuşdur.

$N = 2^4 = 16$ sayda eksperimentin cədvəl 2 -də verilmiş nəticələrinin statistik işlənilməsi aşağıda şəkildə xətti modelin qurulmasına imkan vermişdir:

$$\bar{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i,j=1}^k b_{ij} x_i x_j + \dots + \sum_{i,j,k,m=1}^k b_{ijkl} x_i x_j x_k x_m, \quad (4)$$

Xətti regressiya əmsalları aşağıdakı kimi hesablanır:

$$b_i = \frac{\sum_{iu=1}^N x_{iu} y_{iu}}{\sum_{iu=1}^N x_{iu}^2} = \frac{\sum_{iu=1}^N x_{iu} y_{iu}}{N} \quad (5)$$

burada x_{iu} - x_i faktorunun u -cu təcrübədəki qiyməti;

y_{iu} - məqsəd funksiyasının u -cu təcrübədəki qiyməti;

N - matrisadakı təcrübələrin ümumi sayı.

Regressiya tənliyindəki sərbəst həddin təyini üçün matrisada aşağıdakı işarələnmələr qəbul edilmişdir:

burada $\bar{y}$ - məqsəd funksiyası;

b_0 - sərbəst hədd;

b_i - xətti əmsallar;

$b_{ij}, \dots, b_{ijkl}$ - faktorların iki, ... , dördüncü qarşılıqlı təsir əmsalları (qarşılıqlı təsir effektləri);

x_i, x_j, x_k, x_m - variasiyaolunan faktorlar.

1 kVt-s elektrik enerjisinin istehsalına sərf olunan şərti yanacağın təyin olunması məqsədilə proqnoz modelin işlənilməsi üçün $N = 2^4 = 16$ sayda eksperiment aparılmış və statistik işlənilmə nəticələri cədvəl 2-də göstərilmişdir.

$$\bar{y} = Y_{\bar{y},y}; \quad x_i = P_{IES}; \quad x_j = P_{SES}; \quad x_k = P_{GES}; \quad x_m = P_{KES}.$$

Qəbul olunmuş işarələnmələrdən sonra (5) tənliyi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$Y_{\bar{y},y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i P_{IES\ i} + \sum_{j=1}^k b_{ij} P_{IES\ i} P_{SES\ j} + \dots + \sum_{m=1}^k b_{ijk} P_{IES\ i} P_{SES\ j} P_{GES\ k} P_{KES\ m}. \quad (6)$$

(4) tənliyi $b_0, b_i, b_{ij}, \dots, b_{ijk}$ əmsallarının hesabi qiymətləri nəzərə alınmaqla aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$Y_{\bar{y},y} = 226,95 + 4,55 P_{IES} - 3,51 P_{SES} - 3,66 P_{GES} - 5,15 P_{KES} + 3,03 P_{IES} P_{SES} + 2,54 P_{IES} P_{GES} + 2,18 P_{IES} P_{KES} - 1,91 P_{SES} P_{GES} - 3,6 P_{SES} P_{KES} - 1,87 P_{GES} P_{KES} - 0,93 P_{IES} P_{SES} P_{KES} - 5,36 P_{SES} P_{GES} P_{KES} + 0,64 P_{IES} P_{SES} P_{GES} P_{KES} \quad (7)$$

(7) reqrəsiya tənliyinin statistik işlənilməsi nəticəsində Styudent kriteriyası üzrə əhəmiyyətsiz əmsalların nəzərdən atılmasından sonra (7) tənliyi aşağıdakı şəkildə alınır:

$$Y_{\bar{y},y} = 226,95 + 4,55 P_{IES} - 3,51 P_{SES} - 3,66 P_{GES} - 5,15 P_{KES} + 3,03 P_{IES} P_{SES} + 2,54 P_{IES} P_{GES} + 2,18 P_{IES} P_{KES} - 1,91 P_{SES} P_{GES} - 3,6 P_{SES} P_{KES} - 1,87 P_{GES} P_{KES} + 0,26 P_{IES} P_{SES} P_{GES} - 5,36 P_{SES} P_{GES} P_{KES} \quad (8)$$

Cədvəl 2.

Eksperimentin nəticələrinin statistik işlənilməsi

Təcrübənin nömrəsi №-si	Planlaşdırma matrisası					Eksperimentərin nəticələri ($\bar{y}$), $Y_{\bar{y},y}$, qr/kVt.s
	X_0	X_1 P_{IES}	X_2 P_{SES}	X_3 P_{GES}	X_4 P_{KES}	
1	+	+	+	+	+	216,5
2	+	-	+	+	+	211,9
3	+	+	-	+	+	228,4
4	+	-	-	+	+	210,8
5	+	+	+	-	+	239,4
6	+	-	+	-	+	233,7
7	+	+	-	-	+	229,8
8	+	-	-	-	+	203,9
9	+	+	+	+	-	226,7
10	+	-	+	+	-	234,3
11	+	+	-	+	-	229,6
12	+	-	-	+	-	228,1
13	+	+	+	-	-	231,2
14	+	-	+	-	-	221,7
15	+	+	-	-	-	250,4
16	+	-	-	-	-	234,8

Alınmış (8) tənliyinin Fişer kriteriyasının köməyiylə yoxlanılması onun 0,95 əminlik ehtimalı ilə adekvat olduğunu göstərir.

(8) reqrəsiya tənliyi şəklində işlənilmiş riyazi proqnoz modeli müxtəlif rejimlər üzrə (maksimum / minimum) ənənəvi və BEM istehsal güclərinin qiymətindən asılı olaraq 1kVt-s elektrik enerjisinin istehsalına sərf olunan sərti yanacağın miqdarının hesablanmasına və iqtisadi baxımdan daha qənaətcil rejim üçün istehsal güclərinin optimal paylanmasının əldə olunmasına imkan verir.

NƏTİCƏ

1. Azərbaycan Respublikası BEM-lər üzrə kifayət qədər yüksək potensiala malikdir. İlk hesablamalara görə ölkəmizin iqtisadi cəhətdən əlverişli və eyni zamanda texniki baxımdan istifadəsi mümkün olan BEM-lərin ümumi potensialı 26 940 MVt, o cümlədən, külək enerjisi üzrə 3 000 MVt, günəş

enerjisi üzrə 23 040 MVt, bioenerji üzrə 380 MVt, dağ çayları üzrə 520 MVt həcmində qiymətləndirilir.

2. Ölkədə həyata keçirilən enerji təhlükəsizliyi siyasətinin təməl hədəfləri sırasında BEM-lərdən istifadə səviyyəsinin yüksəldilməsi və bu sahədə beynəlxalq əməkdaşlığın genişləndirilməsi mühüm yer tutur.

3. Respublikada BEM-lərin tətbiqi üzrə regional yol xəritələri müəyyən olunmuş, enerji istehsalının artırılması istiqamətində perspektiv hədəf olaraq külək və günəş elektrik stansiyalarının tikintisi nəzərdə tutulmuş, iri həcmli layihələrin tətbiqi ilə əlaqədar hazırlıq işlərinə başlanılmış və işlər uğurla davam etdirilir.

4. BEM-lər üzrə kifayət qədər yüksək potensiala malik olan Azərbaycan Respublikasında ekoloji vəziyyətin yaxşılaşdırılması məqsədilə, 2030-cu ilə qədər ölkənin ümumi enerji balansında bərpa olunan enerji üzrə qoyuluş gücünün 30%-ə çatdırılması və ilkin olaraq 240 MVt gücündə "Pirəküşkül-Xızı" KES-in və 230 MVt gücündə "Ələt" GES-in tikilərək

istismara verilməsi nəzərdə tutulmuşdur. Bu mənbələrin 2022-2024-cü illər ərzində Azərbaycan Enerjisisteminə daxil edilməsi illik 1,5 mlrd. kVt-s elektrik enerjisi istehsal olunaraq, müxtəlif ssenariyalar üzrə elektrik enerjisinin buraxılışına olan şərti yanacağı xüsusi sərfi 331-264 q/kVt-s, təşkil etməklə 435-346mln.m³ həcmində təbii qaza qənaət etməyə imkan verəcək və beləliklə də bir tərəfdən Respublikanın ekoloji durumunun yaxşılaşmasına, digər tərəfdən isə təbii qazın digər ölkələrə ixrac həcmnin artırılmasına şərait yaradacaqdır.

5. BEM-lərin Azərbaycan Enerjisisteminə inteqrasiyası ilə əlaqədar səmərəliliyin qiymətləndirilməsi məqsədi ilə stoxastik və sistemli yanaşma nəzəriyyəsi əsasında eksperimentlərin faktorlu planlaşdırıl-

ması (EFP) metodunun tətbiqi ilə Pespública üzrə 2030-cu ilə qədər olan dövr üçün 1 kVt-s elektrik enerjisi istehsalına sərf olunan şərti yanacağın BEM-lərin enerjisistemə inteqrasiya səviyyəsindən asılı olaraq optimal qiymətinin təyin olunması üçün yeni riyazi model işlənmişdir. Bu model BEM-lərin Azərbaycan Enerjisisteminə inteqrasiya prosesində ənənəvi enerji istehsal mənbələri ilə paralel işləməsi zamanı səmərəlilik baxımından daha optimal güc nisbətinin təyininə və 2030-cu ilə qədər olan dövr ərzində Pespública üzrə 1 kVt-saat elektrik enerjisi istehsalına sərf olunan şərti yanacağın optimal qiymətinin öncədən müəyyən olunmasına imkan verəcəkdir.

-
- [1] S.Ə. Əfəndiyev, M.H. Həmidov, R.S. İsmayilov. Azərbaycanda BEM-lərin tətbiqinin mövcud vəziyyəti və perspektiv inkişaf prioritetləri. Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri. Cild 12, buraxılış 01. 2022, səh.72-81. <https://scia.website/index.php/pahtei/>
 - [2] M.Г. Гамидов, С.Э. Эфендиев, Р.С. Исмаилов. Проблемы интеграции переменных ВИЭ в энергосистему Азербайджана. Научно-образовательный журнал для студентов и преподавателей "Stud Net". (РИНЦ- №3050 от 17 апреля 2022), М.:Изд-во «Электронная наука», №4, 2022, 7 стр. <https://stud.net.ru>.
 - [3] В.И. Велькин. Методология расчета комплексных систем ВИЭ для использования на автономных объектах. –Екатеринбург: УрФУ. 2015, с.216.
 - [4] В.И. Ширяев. Модели финансовых рынков: Оптимальные портфели управление финансами и рисками: учебное пособие. В. И. Ширяев. 2-е изд. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 216 с.
 - [5] В.В. Налимов, Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука., 1965–340 с.
 - [6] В.Б. Тихомиров. Планирование и анализ эксперимента. М.Легкая индустрия.1974, 63с.

Н. Рахманов, С.А. Эфендиев, Р.С. Исмаилов

УСЛОВНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА 1 КВт/ч ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МОДЕЛИ СТОХАСТИЧЕСКОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ БЕМ

Азербайджанская Республика входит в число стран с достаточно высоким потенциалом возобновляемых источников энергии (ВИЭ). По предварительным оценкам, суммарный потенциал экономически целесообразных и технически пригодных БЭМ страны составляет 26 940 МВт, в том числе 3 000 МВт энергии ветра, 23 040 МВт энергии солнца, 380 МВт энергии биоэнергии и 520 МВт энергии горных рек.

PbBi₄Te₇ STRUKTURUNUN ELLİPSOMETRİYADA ARAŞDIRILMIŞ OPTİK XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN MODELLEŞDİRİLMƏSİ VƏ ZOLAQARASI İCAZƏLİ KEÇİDLƏR

XALİD HİDİYEV

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu
AZ-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131
e-mail: Hidiyev@gmail.com

PbBi₄Te₇ strukturu termoelektrik [1] və aşkarlanmış topoloji xassələrinə görə elmi ictimaiyyətin marağındadır. Bu iş çərçivəsində PbBi₄Te₇ nümunəsinin optik xassələri spektroskopik ellipsometriya vasitəsi ilə model qurularaq tədqiq olunmuşdur. Bundan əlavə valent elektronlar və ya yüksək enerjili keçidlərlə əlaqəli plazma müşahidəsi qeyd olunmuşdur.

Açar sözlər: spektroskopik ellipsometriya, PbBi₄Te₇, icazəli zona keçidləri

PACS: 78.20.Ci

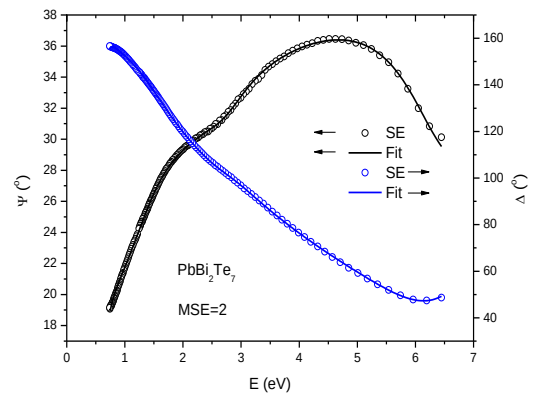
1. GİRİŞ

Bu termoelektrik strukturda gizlənmiş topoloji səviyyələrin müşahidəsi böyük marağa səbəb olmuşdur [2]. Pb əsaslı topoloji izolyatorlarda (TI) PbBi₄Te₇-də Bi₂Te₃-ə bənzər beşqatlı blok altında fiziki olaraq qorunan topoloji səth fotoemissiya spektroskopiyaya (ARPES) vasitəsi ilə aşkar edilmişdir. Bundan əlavə, gizli topoloji səth vəziyyətlərinin spin-qütbləşməsinin qorunub saxlanması ARPES müşahidəsi ilə birbaşa təsdiqlənmişdir [2]. Bu tapıntı normal şəraitdə işləyən bilən TI-lar tərəfindən real spintronika cihazlarının həyata keçirilməsinə yol açır. Buna görə də, bu nümunələrin optik xassələrinin dərin tədqiqinə bu strukturun kvant əsaslı təbiyyətinin müşahidəsində böyük tələbat var.

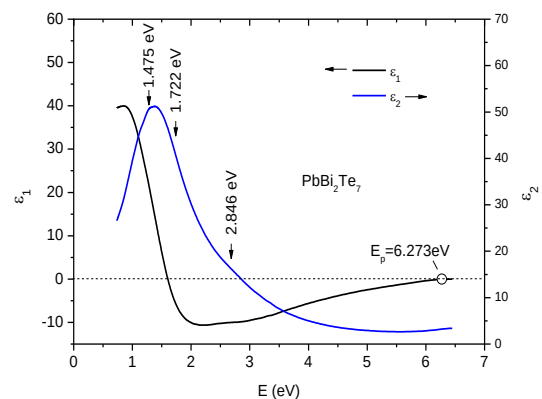
2. TƏCRÜBƏ VƏ NƏTİCƏ

PbBi₄Te₇ nümunələrinin tədqiqi zamanı onların optik xassələri spektroskopik ellipsometriyadan istifadə etməklə öyrənilmişdir. Ellipsometrik tədqiqatlar otaq temperaturunda J.AWoollam M2000 DI spektroskopik ellipsometrindən istifadə etməklə aparılmışdır. Məlumdur ki, dünya elmində dielektrik funksiyasının çıxarılması üçün qlobal standart kimi tanınan əsas metodologiya spektroskopik ellipsometriyadır. Əks olunan və ya ötürülən işığın intensivliyini ölçmək üçün tanınmış və uzun müddət istifadə edilən üsullardan fərqli olaraq, ellipsometrik yanaşma işığın polarizasiya vəziyyətindən istifadə edir.

Ölçmə 0.73 ilə 6.3 eV arasında olan foton enerji diapazonunda aparılmışdır. Dielektrik funksiyada ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$), ellipsometrik ölçmələrdən çıxarılan dielektrik funksiyanın həqiqi (ϵ_1) və xəyali (ϵ_2) komponentləri bucaqdan asılı deyil və $E \perp C$ komponentinə uyğundur (E düşən işığın elektrik vektoru, C - optik oxdur) nəzərdən keçirilən biroxlı birləşmələrin keçiricilik tenzoru. Ölçmə üçün işığın düşmə bucaqları 1° addım ilə 50° - 75° bucaq diapazonunda aparılmışdır. Alınan dielektrik funksiyanın ölçüləri bucaqdan praktiki olaraq asılı deyildir.



Şəkil 1. PbBi₄Te₇ nümunələrinin spektroskopik ellipsometriya vasitəsilə ψ və Δ bucaqlarının təcrübi (dəirəvi simvollar) və model (xətlə) asılılıqları.



Şəkil 2. PbBi₄Te₇ üçün dielektrik funksiyanın həqiqi və xəyali hissələrinin foton enerjisindən asılılığı.

Drude-Lorentz ossilyator modeli kimi tanınan Lorentz ossilyator modeli elektronun idarə olunan sönən harmonik ossilyator kimi modelləşdirilməsini nəzərdə tutur. Orta kvadratik səhv (MSE) parametri eksperimental nəticələr və modelin nə qədər yaxşı uzlaşmasını göstərir. Qurulan model üçün MSE=2. Məlumdur ki, ellipsometriyada model o vaxt adekvat sayılır ki, onun MSE parametri 20-dən aşağı olsun. Şəkil 1-də

PbBi₄Te₇ göstərilmiş modelin qrafik olaraq nə qədər yaxşı uzlaşmasını müşahidə etmək olar.

Şəkil 2- də göstərilən diaqramda dielektrik funksiyanın həqiqi və xəyali hissələri təsvir olunmuşdur. Modelləşdirilmənin nəticəsində bir sıra zonalararası icazəli keçidlər təyin olunub və bunlar $E_1=1.475$ eV, $E_2=1.722$ eV və $E_3=2.846$ eV optik keçidlərə uyğundur. Daha ətraflı araşdırma üçün kritik nöqtələri təhlil edib

və əldə edilmiş nəticələri PbBi₄Te₇-in zona quruluşu ilə əlaqələndirmək lazımdır. Təqdim olunan işdə bu təhlil nəzərdə tutulmayıb. Enerjinin 6.273 eV və ondan aşağı qiymətlərində dielektrik funksiyasının həqiqi hissəsi (şəkil 2) mənfi olur, bu da yüksək enerjili valent elektronlar və ya yüksək enerjili keçidlərlə bağlı plazma həyəcanlanması ilə əlaqəli ola bilər.

[1] Changhoon Lee et al 2018 *AIP Advances* 8115213

[2] Okuda Taichi et al 2013 *Phys. Rev. Lett.* 111206803

γ- ŞÜALANMA İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ P(VDF-TeFE)/Si KOMPOZİTLƏRİNİN YÜK HALI

R.N. MEHDİYEVA, İ.M. NURUYEV, M.A. NURİYEV

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu

AZ 1143, B. Vahabzadə 9, Bakı, Azərbaycan

e-mail: r.n.mehdiyeva@gmail.com

Təqdim etdiyimiz işdə polyar polimerlərdən polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE) ölçüləri 50 nm həddində olan nano-Si və ölçüləri 50mkm olan mikro-Si hissəcikləri əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/Si əsaslı kompozitlərin yük halı tədqiq edilmiş, doldurucu miqdarının və ionlaşdırıcı radiasiyanın bu xassələrə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, nano- və mikro ölçülü Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin yük halı parametrlərində müşahidə olunan fərqlərin səbəbi nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərdə nanohissəciklər konsentrasiyasının və uyğun olaraq effektiv səthin daha yüksək olması, qamma şüalanmanın təsirindən sonra polimer matrisada və fazalararası sərhəddə baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin təsirindən relaksorların mütəhərrikliyinin dəyişməsidir.

Açar sözlər: polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE), nano- və mikro Si, termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD), fazalararası sərhəd, tikilmə və destruksiya prosesləri, qamma şüalanma

PACS: 61.80Ed; 72.80.Tm

GİRİŞ

Polimerlər əsasında alınmış kompozitlərdən elm və texnikanın müxtəlif sahələrində: nəqliyyatda, kosmik texnologiyalarda, elektrotexnikada, elektrik qurğularının izolyasiyasında, çeviricilər texnikasında aktiv element qismində, elektron cihazqayırma da geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Belə kompozitlərin alınmasında istifadə olunan doldurucular onların texnoloji xassələrinin və istismar göstəricilərinin yaxşılaşdırılması məqsədilə seçilir və istifadə olunur. Polimer əsaslı nano-kompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsirlərin mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün kompozitin ayrı – ayrı komponentlərinin fiziki və kimyəvi strukturunun, səthlərinin aktivliyinin, elektrofiziki xassələrinin və fazalararası sərhəddin elektrik yük halının tədqiqinin böyük perspektivi vardır [1-3]. Doldurucularının ölçüləri nanometr həddində olan polimer-yarımkeçirici kompozitləri böyük maraq kəsb edir. Belə ki, elektroaktivliyə malik polyar polimerlə yaxşı fotokatalitik aktivliyə malik silisium (Si) kimi doldurucular əsasında yüksək kimyəvi və termik stabilliyə malik kompozitlərin tətbiqi, ilk növbədə onların elektrofiziki və fotoaktiv xassələrinə əsaslanan günəş çeviricilərinə, foto- və optoelektronikada və qaz sensorlarında [4], elektrotexnikada qeyri xətti element qismində istifadəsini nəzərdə tutur.

Tədqiqatlar göstərir ki, müxtəlif kənar təsirlərin köməyi ilə kompozit materialların bu və ya digər xassələrinin məqsədli idarə olunmasını, yəni modifikasiyasını əldə etmək olar. Aparılan elmi ədəbiyyat araşdırmaları müxtəlif növ polimerlərin və onlar əsasında kompozitlərin fizikası və kimyası istiqamətində geniş tədqiqatların aparılmasına baxmayaraq, ionlaşdırıcı radiasiyanın polimer əsaslı nanokompozitlərin radiasiya fizikasına və kimyasına, onların elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinə təsirinin çox az öyrənildiyini göstərmişdir.

Son illərin elmi nəşrlərinin analizi göstərir ki, yüksək xarakteristikalı elektroaktiv materialların yaradılması və onların elektrofiziki xassələrinin tədqiqi istiqamətində araşdırmalara maraq xeyli artmışdır. Bu

materialların elektroaktiv xassələri və elektrofiziki xassələri ilə onların yük halı arasında birmənalı əlaqə mövcuddur. Yəni, materialların elektroaktiv xassələri, onun səthində və həcmindəki tutma mərkəzlərində yığılmış yükdaşıyıcılar arasında qarşılıqlı münasibətlə müəyyən olunur [5-7]. Polimer kompozitlərdə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddin fərqli quruluşu və mexaniki destruksiya zamanı yaranan defektlər energetik cəhətdən dərin yükutma mərkəzləri rolunda çıxış edə bilər ki, bu da onların elektrofiziki xassələrinin dəyişməsi ilə nəticələnir. Oxşar məsələlərə [5, 6] ədəbiyyatında baxılmış və göstərilmişdir ki, matrisanın molekulyar vahidlərinin aktivliyinin artırılması fazalararası sərhəddə polyarizasiya proseslərinin güclənməsinə səbəb olur. Polimer kompozitləri tacşəkilli boşalma üsulu ilə polyarlaşdırmaq və sonra alınmış termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanları spektrini analiz etməklə onlarda yük tutma mərkəzlərinin parametrləri haqqında müəyyən fikir yürütmək mümkündür [8-9]. Məlumdur ki, polyar polimerlərin yük hallı dipolların mütəhərrikliyi və yük tutma mərkəzlərinin qadağan olunmuş zonada hansı səviyyələrdə lokallaşmasından, yəni materialın səthində və həcmində aktiv tələlərin konsentrasiyasından və energetik dərinliyindən asılıdır. Bu parametrlərin idarə olunması ilə eyni tərkibli polimer kompozitlər əsasında müxtəlif xarakterli materiallar əldə etmək olar.

Təqdim etdiyimiz işdə polyar polimerlərdən polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE) ölçüləri 50 nm həddində olan nano-Si və ölçüləri 50mkm olan mikro-Si hissəcikləri əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/Si əsaslı kompozitlərinin yük halı tədqiq edilmiş, doldurucu miqdarının və ionlaşdırıcı radiasiyanın bu xassələrə təsiri öyrənilmişdir. Məqsədimiz P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri kimi heterogen sistemlərdə yük halı ilə fazalararası hadisələrə qamma şüalanmanın təsirinin termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanları metodu ilə öyrənilməsi olmuşdur. İşdə polimerlə doldurucunun iki müxtəlif həcm nisbətində (həcmə görə 1% və 10%) alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin TSD spektrlə-

rində qamma şüalanmanın udulan doza gücündən asılı olaraq baş verən dəyişikliklərinin analizi verilmişdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

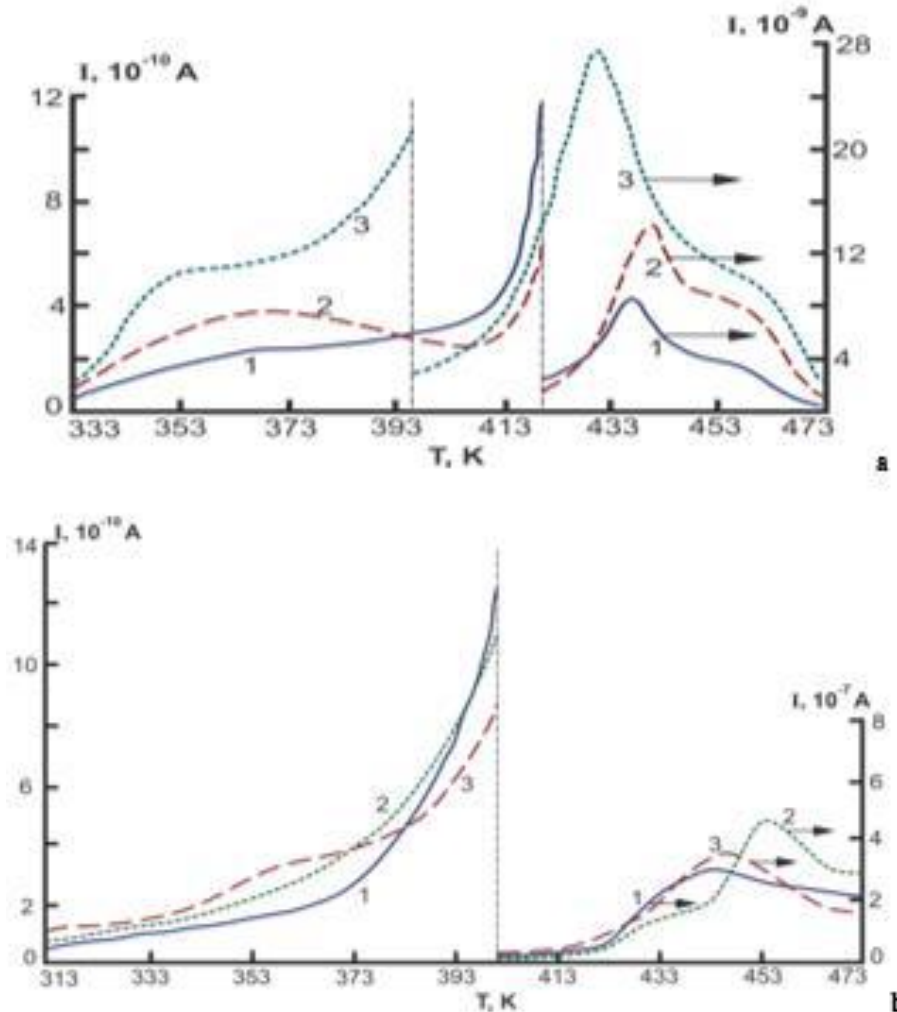
Kompozitlər, 1 və 10% həcm nisbətində, əvvəlcədən çəkilib qarışdırılmış komponentlərin matrisanın ərimə temperaturundan yüksək temperaturda termik presslənməsi yolu ilə alınıb. Nümunələr iki poliamid təbəqəsi arasında bərabər paylanmış komponentlər qarışığının $t=5$ dəqiqə ərzində, $P=10\text{MPa}$ təzyiq altında, $T=463\text{K}$ temperaturda termik presslənməsi yolu ilə alınmış və buzlu suda soyudulmuşdur. Kompozit nümunələrinin qalınlığı doldurucunun həcmi miqdarından asılı olaraq 100–120mkm intervalında dəyişir.

Nümunələr unipolyar tacı boşalmanın təsiri ilə iynə-müstəvi elektrod sistemində 6kV gərginlik tətbiq etməklə $t=5$ dəqiqə müddətində polyarizasiya olunur. Polyarlaşma zamanı elektrodlar arası məsafə $d=10\text{mm}$ olmuşdur. Polyarlaşmış nümunələrin yük halının qiymətləndirilməsi onların termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanlarının müqayisəli analizinin köməyi ilə aparılıb. Kompozitlərin TSD üsulu ilə tədqiqi standart üsulla [8] aparılır. Bu zaman kompozit qızdırılan ölçmə yuvasında, U5-11 tipli elektrometrik

gücləndiricinin dövrəsinə qoşularaq qapanmış metal elektrodlar arasına yerləşdirilir. TSD cərəyanı spektrləri 293–273K intervalında, kompozitin temperaturunun $\beta=5\text{K/dəq.}$ sürəti ilə xətti artması rejimində geyd edilmişdir. Kompozit nümunələrinin qamma şüalanması AMEA RPI-nin Co^{60} izotopu əsasında işləyən MPX- γ -25M qurğusunda həyata keçirilmişdir.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Bildiyimiz kimi yük halının tədqiqi termoaktivləşmə cərəyanı spektrlərinə görə materialda dipolların elektron və ya ion tipli yükdaşıyıcıları tutma mərkəzlərinin aktivləşmə enerjisi E_a , tezlik faktoru ω və yükdaşıyıcıların konsentrasiyası n kimi parametrlərini, təyin etmək imkanı verir, Bundan başqa TSD cərəyanı spektrlərinin müqayisəli analizini aparmaqla polimer kompozitlərin həcmində kənar təsirlər nəticəsində yaranan yüklərin dəyişməsi kinetikasını da izləmək olar. Bu yanaşmanı əsas götürərək P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin TSD spektrlərini təhlil edək. Göründüyü kimi, P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin (şəkil 1,a)



Şəkil 1. Müxtəlif həcm nisbətində alınmış və qamma şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin TSD spektrləri: a- P(VDF-TeFE)/1% nano-Si; b- P(VDF-TeFE)/10% nano-Si: 1- ilkin; 2 -100 kQr; 3 - 300 kQr.

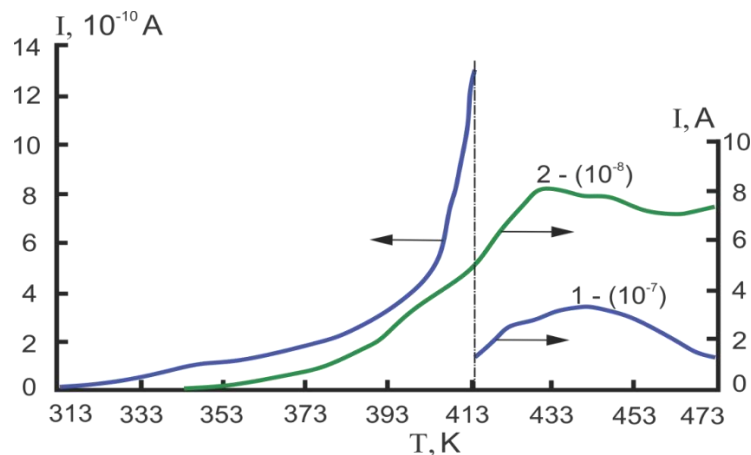
TSD spektrlərində 353-373K, 423-443K temperatur intervalında və ~463K ətrafında üç maksimum müşahidə olunur. Bu maksimumlardan nisbətən aşağı temperaturu başqa müəlliflərin də dediyi kimi, P(VDF-TeFe) matrisanın dipollarının termik relaksasiyasının hesabına yaranır [10,11]. Sonrakı maksimum (353-373K) və davamı kimi çiyin (~463K), fikrimizcə polimerin kristallik və amorf fazaları arasındakı fazalararası layda və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində yığılan yüklərin relaksasiyasının, yəni, fazalararası sərhəddə baş verən Maksvell-Vaqner polyarizasiyasının nəticəsidir. Hər iki həcm nisbətində alınmış kompozitlərin spektrlərində yuxarıtemperaturlu maksimumların qamma şüalanmanın udulma dozəsindən asılılığına baxsaq görürük ki, 100 kQr doza almış kompozitdə matrisaya məxsus maksimum, ilkin nümunənin maksimumuna nəzərən əvvəlcə yüksək temperaturlara tərəf sürüşdüyü halda, doza 300kQr qədər qalxdıqda yenidən nisbətən aşağı temperaturlara tərəf yerini dəyişir. Bunun səbəbi, hesab edirik ki, 100kQr dozada polimer matrisanın makromolekulları arasında tikilmə proseslərinin artmasıdır. Hesab edirik ki, tikilməyə məruz qalmış makromolekulların mütəhərriklik əldə etməsi üçün daha çox enerjiyə ehtiyacı olur və nəticə olaraq biz maksimumun daha yuxarı temperaturlara tərəf sürüşdüyünü müşahidə edirik. Doza gücü 300kQr-ə qədər qalxdıqda güman ki, destruksiya proseslərinin artması makromolekulların sərbəstlik dərəcəsini artırır və maksimum da əks tərəfə, yəni aşağı temperaturlara tərəf yerini dəyişmiş olur.

Maksimumlara məxsus cərəyanın qiymətinin müqayisəli analizi də bunun belə olduğunu söyləməyə əsas verir. Müqayisəni ~463K ətrafındakı maksimuma (şəkil 1, a) məxsus parametrlərə görə aparsaq, doza artdıqca maksimumun yuxarı temperaturlara tərəf sürüşməsi ilə yanaşı, intensivliyin də artdığını müşahidə edirik ki, bu da doza artdıqca polimer matrisa ilə Si nanohissəcikləri arasında qarşılıqlı təsirin artdığından və fazalararası sərhəddə daha çox yük yığıldığından xəbər verir. Bundan başqa görürük ki, nanohissəciyin miqdarının 10%-ə qədər artması (şəkil 1, b) fazalararası effektiv səthin artması səbəbindən yığılan yükün də artması ilə nəti-

cələnib. Nanohissəciyin miqdarının 1% olduğu kompozitlərdə (şəkil 1, a) polimerin kristallik və amorf fazaları arasındakı fazalararası layda yığılan yüklərin miqdarı çox olduğu halda (423-453K intervalı) nanohissəciyin miqdarının 10% olduğu kompozitlərdə (şəkil 1, b) polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində yığılan yüklərin (433-458K intervalı) relaksasiyasının, yəni yüksəltmə qabiliyyətinin üstünlük təşkil etdiyini görürük. Spektrlərin bu hissəsində uyğun maksimumların yuxarı temperaturlara tərəf sürüşməsi həm də yük tutma mərkəzlərinə məxsus aktivləşmə enerjisinin artması, yəni, materialın qadağan olunmuş zonasında daha yüksək enerjili səviyyələrin konsentrasiyasının doza gücündən və doldurucunun miqdarından asılı olaraq artması kimi qiymətləndirilə bilər.

Doldurucunun ölçülərinin və ya effektiv səthinin yük halına təsiri P(VDF-TeFe)/10%nano-Si ilə P(VDF-TeFe)/10%mikro-Si kompozitlərinin TSD cərəyanları spektrinin müqayisəli analizi zamanı daha aydın görünür (şəkil 2). Göründüyü kimi, nanohissəciklərlə alınmış nümunənin TSD cərəyanı mikrohissəciklərlə alınmış kompozitin cərəyanından bir tərtib böyükdür. İki maksimumun, yəni kristallik və amorf fazalararası layda yığılan yüklərlə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddinə yığılan yüklərin cəmindən ibarət olan yuxarıtemperaturlu geniş maksimumdan birincisi mikrohissəciklər halında böyük olduğu halda ikincisi nanohissəcik halında daha yüksək olur. Bunun səbəbi, hesab edirik ki, mikroölçülü halda hissəciklərin konsentrasiyasının və uyğun olaraq polimer-doldurucu effektiv səthinin kiçik olması, polimer matrisanın kristallik və amorf fazaları arasındakı sərhəddin effektiv səthinin isə yüksək olmasıdır ki, bu da birinci maksimumun nisbətən daha yüksək olması ilə nəticələnir.

Nanohissəciklə alınmış kompozit halında isə, hissəciklərin konsentrasiyasının və uyğun olaraq polimer-doldurucu fazalararası effektiv səthin böyük olması həm ümumi cərəyanın (10^{-7} A), həm də ikinci maksimumun birinciyə nisbətən yüksək olması ilə nəticələnir. Bu kompozitlərin yük halında müşahidə olunan bu münasibətlər həm də onların elektrofiziki xassələrinə dəki dəyişiklikləri müəyyənləşdirir.



Şəkil 2. P(VDF-TeFe)/10%nano-Si (1) və P(VDF-TeFe)/10%mikro-Si (2) kompozitlərinin TSD cərəyanları spektri.

NƏTİCƏ

Nano- və mikro ölçülü Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin yük halı parametrlərində müşahidə olunan fərqlərin səbəbi nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərdə nanohissəciklər konsentrasiyasının

və uyğun olaraq polimer- doldurucu effektiv səthinin daha yüksək olması, qamma şüalanmanın təsirindən sonra polimer matrisada və fazalararası sərhəddə baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin təsirindən relaksorların mütəhərrikiyinin dəyişməsidir.

-
- | | |
|---|--|
| <p>[1] <i>В.А. Соцков.</i> ФТП, 2005, том 39, вып. 2, с. 269-275.</p> <p>[2] <i>В.Н. Пак, О.Ю. Соломатина.</i> Письмо в ЖТФ, 2004, том 30, вып.10, с.26-30.</p> <p>[3] <i>С.Е. Ганго, С.Г. Романов, В.Г. Соловьев, С.Д. Ханин.</i> Нанотехника, 2005, №2, с. 22-25.</p> <p>[4] <i>М.Б. Мурадов, Г.М. Эйвазова.</i> Электронная обработка материалов 2007, №6, стр.119-123.</p> <p>[5] <i>М.А. Курбанов, И.С. Султанахмедова, Э.А. Керимов.</i> ФТТ., 2009, том 51, вып.6, с.1154 - 1160.</p> <p>[6] <i>А.М. Магеррамов, М.А. Нуриев, Ф.И. Ахмедов, Д.Ф. Рустамова, Х.А. Садыгов.</i> Физика и химия обработки материалов, 2013. №1, с.57-60.</p> <p>[7] <i>А.М. Магеррамов.</i> Структурное и радиационное модифицирование электретных и пьезо-</p> | <p>электрических свойств полимерных композитов. Баку: Изд. "ЭЛМ", 2001, 327с.</p> <p>[8] <i>Г.А. Луцкейкин.</i> Полимерные электреты. Москва, Изд-во Химия.,1984г,184 с.</p> <p>[9] <i>Г. Сеслера.</i> Электреты: Пер. с англ., Г.Сеслера, Под ред. Г.Сеслера., М.: Мир,1983, 487с.</p> <p>[10] <i>И.А. Малышкина, Г.В. Маркин, В.В. Кочервинский.</i> Физика твердого тела., 2006, т.48, вып.6, с.1127-1129.;</p> <p>[11] <i>Т.А. Ревенюк.</i> Формирование и релаксация поляризации в диэлектрических плёнках на основе легированного полистирола., Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико- математических наук., Одесса, 2015,227с.</p> |
|---|--|

Р.Н. Мехдиева, И.М. Нуруев, М.А. Нуриев

ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПОЗИТОВ П(ВДФ-ТеФЕ)/Si МОДИФИЦИРОВАННОЙ γ- ОБЛУЧЕНИЕМ

В представленной работе было исследовано зарядовое состояние композитов П(ВДФ-ТеФЕ)/Si на основе полярного сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТеФЕ) и кремниевым (Si) наполнителем с размером частиц 50нм и 50мкм, изучено влияние содержания наполнителя и ионизирующей радиации на эти свойства. Показано, что наблюдаемые разницы в параметрах зарядового состояния композитов П(ВДФ-ТеФЕ)/Si с нано- и микро частицами является повышенная концентрация и эффективная поверхность в композитах полученных с наночастицами и происходящие после гамма облучения процессы сшивки и деградации в полимерной матрице и межфазной границе который, приводит к изменению подвижности релаксоров.

NEFT NÜMUNƏLƏRİNİN OPTİK XASSƏLƏRİNİN ARAŞDIRILMASI VƏ
MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

CAVİD CƏLİLLİ

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

AZ-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131

e-mail: Jalilli93@bk.ru

Naftalan neftinin 3 nümunəsinin optik xassələri Spektroskopik Ellipsometriya cihazı vasitəsi ilə araştırılıb. Nümunələrin dielektrik funksiyaları 0.73 ~ 6.3 eV foton enerji aralığında ölçülüb və ossilyator funksiyaları vasitəsi ilə modelləşdirilmə aparılıb.

Açar sözlər: neft, neftin indentifikasiyası, spektroskopik ellipsometriya

1. GİRİŞ

Neftin insan həyatında rolu danılmazdır. Neftin təsnifatı və identifikasiyası bu sahədə əsas elmi məqsəd və istiqamətlərdəndi. Bunun üçündə ən əlverişli üsullardan biri optik vasitələrdən istifadədir. Neftlərin ünvanlı identifikasiyası üçün onların dielektrik funksiyasını ətraflı şəkildə araştırmaq lazımdır [1].

Məlumdur ki, neftin identifikasiyası və neft tərkibli qurunt materiallarının analizi, verilənlərin emalı üçün kifayət qədər uzun zaman tələb edən bahalı analitik işlərlə ixtisaslaşmış laboratoriyalarda həyata keçirilir.

Burada qaz xromatoqrafiyası, xromatoqrafiya-kütlə spektrometriyası, yüksək effektivli maye xromatoqrafiyası, infraqırmızı spektroskopiya, nazik təbəqəli xromatoqrafiya, ultrabənövşəyi və flüoresent spektroskopiya, izotop kütlə spektrometriyası və termoqravimetriya üsullarından istifadə edilir.

Son onillikdə neft və neft məhsullarının təhlili üçün innovativ texnologiyaların instrumental bazasında optik spektroskopiya üsullarına meyl güclənmişdir.

Bu metodlarla aparılan birbaşa ölçmələr sürətli, sadə və dağıdıcı olmamaqla yanaşı nümunənin minimal hazırlanmasını tələb edir, eləcə də bu tədqiqatlar həm laboratoriya analizləri, həm də çöl tədqiqatları üçün istifadə edilə bilər.

Hazırda “Naftalan” yataqlarından neft karbohidrogenlərinin elektron həyəcanlaşmasını əhatə edən görünən spektral diapazonda xam neftin dielektrik izləri alınmışdır.

2. TƏCRÜBƏ VƏ NƏTİCƏ

Araştırma üçün Naftalan neftinin nümunəsindən istifadə olunmuşdur. Bu nümunənin Spektroskopik Ellipsometriya vasitəsi ilə ψ və Δ ellipsometrik bucaqları ölçülmüşdür.

Alınan nəticələr Complete EASE proqramının mühitində, ellipsometrik nəticələr nümunəyə aid model quraraq modelləşdirilmişdir. Modelləşdirmək üçün dispersiyanı təsvir edən Qauss optik ossilyatordan istifadə olunaraq dielektrik funksiya ekstrasiya olunmuşdur. Bu ossilyator novu ε_2 -də qauss xətti formasını ε_1 üçün isə Kramers-Kronig xətti formasını yaradır.

$$\varepsilon_{qauss} = A_n \left[\Gamma \left(\frac{E - En_n}{\sigma_n} \right) + \Gamma \left(\frac{E + En_n}{\sigma_n} \right) \right] + \left(i * \left(\exp \left[- \left(\frac{E - En_n}{\sigma_n} \right)^2 \right] + \exp \left[- \left(\frac{E + En_n}{\sigma_n} \right)^2 \right] \right) \right)$$

$\sigma_n = \frac{Br_n}{2\sqrt{\ln(2)}}$ Fit parametrlər En_n (eV) və Br_n (eV)

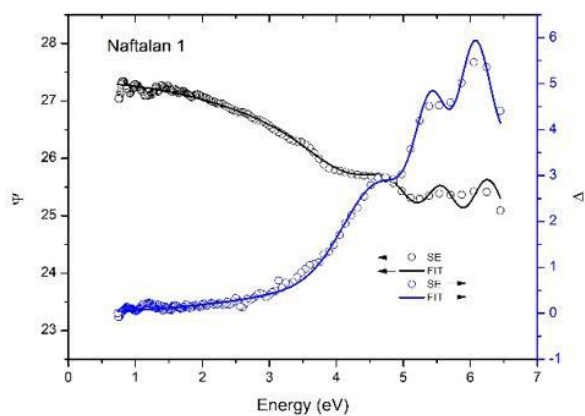
Burada A – amplitudadır En mərkəzi enerji Br isə genişlənmə adlanır. Amplituda ε_2 -ə bərabər olanda En maximum qiymət alır və aşağıdakı düsturla təyin olunur

$$\sigma_n = Br_n / 2\sqrt{\ln(2)}$$

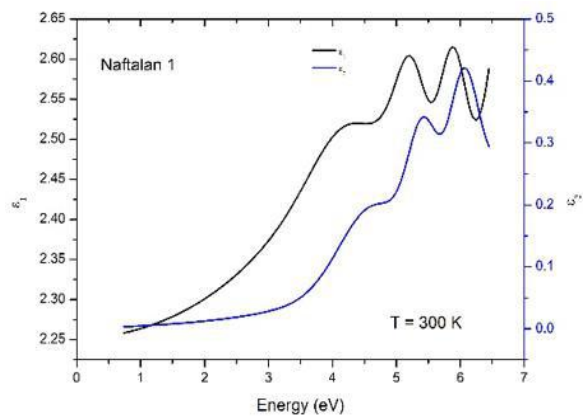
Alınmış modelin nə qədər təcrübəyə nə qədər yaxın uzlaşmasını qiymətləndirmək üçün orta kvadratik səhvədən istifadə olunur (MSE). Ellipsometriyada uzlaşma o vaxt yaxşı sayılır ki, MSE 20-dən aşağı olsun.

Qurulmuş modelin MSE-si 10 - a bərabərdir, deməli, model düzgün qurulub. Şəkil 1-də bu qrafiklərdə təsviri olaraq çox yaxşı müşahidə olunur.

Şəkil 2-də ekstrasiya olunmuş dielektrik funksiyanın həqiqi və xəyali hissələri təqdim olunub. Şəkil-dəki diaqramda 2.xəyali hissəyə aid olan bir sıra xüsusiyyətləri ayırd etmək olar, buradan aydın olur ki, $E_1=1.475$ eV, $E_2=1.722$ eV və $E_3=2.846$ eV optik keçidlərə uyğundur. Daha ətraflı araştırma üçün kritik nöqtələri təhlil etmək lazımdır.



Şəkil 1. Naftalan 1 neft nümunənin ψ və Δ ellipsometrik bucaqları. Dəyirəvi simvolnan təcrübə nəticələri, xətt isə qurulmuş modelə aiddir.



Şəkil 2. Naftalan 1 neft nümunənin dielektrik funksiyasının həqiqi və xəyalı hissələr

TƏŞƏKKÜRLƏR

Bizə yaratdığı geniş elmi imkanlara görə akademik Nazim Məmmədova təşəkkürümü bildirirəm.

-
- [1].X.N.Əhmədova, E.H.Alizade, C.N.Cəlilli,
N.T.Məmmədov 2018 *AJP Fizika* 2 29-33

РАЗМЫТИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ВТСП МАТЕРИАЛЕ

В.М. АЛИЕВ, Г.И. ИСАКОВ, В.И. ЭМИНОВА, С.З. ДАМИРОВА

Институт Физики НАН Азербайджана,

AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 131

v_aliev@bk.ru, gudrat.isakov@gmail.com

Исследовано влияние замещения Y на Cd на механизм образования избыточной проводимости в поликристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. С замещением Y на Cd удельное сопротивление ρ образца $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ заметно возрастает, а значение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) уменьшается.

Показано, что сверхпроводящих фазовых переходов (ФП) в них имеет размытый характер. Определены параметры размытия ФП: T_0 , a , $L_0(T)$ и dL_0/dT . Установлено, что в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ВТСП материала частичное замещение Y на атомы Cd значительно уменьшает область ФП и увеличивает dL_0/dT .

Ключевые слова: сверхпроводимость, фазовый переход, $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, скорость перехода

PACS: 74.25.Fy, 74.20.Mn, 74.72.+h, 74.25.+q, 74.25.Jb

ВВЕДЕНИЕ

Хотя с момента открытия высокотемпературных сверхпроводящих материалов прошло более тридцати лет, их синтез представляет собой не решенную до конца задачу. Основными недостатками традиционных методов получения ВТСП материалов являются низкая скорость, неполное завершение твердофазной реакции, а также сложность направленного формирования реальной структуры конечного материала, определяющей его структурно-чувствительные свойства.

Исследование фазовых переходов (ФП) является одним из актуальных и изученных направлений физики твердого тела. Это обусловлено тесной связью ФП со многими разделами физики твердого тела. Одним из актуальных вопросов является выявление классификации исследуемого ФП, в какой мере он размыт и как можно оказать влияние на степень размытия. Для этого необходимо определение параметров ФП, позволяющее судить о степени его размытия. Анализ температурных зависимостей электрических свойств ВТСП вблизи и в области ФП показывает, что ФП в них носят размытый характер и это вытекает из особенностей сверхпроводников второго рода. Но исследование вопросов размытия вблизи и в области ФП выявляет механизмы, приводящие к размытию, с помощью которого можно судить о качестве исследуемого объекта. Особенно это относится к новым видоизмененным материалам ВТСП. Первые исследования размытия ФП в ВТСП выполнены для висмутовых керамик и поликристаллического образца [1,2]. Результаты интерпретированы в рамках теории размытых ФП [3], поэтому данная работа посвящена определению параметров размытия ФП в $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ВТСП материале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Синтез $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в два этапа [4,5]. На первом этапе исходные компоненты

в стехиометрическом соотношении перемешивались и отжигались в воздушной среде при температуре 1120K в течение 25 ч. На втором этапе полученные составы отжигались в среде кислорода ($P = 1,2-1,5$ атм) при температуре 1190K в течение 25 ч и медленно охлаждались до комнатной температуры.

Образцы размерами $8 \times 4 \times 3$ мм вырезали из прессованных таблеток (диаметр 12 мм, толщина 3 мм) синтезированных поликристаллов. Электрическое сопротивление измерялось по стандартной четырехзондовой схеме. Токовые контакты создавались путем нанесения серебряной пасты с последующим подсоединением серебряных проводов диаметром 0,05 мм к торцам поликристалла, чтобы обеспечить равномерное растекание тока по образцу. Также создавались и потенциальные контакты, которые располагались на поверхности образца в его средней части. Затем проводился трехчасовой отжиг при температуре 200°C в атмосфере кислорода. Такая процедура позволяла получить переходное сопротивление контактов менее 1 Ом и проводить резистивные измерения при транспортных токах до 10 мА в ab -плоскости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T) = \rho_{ab}(T)$ синтезированных поликристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1) и $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (2) показаны на рис. 1. Зависимости $\rho(T)$ образца $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (рис.1) имеют форму, характерную для оптимально допированных ВТСП. Линейный ход температурной зависимости удельного сопротивлений образцов Y1 и Y2 в нормальной фазе хорошо экстраполируется выражением $\rho_v(@) = (\rho_0 + \kappa T + BT^2)$ (здесь B и κ - некоторые постоянные).

Как видно из рис. 1, критические температуры образцов Y1 и Y2 составляет соответственно $T_{c1} = 90,1K$ и $T_{c2} = 88K$. При этом удельное сопротивление $\rho(T)$ образца Y2 в нормальной фазе при 300 K по

сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ увеличивается почти в 2 раза.

Критической температуры образцов Y1 и Y2 составляет соответственно $T_{c1} = 92,58\text{K}$ и $T_{c2} = 91,4\text{K}$.

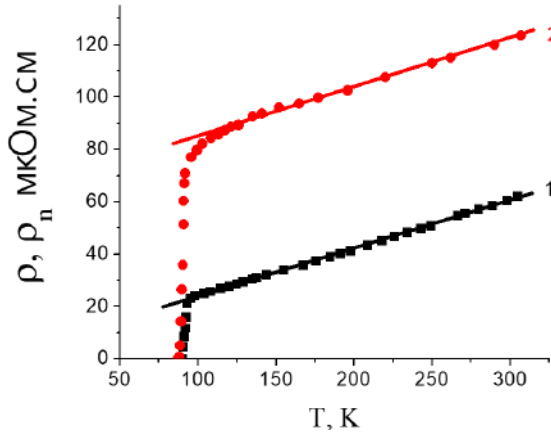


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов: 1- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 2- $\text{Y}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. 1 представляет $\rho_n(T)$, экстраполированное в области низких температур.

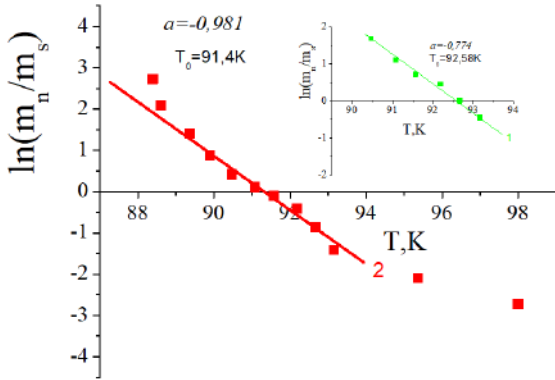


Рис. 2. Температурные зависимости $\ln(m_n/m_s)$ для образцов: 1- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 2- $\text{Y}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

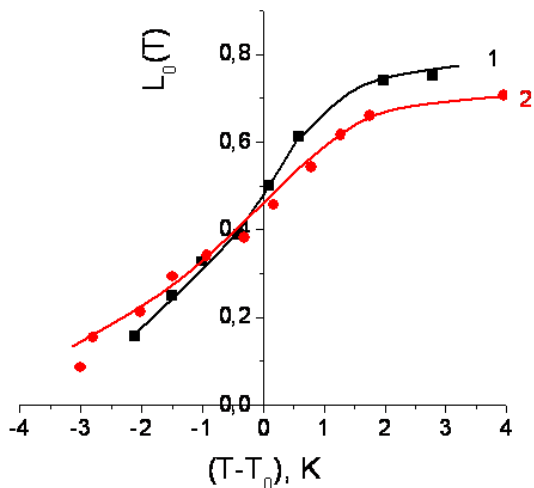


Рис. 3. Температурные зависимости функции включения $L(T)$ для образцов: 1- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 2- $\text{Y}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

В работах [6-9] исследованы вопросы размытия ФП в ВТСП. Показано, что определение параметров ФП способствуют выявлению закона перехода нормальной фазы в СП фазу, степень и

область его размытия, влияние на него магнитного поля и различного рода дефектов в керамических образцах. Это становится возможным, если по экспериментальным данным определить точную температуру ФП- T_0 , температурную постоянную ФП- a , функцию распределения фаз- $L_0(T)$ и температурную скорость ФП- dL_0/dT . Методика определения этих параметров основана на теоретической модели РФП [3] и подробно описана и апробирована в работах [1, 2, 6-9].

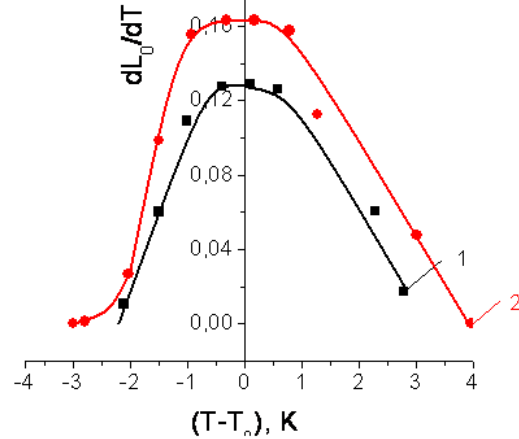


Рис. 4 Температурные зависимости производной функции включения dL/dT для образцов: 1- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 2- $\text{Y}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Теория размытых фазовых переходов (РФП) в конденсированных системах основана на введении функции включения $L(T)$. Предполагается что, если термодинамические потенциалы α и β - фаз обозначить через Φ_α и Φ_β , то общий термодинамический потенциал в области сосуществования фаз $\Phi(T)$ может быть представлен в виде:

$$\Phi(T) = \Phi_\alpha(T) - \Delta\Phi(T) \cdot L(T) \quad (1),$$

где его изменение $\Delta\Phi(T) = \Phi_\alpha(T) - \Phi_\beta(T)$. Когда ФП происходит в интервале $\Delta T = T_2 - T_1$ ($T_2 > T_1$), функция включения L должна удовлетворять условиям

$$L_0(T) = \begin{cases} 0 & T < T_1 \\ 0 < L < 1 & T_1 < T < T_2 \\ 1 & T > T_2 \end{cases} \quad (2)$$

Согласно теории РФП, для $L(T)$ в нулевом приближении получено

$$L_0(T) = \frac{1}{1 + \exp[a_0(T - T_0)]} \quad (3)$$

Учитывая, что $L_0(T)$ характеризует относительную долю фаз в области их сосуществования, ее можно представить в простом виде

$$L_0(T) = \frac{m_\beta(T)}{m_\alpha(T) + m_\beta(T)} = \left[1 + \frac{m_\alpha(T)}{m_\beta(T)} \right]^{-1} \quad (4)$$

где m_α и m_β -массы α и β -фаз. Из совместного решения (3) и (4) получено, что

$$a = (T_0 - T) - 1 \cdot \ln m_\alpha / m_\beta \quad (5)$$

Поскольку, a постоянная величина, то множитель $\ln(m_\alpha/m_\beta)$ в (5) должен быть линейной функцией температуры. Поэтому из температурной зависимости $\ln(m_\alpha/m_\beta)$ определяется температура ФП T_0 . Наиболее информативным является производное $L_0(T)$ по температуре, выражающее температурную скорость фазовых превращений каждой фазы:

$$\frac{\partial L}{\partial T} = -\frac{a}{2} \cdot \frac{1}{1 + ch[a_0(T - T_0)]} \quad (6)$$

Для количественной характеристики размытия ФП можно использовать полуширину кривой dL_0/dT , т.е. интервал температуры

$$2\Delta T^* = -3,52/a. \quad (7)$$

В случае сверхпроводников если за одну фазу принять нормальную фазу (н.ф.), а за другую сверхпроводящую (с.п.ф.), то предложенный метод можно применить и для ВТСП. Тогда соответствующие массы примут значение m_n и m_s и их следует определять по изменениям физических характеристик в области СП ФП. В данном случае они определены из данных $\rho(T)$. Из температурной зависимости $\ln(m_n/m_s)$ найдена температура ФП- T_0 (точка пересечения прямых с осью абсцисс), а из наклона $\Delta \ln(m_n/m_s)/\Delta T$ (тангенс угла) температурная постоянная, a (рис.2). Эти параметры позволили по фор-

муле (3) вычислить температурную зависимость $L_0(T)$ (рис.3), а по (6) dL_0/dT (рис.4). Результаты вычислений показал, что при частичном замещении иттрий на кадмий в составе Y-Ba-Cu-O указанные параметры ФП изменяются, т.е. для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ СП материала $T_0=92,58K$, $a=-0,774$, $L_0(T) = 0,5$ и $dL_0/dT = 0,128$, а для $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ составлял $T_0=91,4K$, $a=-0,981$, $L_0(T) = 0,44$, $dL_0/dT = 0,162$. Отметим, что с замещением Y на Cd, степень размытия (ΔT^*) рассчитанных по уравнение (7) уменьшается и для Y1 и Y2 составляет соответственно 2,27K и 1,79K. При этом скорость фазовых превращений (dL_0/dT) образца Y2 по сравнению Y1 увеличивает в 1,26 раза.

Таким образом, можно заключить, что при частичном замещении атомов Y на атомы Cd качество иттриевых керамик улучшается. Можно полагать, что при этом уменьшается концентрация дефектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования и анализы показали, что замещение Y на Cd приводит к незначительному уменьшению критических температур образца $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ по сравнению с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (соответственно $T_{c1} = 90,1K$ и $T_{c2}=88K$). При этом удельное сопротивление $\rho(T)$ образца Y2 в нормальной фазе при 300 K по сравнению с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ увеличивается почти в 2 раза.

Показано, что сверхпроводящих фазовых переходов (ФП) в них имеет размытый характер. Определены параметры размытия ФП: T_0 , a , $L_0(T)$ и dL_0/dT . Установлено, что степень размытия (ΔT^*) образца $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ при замещении Y на Cd в системе Y-Ba-Cu-O уменьшается в 1,3 раза.

- [1]. С.А. Алиев, С.С.Рагимов, В.М.Алиев. Азерб. МЕНА Хябярляри, физика. техн. вярй. Елм.сер., 2001, №2,5, сящ.67-71.
- [2]. S.A. Aliev, S.S. Ragimov, V.M. Aliev. Fizika, 2003, №3-4, s.30-34.
- [3]. Б.Н. Ролов. «Размытые фазовые переходы», Рига, (1972), 311 с.
- [4]. S.A. Aliev, S.S. Ragimov, V.M. Aliev. Fizika, 2004, с.10, №4, s. 42-43.
- [5]. В. М. Алиев, Р. И. Селим-заде, Дж. А. Рагимов и др. Физика низких температур, 2020, т. 46, № 9, с. 1068–1077.
- [6]. S.A. Aliyev. Fizika, 2002, vol. VIII, 4, 32-36
- [7]. В.М. Алиев. Azərb. MEA ser., 2010, с.30, №2, 59-63.
- [8]. В.М. Алиев. Azərb. MEA, 2011, Сер., с.31, №2, сящ. 113-117.
- [9]. С.А. Алиев «Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках», Баку: Элм, 2007, 286 с.

V.M.Əliyev, Q.İ.İsakov, V.I.Eminova, S.Z. Dəmirova

$Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ YUXARI TEMPERATURLU İFRATKEÇİRİCİ MATERIALDA YAYILMIŞ FAZA KEÇİDLƏRİ

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ifratkeçirici polikristalda Y elementinin Cd elementi ilə əvəz olunması zamanı əlavə keçiriciliyin əmələ gəlməsi mexanizmini tədqiq edilmişdir.

Y elementinin Cd elementi ilə əvəz olunması $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ifratkeçirici materialın xüsusi müqavimətinin nəzərə çarpacaq dərəcədə artmasına səbəb olur. Eyni zamanda materialın ifratkeçiriciliyə keçid temperaturunun (T_c) qiymətinin azalmasına səbəb olur.

Göstərilmişdir ki, onun faza keçidi (FK) yayılmış xüsusiyyətə malikdir. Bu səbəbdən $Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ifratkeçirici materialın yayılmış faza keçidinin (FK) parametrləri tədqiq edilmişdir: T_0 , a , $L_0(T)$ və dL_0/dT . Müəyyən edilmişdir ki, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ifratkeçirici polikristalda Y elementinin Cd elementi ilə əvəz olunması

$Y_{0,7}Cd_{0,3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ifratkeçirici materialın FK sahəsini azaldaraq onun keçidin sürətini (dL_0/dT) artırır.

**As – Ge – Se və As – Ge – Te HALKOGENİD ŞÜŞƏYƏBƏNZƏR MADDƏLƏRİNİN
LOKAL QURULUŞU****A. İSAYEV, H.İ. MƏMMƏDOVA, S.İ. MEHDİYEV, R.İ. ƏLƏKBƏROV,
N.N. EMİNOVA***Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu
AZ-1143, Azərbaycan, Bakı, H. Cavid pr.131*

As – Ge – Se və As – Ge – Te sistemlərinin vakuumda termik buxarlanma üsulu ilə alınmış $1\div 3$ mkm qalınlıqlı amorf təbəqələrinin lokal quruluş parametrləri olan sıxlıq flüktuasiyasının kvaziperiodu, korrelyasiya məsafəsi və maddələrdə mövcud olan nanoboşluqların diametrinin kimyəvi tərkibin növündən asılılığı rentgen şüalarının difraksiyası metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Alınan nəticələr halkogenid şüşələr üçün xarakteristik olan boşluq-klaster modeli çərçivəsində amorf matrisanı əmələ gətirən kimyəvi rabitə növlərinin nisbi miqdarı və rabitə enerjilərinin ədədi qiymətlərinin nəzərə alınması ilə izah olunmuşdur.

Açar sözlər: lokal quruluş, kvaziperiod, difraksiya mənzərəsi, topoloji nizamlılıq.

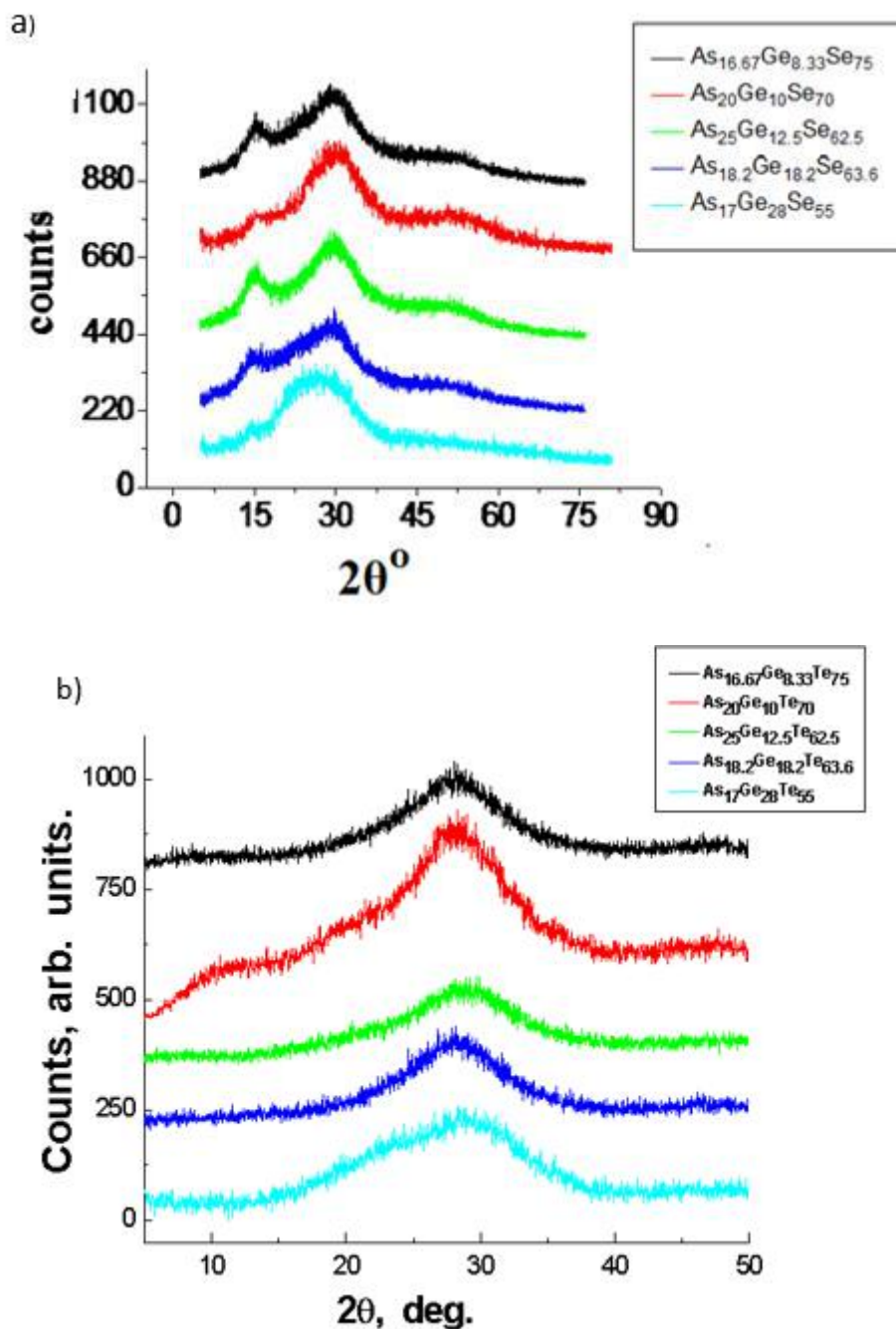
PACS: 81.05.Gc

Halkogenid şüşəvari yarımkeçiricilərin (HŞY) tətbiq oblastlarının geniş spektrə malik olmasına imkan yaradan unikal və funksional xüsusiyyətləri son dövrdə tədqiqatçıların nəzər diqqətini daha çox cəlb etmiş və bu istiqamətdə tədqiqatların sürətlə artmasına səbəb olmuşdur. Sındırma əmsalının və şəffaflığının infraqırmızı oblastda yüksək olması, elektrik sahəsinin təsiri ilə aşırılma və yaddaş effektlərinin müşahidə olunması həmin maddələrin fiber optik cihazlar və yaddaş elementləri üçün perspektivliyini təmin edir [1,2]. HŞY maddələrin digər cəlbədicisi xüsusiyyətləri tətbiq prosesində istifadə olunan texnologi proseslərin sadəliyi, geniş şüşələşmə oblastının mövcudluğu, aşqarlanmanın, kimyəvi tərkibin variasiyasının qeyri-məhdud mümkünlüyü, quruluşun idarə olunmasına və optimal parametrlərə malik materiallar alınmasına imkan yaradır [3, 4]. Qeyri-kristal materialların tətbiqi üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edən makroskopik xassələr onların mikroquruluş xüsusiyyətlərindən, yaxın və orta nizam parametrləri olan koordiasiya ədədindən, kimyəvi rabitənin növündən və uzunluğundan, heteropolyar və homeopolyar rabitələrin nisbi miqdarından, korrelyasiya uzunluğundan və s. asılıdır. Qeyd olunan parametrlərin qiyməti maddənin tərkibinə daxil olan kimyəvi elementlərin fərdi xüsusiyyətlərindən və tərkibdəki miqdarından asılıdır. Onların dəyişdirilməsi mikroquruluş parametrlərinin qiymətlərinə və makroxassələrə təsir etməlidir. Ona görə də, müxtəlif üsullarla mikroquruluş parametrlərinin idarə olunmasına nail olmaqla makroxassələrin məqsədyönlü şəkildə dəyişdirilməsinə həsr olunan tədqiqatlar aktualıq kəsb edir. Qeyd olunan xassələr bu maddələrdə baş verən elektron proseslərinin mexaniziminin aydınlaşdırılması və onların səmərəli tətbiq oblastlarının müəyyənəşdirilməsi üçün əhəmiyyətlidir. Təqdim olunan iş As–Ge–Se və As–Ge–Te sistemlərinin mikroquruluş parametrlərinin kimyəvi tərkibdən asılılığının öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Şəkildə müxtəlif tərkibli As–Ge–Se və As–Ge–Te sistemlərinin vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan amorf təbəqələrində rentgen şüalarının difraksiyasını göstərən əyrilər təsvir olunmuşdur. Difraksiya mənzərəsində müşahidə olunan geniş maksimumlar

tədqiq olunan nümunələrin amorfliyini sübut edir. Şəkil 1a və şəkil 1b-də təsvir olunan qrafiklərin fərqli xüsusiyyətləri nəzərə çarpır. As–Ge–Se sistemlərində rentgen şüalarının difraksiya səpilməsi intensivliyinin paylanması təsvir edən qrafiklərdə əksər şüşəvari maddələrə xas olan temperatur və təzyiqdən anomal asılılığı ilə digər difraksiya piklərindən fərqlənən birinci kəskin difraksiya piki (BKDP) müşahidə olunur, As–Ge–Te sistemində isə BKDP yalnız $As_{20}Ge_{10}Te_{70}$ kimyəvi tərkibli təbəqələrdə müşahidə olunur. Qeyri-kristal maddələrin lokal quruluşu haqqındakı müasir təsəvvürlərə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, tədqiq olunan obyektlərin difraksiya mənzərəsində müşahidə olunan fərqlilik onların lokal quruluş xüsusiyyətlərinin fərqliliyi ilə əlaqədardır. Başqa sözlə As–Ge–Se sisteminin tədqiq olunan kimyəvi tərkiblərinin hamısında BKDP-nin müşahidə olunması onlarda orta nizam oblastının formalaşdığını göstərir. As–Ge–Te sistemində yalnız orta koordiasiya ədədinin 2,4 qiymətinə uyğun gələn $As_{20}Ge_{10}Te_{70}$ kimi kimyəvi tərkibli təbəqədə BKDP-nin müşahidə olunması yalnız həmin tərkibdə orta nizam oblastının əmələ gəldiyini göstərir. Beləliklə, bu təcrübi fakt As–Ge–Te sisteminin quruluşunun nizamsızlıq dərəcəsinin daha yüksək olmasına dəlilətdir. Yalnız $As_{20}Ge_{10}Te_{70}$ tərkibində BKDP-nin müşahidə olunması topoloji nizamlılığın ($Z=2,4$) yaranması ilə izah oluna bilər. Difraksiya mənzərələrində müşahidə olunan fərqliliyin səbəbini izah etmək üçün hər iki sistemin amorf matrisasını əmələ gətirən kimyəvi rabitələrin enerjisini təsvir edən cədvələ müraciət etmək lazımdır.

1-ci cədvəldə təsvir olunmuş müxtəlif növ kimyəvi rabitələrin rabitə enerjisinin müqayisəsindən görünür ki, tellur atomlarının iştirak etdiyi kimyəvi rabitələrin enerjisi selen atomları ilə formalaşan rabitələrə nisbətən (cədvəl 2a və 2b-dən görünür ki, həmin rabitələr amorf matrisanın formalaşmasında həlledici rol oynayırlar) çox kiçikdir. Ona görə də, As – Ge – Te sisteminin amorf matrisasına daxil olan həmin rabitələr asanlıqla qırılmaya məruz qalırlar. Beləliklə, qeyd olunan sistemdə qırılmış rabitələr hesabına yaranan defektlər və amorf matrisanın nizamsızlıq dərəcəsi yüksək olur.



Şəkil 1 . Vakkumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan As – Ge – Se (a) və As – Ge – Te (b) təbəqələrindən rentgen şüalarının difraksiyasında intensivliyin paylanma mənzərəsi.

Cədvəl 1.

Tədqiq olunan materialların amorf matrisasını əmələ gətirən kimyəvi rabitələrin enerjisi (E) və heteropoloyar rabitələrin kovalentlik dərəcəsi (DC)

Kimyəvi tərkib	$E \pm 1,4$ kC/mol	DC $\pm 0,4$, %
As-As	146,0	
As-Ge	174,4	99,3
As-Se	162,6	96,6
Ge-Ge	188,0	
Ge-Se	180,7	93,0
Se-Se	172,0	
Te-Te	126	
As-Te	135,8	99,84
Ge-Te	154,15	99,80

Cədvəl 2a.

As – Ge – Se sisteminin amorf matrisasını əmələ gətirən kimyəvi rabitələrin nisbi miqdarları və kohersiv enerjilərinin hesablanmış qiymətləri.

Tərkib	Ge-Se	As-Se	Se-Se	Ge-As	As-As	CE	E_m
As ₈ Ge ₆ Se ₈₆	0,212	0,218	0,564			41,86	1,89
As _{16,67} Ge _{8,33} Se ₇₅	0,285	0,430	0,286			41,96	2,01
As ₂₀ Ge ₁₀ Se ₇₀	0,661	0,250	0,125			45,36	2,1
As ₂₅ Ge _{12,5} Se _{62,5}	0,396	0,6				41,9	2,25
As _{18,2} Ge _{18,2} Se _{63,6}	0,566	0,428			0,001	42,84	2,35
As ₁₇ Ge ₂₈ Se ₅₅	0,799			0,015	0,18	43,58	2,28

Cədvəl 2b.

As – Ge – Te sisteminin amorf matrisasını əmələ gətirən kimyəvi rabitələrin nisbi miqdarları və kohersiv enerjilərinin hesablanmış qiymətləri.

Tərkib	Ge-Te	As-Te	Te-Te	Ge-As	As-As	CE	E_m	E_g, eV (hesablanmış)
As _{16,67} Ge _{8,33} Te ₇₅	0,288	0,430	0,285			33,04	37,04	0,96
As ₂₀ Ge ₁₀ Te ₇₀	0,336	0,500	0,165			36,15	39,15	0,95
As ₂₅ Ge _{12,5} Te _{62,5}	0,403	0,600				34,03	34,13	0,99
As _{18,2} Ge _{18,2} Te _{63,6}	0,571	0,425			0,001	34,72	44,04	0,97
As ₁₇ Ge ₂₈ Te ₅₅	0,806			0,015	0,18	36,20	46,62	0,98

Cədvəl 3-də tədqiq olunan sistemlərdə müşahidə olunan (As – Ge – Se sisteminin tədqiq olunan kimyəvi tərkibli təbəqələrdə, As – Ge – Te sistemində isə yalnız As₂₀Ge₁₀Te₇₀ təbəqələrində) BKDP-yə məxsus parametrlər təsvir olunmuşdur. Cədvəldə Q_1 – səpilmə vektoru BKDP-nin maksimal vəziyyətinə uyğun gəlir və $Q_1 = 4\pi \sin \theta / \lambda$, düsturu ilə təyin olunur. Burada, ΔQ_1 - isə ədədi qiymətə BKDP maksimumunun yarımənidir. Cədvəl 3-də göstərilən BKDP-yə məxsus məlumatlardan istifadə edərək lokal quruluşun parametrləri aşağıdakı düsturlarla təyin olunmuşdur.

$$d = 2\pi / Q_1 \quad (1)$$

$$L = 2\pi / \Delta Q \quad (2)$$

burada, d -parametri quruluş elementlərinin ölçülərinə və ya atom sıxlığı eyni tərtibli ölçüyə malik oblastlar arasındakı məsafəyə uyğundur və flüktuasiya sıxlığının

kvaziperiodu adlanır. L -isə flüktuasiya sıxlığının periodikliyi saxlanıldığı oblastın ölçüsü olub, korrelyasiya məsafəsi adlanır. Göstərilən parametrlərin ədədi qiymətləri cədvəl 3-də təsvir olunmuşdur. Cədvəllərdən göründüyü kimi, As – Ge – Se sistemində Ge və As atomlarının nisbi atom faizinin artması ilə ΔQ və d -nin qiymətləri artır, korrelyasiya uzunluğu (L) isə azalır. Burada sonuncu nəticə, yəni, flüktuasiya sıxlığının kvaziperiodunun (d) artması Se atomları ilə müqayisədə Ge və As-un atomar radiusunun böyük qiymətə malik olması ilə əlaqələndirilmişdir. Digər tərəfdən BKDP-nin yarıməninin (ΔQ) artması və korrelyasiya uzunluğunun (L) azalması təbiiq olunan maddədə kimyəvi tərkibin dəyişməsi nəticəsində nizamsızlıq dərəcəsinin artmasını sübut edir. As – Ge – Te sistemində d -nin qiymətinin daha böyük olması Te atomlarının iştirak etdiyi rabitələrin həndəsi ölçülərinin daha yüksək olması ilə əlaqələndirilir.

Cədvəl 3.

As – Ge – Se və As – Ge – Te amorf sistemlərinin lokal quruluş parametrləri (d , D и L kəmiyyətlərinin ədədi qiymətləri uyğun olaraq (1), (3) və (2) düsturları ilə hesablanmışdır).

Nö	Kimyəvi tərkib	$2\theta \pm 0,04$ grad.	$Q_0 \pm 0,003$ $\text{\AA}^{-1}$	$d \pm 0,01$ $\text{\AA}$	$D \pm 0,01$ $\text{\AA}$ (3)	$\Delta Q \pm 0,009$ $\text{\AA}^{-1}$	$L \pm 1$ $\text{\AA}$
1	As _{16,67} Ge _{8,33} Se ₇₅	15.27	1.084	5.80	5,06	0.257	24
2	As ₂₀ Ge ₁₀ Se ₇₀	15.05	1.092	5.75	5,03	0.242	26
3	As ₂₅ Ge _{12,5} Se _{62,5}	15.02	1.066	5.89	5,16	0.324	19
4	As _{18,2} Ge _{18,2} Se _{63,6}	14.78	1.049	5.99	5,24	0.238	26
5	As ₁₇ Ge ₂₈ Se ₅₅	14.85	1.078	5.83	5,09	0.234	27
7	As ₂₀ Ge ₁₀ Te ₇₀	12,023	0,88	7,39	6,25	0,29	21,6

Tədqiqatlar göstərir ki, amorf materiallarda sərbəst həcmələri mövcudluğu məlum təcrübə nəticələrində öz əksini tapmışdır. Odur ki, tədqiq olunan maddələrin lokal quruluş xüsusiyyətləri ilə bağlı olan parametrlərin ədədi qiymətinin təyin olunması, onlarda baş verən elektron proseslərin mexanizmlərinin araşdırılmasında və tətbiq oblastlarının müəyyənəşdirilməsində mühüm rol oynayır.

Rentgen şüalarının difraksiya səpilməsi ayrılarda müşahidə olunan BKDP-nin təbiəti Elliot [5] tərəfindən təklif olunan klaster-boşluq modeli ilə əlaqələndirilir. Bu modelə görə halkogenid şüşəvari maddənin lokal quruluşuna məxsus klasterlər bir-birindən boşluqlar (həmin boşluqlar nanometr tərtibli ölçülərə malik olduqları üçün əksər hallarda nanoboşluqlar adlanırlar) və ya aşağı atomar sıxlıqlı oblastlarla ayrılmış oblastlardan ibarətdir. Koordinasiyalı şəkildə kipləşmiş klasterlərlə boşluqlar arasındakı atom sıxlığının kəskin kontrastlığı difraksiya mənzərəsində BKDP-nin yaranmasına səbəb olur.

Bir sıra müəlliflər [6,7] BKDP-nin əmələ gəlməsini tetraedrik $\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_4$ və $\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_2$ və ya piramidal AsS_3 (AsSe_3) və As_2S_3 ($\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$) növlü quruluş elementlərinin kationları arasındakı korrelyasiya ilə əlaqələndirilmişdir. Bu zaman halkogenid şüşəvari maddədə nanoboşluqların diametri (D) ilə BKDP-nin vəziyyətini (Q_0) əlaqələndirən analitik düstur təklif olunmuşdur.

$$Q_0 = \kappa\pi/D \quad (3)$$

burada, k -nin tetraedrik quruluş elementləri arasındakı korrelyasiya halında qiyməti $k=1,5$ götürülür [8]. Həqiqətən Elliotun klaster-boşluq modelinin tətbiqi nəticəsində Q_0 -ın qiyməti (3) düsturuna əsasən hesablanaraq müxtəlif tetraedrik nizamsız quruluşlu materiallar üçün k -nin ədədi qiymətinin 1,5 olması müəyyənəşdirilmişdir. Lakin digər müəlliflər [9] BKDP-nin təbiəti haqqında Elliotun təklif etdiyi boşluq-klaster modelinə və pozitron anihilasiya müddətini təyin etməyə imkan verən spektroskopik təcrübələrə (positron annihilation lifetime spectroscopy - PALS) əsaslanaraq göstərmişdir ki, piramidal quruluş elementlərindən təşkil olunan halkogenid şüşələrdə (3) düsturunda təsvir olunan k -nin qiyməti 1,75-ə bərabərdir. Tətbiq olunan halkogenid

şüşəvari maddələrin lokal quruluşunun piramidal (As_2Se_3 , As_2Te_3) və tetraedrik (GeSe_2 , GeTe_2) quruluş elementlərindən və zəncirvari Se (Te) molekullarından təşkil olunduğuna əsaslanaraq k -nin məlum qiymətlərini (3) düsturunda nəzərə alıb nanoboşluqların diametrləri hesablanmış və nəticələr cədvəldə təsvir olunmuşdur.

3-cü cədvəldən göründüyü kimi HŞY As–Ge–Se sisteminə selenin atom faiz miqdarının azalması ilə nanoboşluqların diametri ədədi qiymətcə artır. Doğrudan da, nanoboşluqların yaranmasının atomların yoxluğu (və ya çatışmazlığı) sayəsində baş verdiyini nəzərə alsaq, nanoboşluqların diametrinin artmasını baxılan tərkiblərə məxsus orta atomar radiusun artması ilə əlaqələndirilməsi anlaşılandır. Doğrudan da atomar radiusu böyük olan germanium və arseniumun konsentrasiyasının artması maddənin ümumi atomar radiusunun artmasına səbəb olur. Tellurun atomar radiusu selenə nisbətən daha çox olduğu üçün As – Ge – Te sistemini üçün nano boşluqların diametri daha yüksək alınır. Lakin cədvəldən göründüyü kimi nanoboşluqların diametri atomun diametrinə nisbətən yüksəkdir. Bu fakt onu göstərir ki, boşluqların yaranması bir deyil ən azı iki atomun öz yerini tərk etməsi nəticəsində baş verir.

NƏTİCƏ

Rentgen şüalarının difraksiya səpilmə intensivliyinin paylanması təsvir edən qrafiklərin analizinə əsasən As–Ge–Se sisteminin daxil olan tərkiblərin hamısının, As–Ge–Te sisteminə isə yalnız $\text{As}_{20}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{70}$ (həmin tərkib topoloji nizamlılığa uyğun gəlir ($Z=2,4$)) təbəqələrinin amorf matrisasının quruluş elementlərinin paylanması orta nizam oblastının mövcudluğu müəyyən olunmuşdur. Qeyd olunan fakt Te atomlarının iştirak etdiyi kimyəvi rabitələrin az enerjili olması və asanlıqla qırılmaya məruz qalması nəticəsində As–Ge–Te sisteminin amorf matrisasının nizamsızlıq dərəcəsinin daha yüksək olduğunu sübut edir. BKDP müşahidə olunan tərkiblər üçün korrelyasiya uzunluğu, orta nizam oblastı daxilində kvaziperiod, nanoboşluqların diametri təyin olunmuş və onların kimyəvi tərkibdən asılılığı amorf matrisanı əmələ gətirən kimyəvi elementlərin fərqli xüsusiyyətləri ilə izah olunmuşdur.

- [1] A. Zakery, S. Elliott. J. Non-Crystalline Solids. 2003, v. 330, Iss. 1–3, p. 1–12.
- [2] J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. J. Non-Crystalline Solids., 1999, v. 256–257(0), p. 6–16.
- [3] J.M. Harbold, F.O. Ilday, F. W. Wise, B.G. Aitken. Highly nonlinear Ge–As–Se and Ge–As–S–Se glasses for all-optical switching. IEEE Photonics Technology Letters. 2002, v. 14 (6), p. 822–8244.
- [4] К.Д. Цендина. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. СПб: Наука, 1996, 486 с.
- [5] S.R. Elliott. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. Nature, 1991, v. 354, p. 445.

- [6] Ralph Chbeir, Mathieu Bauchy, Matthieu Micoulaut and Punit Boolchand. Evidence for a Correlation of Melt Fragility Index With Topological Phases of Multicomponent Glasses, ORIGINAL RESEARCH published: 24 July 2019.
- [7] P. Tronc, M. Bensoussan, and A. Brenac. Phys. Rev. B 8, 1973, 5947-5956.
- [8] D.G. Georgiev, P. Boolchand, H. Eckert, M. Micoulaut, K.A Jackson. Europhysics Letters 62, 49-55 (2003).
- [9] С.И. Мехтиева, Д.И. Абдинов. «Развитие физики селена», Баку, Элм, 2000.- 232с.

A.I. Isayev, H.I. Mammadova, S.I. Mekhtiyeva, R.I. Alekperov, N.N. Eminova

LOCAL STRUCTURE OF Ge-As-Se AND Ge-As-Te CHALCOGENIDE GLASSES SUBSTANCES

Dependence on the chemical composition of the quasi-period of the periodicity of density fluctuations was studied by X-ray diffraction method, which in the correlation lengths repeats the periodicity of density fluctuations, as well as the diameters of nanovoids existing in the amorphous films of As-Ge-Se and As-Ge-Te chalcogenide glasses with a thickness of 1–3 μm obtained by thermal evaporation in vacuum. Obtained results are explained within the framework of the void-cluster model typical for chalcogenide glasses, taking into account the numerical values of the relative fraction and energy of chemical bonds forming an amorphous matrix.

А.И.Исаев, Х.И.Мамедова, С.И.Мехтиева, Р.И.Алекберов, Н.Н.Эминова

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ As – Ge – Se и As – Ge – Te

Методом диффракции рентгеновских лучей исследован зависимость от химического состава квазипериода периодичности флуктуации плотности, длина корреляции в протяженностях которого повторяется периодичность флуктуации плотности, а также диаметры нанопустот, существующих в аморфных слоях халькогенидных стекол As – Ge – Se и As – Ge – Te толщиной 1 ÷ 3 мкм, полученные термическим напылением в вакууме. Полученные результаты интерпретированы в рамках пустотно-кластерной модели, характерных для халькогенидных стекол, с учетом численных значений относительной доли и энергии химических связей, образующих аморфную матрицу.

AKADEMİK EMİN ŞAHTAKHTİNSKI HAQQINDA XATİRƏLƏR

S.B. BAĞIROV

Emin müəllim Şahtakhtinski haqqında fikirləşəndə mən həmişə onun “fenomen” nədir? sualına cavab axtarırdım. Mənim bu qısa məlumatım elə bu suala cavabdır.

Fizikanın hansı bir sahəsinə alimin taleyi onu salarsa orada qısa bir müddətə o özünü həmin yerdə doğma hiss edirdi. O, Əli Quliyevlə birlikdə elmi karyerasını başlayanda, $A^{III}B^{VI}$ növ binar yarımkəçiricilərin nümayəndəsi olan TlSe-birləşməsinin doymuş buxar təzyiqini radioaktiv izotop üsulu ilə tədqiq etmişdir.

Sonralar, Bi-Sb, bərk məhsullarının cərəyan daşıyıcılarının enerji spektrini tədqiq edəndə bu sahədə o, Əli Quliyevlə bir çox (Cds, CdSe, CdTe, Pbs, PbTe, Ag_2S , Ag_2Te), yeni elmi nəticələr almışdır.

Bi-Sb-As ərintisini tədqiq edəndə, onlar çox mühüm nəticə almışlar. Azərbaycanda radioizotop vasitəsilə yarımkəçiricilərin doymuş buxar təzyiqinin təyini sahəsində yeni elmi istiqamətin yaranması və inkişafı onların adı ilə bağlıdır. Beləliklə, bu növ tədqiqatlar nəinki yeni yaranmış yarımkəçiricilər fizikasına yeni tədqiqat istiqaməti vermişdir, həmçinin elmi tədqiqat işinin logistikasının nəticələrindən biridir. Akademik M. Şahtakhtinskinin digər elmi fəaliyyətinin məhsuldar hissəsi kompozit materialların fizikası ilə bağlıdır. Emin müəllimin rəhbərliyi və digər alim, mühəndislər tərəfindən kompozit pizistor və vazistor materiallarının alınma üsulları və texnologiyaları işlənib hazırlanmışdır. Kompozit polimer elementlər əsasında elektroakustik çeviricilər, akustik elektronika cihazları, hidro-akustik qəbuledici-verici antenalar, opto-akustik çeviricilər, Korotkov ton çeviriciləri, vibro və seysmoçeviricilər, dinamik təzyiq çeviriciləri və s. kimi cihazların texnologiyası işlənib hazırlanmışdır (B. Hüseynov, M. Qurbanov).

Eyni zamanda Emin müəllimin elmi rəhbərliyi altında Xüsusi Konstruktor Texnoloji Büro “Kristal” yüksək möhkəmliyə malik olan yeni polad növlərinin alınma texnologiyası işlənib hazırlanmışdır. Bu polad növləri bəha olan volframsız və molibdensiz alınmışdır. Digər iş isə polad alətlərinin möhkəmliyinin artırılmasıdır. Hər iki işə ixtira (40 çox) alınmış və keçmiş Sovetlər dövlətinin 250-dən çox müəssisələrində tətbiq edilmişdir. Sonralar Emin müəllimin və f.r.e.d. Ə. Məmmədovun (Registr) XKB-da İntellektual çeviricilər əsasında yeni qurğular və cihazlar hazırlamış və həm xalq təsərrüfatında, həm də Venera-Qalley Beynəlxalq eksperimentində istifadə olunmuşdur.

Bütün bunlar Emin müəllimin və onun tələbələrinin elmi tədqiqat işinin logistik sonuna qədər aparmağının nəticəsidir. İki məqama da nəzər salaq: keçən əsrin 70-ci illərinin əvvəlindən İnstitut rəhbərliyinin göstərişi ilə Emin müəllim İnstitutun “Kiçik Şura” adlanan qurumunun sədri vəzifəsini aparırdı. Bu qurumun vəzifəsi İnstitutda müdafiə olunan dissertasiyaların ilkin müzakirəsinə baxnaq idi, başqa sözlə Kiçik Şura sanki bil bir süzgəc kimi dissertasiyalarda olan qüsurları əvvəlcədən təmizləyirdi, elə bunun nəticəsində də 500-dən çox dissertasiya AAK-da təsdiq olunmuşdur. Mənə belə gəlir ki, Emin müəllimin individual əməyi lap çox idi, çünki onda yaradıcılıq qabiliyyətindən başqa, tənqidi yanaşma da yaxşı inkişaf etmişdi, bunun nəticəsində də o, qısa bir müddətdə “yaxşını” “pisdən” ayırırdı.

Son illərdə Emin müəllim Dünya konvensiyalarının ümumi məxrəclərinin bir mənalının eyni əsaslarını birləşdirən vahid bir cəmiyyət yaratmaq istəyirdi. Buna nail olmaq üçün o, dünyanın din xadimlərinin razılığını alan bir sənəd düzəltmək istəyirdi. Emin müəllim 40-dan çox razılıq almışdı, lakin xəstəlik bu işi yarımçıq qoydu. Çox ehtimal ki bu bəşəri patsifik bir forum ola bilərdi.

Xatirələri Azərbaycanda yarımkəçiricilər fizikasının banisi olan Həsən Abdullayevin öz şagirdi Emin müəllim haqqında bir yazısı ilə qutarmaq istəyirəm: “Onun yaratdığı orijinal qurğuların köməyi ilə selen, tellur və onların bərk məhlullarında doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı, eləcə də, termodinamik sabitləri haqqında alınan nəticələri yarımkəçiricilər fizikasına qiymətli elmi töhfə idi. Bu istiqamətdə aparılan sanballı tədqiqatlarla o, Azərbaycanda metallar və kompozit dielektriklər fizikası məktəbinin əsasını qoymuşdur”

MÜNDƏRİCAT

1.	ZnO-polimer əsaslı kompozit varistorlarda nümunələrin optimal faizlərinin təyini Ş.M. Əhədzadə, A.M. Həşimov, T.K. Nurubəyli	3
2.	Karbonla əhatə olunmuş dəmir və nikel nanohissəciklərin sintezi, quruluşu və maqnit xassələri Seyfəddin Cəfərov, Billurə Hacıyeva	8
3.	Nanomexanika – müasir və gələcək texnikanın və maşınşünaslığın elmi əsasıdır Valeh İ. Baxşəli, B.H. İbrahimov	11
4.	Civə buxarının elektrik boşalmasında ionların paylanma funksiyası T.X. Hüseynov, B.B. Davudov, M.N. Ağayev, E.A. Rəsulov, Ş.A. Allahverdiyev	16
5.	Bismut və stibium əsasında hazırlanmış kompozisiyalı superqəfəs strukturlarının enerji zona quruluşu N.B. Mustafayev	19
6.	$(\text{TiGaS}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{S}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0,007$) monokristallarının optik və fotoelektrik xassələri P.H. İsmayılova, A.İ. Həsənov, S.S. Abdinbəyov, A.Ə. Hacıyeva, X.Ş. Vəlibəyov	24
7.	Флуктуационная устойчивость в системе с электронной температурой Э.Р. Гасанов, С.А. Гусейнова, С.С. Ахадова, В.М. Гаджиева	27
8.	Исследование комплексной диэлектрической проницаемости хлорбензола в диапазоне микроволн С.Т. Азизов, А.С. Гасанова	30
9.	Manqan ferrit nanohissəciklərinin struktur və termofiziki xüsusiyyətləri A.F. Qocuyeva, F.F. Yəhyayev	33
10.	CuCr_2Te_4 kristalı əsasında maqnit diod quruluşunun yaradılması və bəzi parametrlərinin xüsusiyyətləri Ç.İ. Əbilov, M.Ş. Həsənova, E.K. Qasimova, N.T. Hüseynova	37
11.	Elektron şüalanmasının GaSe və InSe monokristalının fotoelektrik xassələrinə təsiri L.H. Həsənova, A.Z. Abasova	40
12.	$\text{Yb}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ kristallarının termoelektrik xassələrinə dəmləmənin təsiri S.A. Nəbiyeva	43
13.	AgGaS_2 monokristalının rentgen həssaslığı S.M. Əsədov, S.N. Mustafayeva, C.T. Hüseynov	47
14.	Laylı $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ kristalının nikellə interkalyasiyası N.M. Abdullayev, S.R. Əzimova	51
15.	GaSe nanozərrəciklərinin fotokeçiriciliyi A.M. Əliyeva	55
16.	p-GaSe/n-InSe anizotip heteroqəçidlərinin parametr və xarakteristikalarının yaxşılaşdırılmasının mümkünlüyü haqqında Ə.Ş. Abdinov, R.F. Babayeva, S.İ. Əmirova, N.Ə. Rəhimova, E.A. Rəsulov	57
17.	Polimer – seqnetopyezokeramika kompozitlərdə elektrik effektləri M.Ə. Qurbanov, G.X. Hüseynova, Z.A. Dadaşov, İ.S. Ramazanova, Ü.V. Yusifova, A.F. Nurəliyev	61
18.	Anizotrop parabolik potensiallı kvant nöqtəli ifratqəfəslərdə altzonalar arası optik udulma H.B. İbrahimov, R.Z. İbayeva	66

19	MnBi ₂ Te ₄ ·(Bi ₂ Te ₃) _n homoloji sıranın $n=4$ sayılı üzvü MnBi ₁₀ Te ₁₆ birləşməsinin kristal quruluşu P.A. Əsgərova, N.A. Əliyeva, Z.S. Əliyev, İ.R. Əmiraslanov	69
20	Ortorombik GaInS ₃ kristallarının üzvi molekullarla interkalyasiyasının seçiciliyi Aysel B. Rəhimli, İmaməddin R. Əmiraslanov, Ziya S. Əliyev	72
21	Ssenari üzrə enerji sektoru tərəfindən global su istifadəsi V.M. Hacıyeva, S.A. Hüseynova, G.K. Abdullayeva	75
22	Polietilentereftalat polimer materialında üst makromolekulyar struktur – xassə əlaqələrinin tədqiqi A.M. Həşimov, K.B. Qurbanov, L.Ç. Süleymanova, N.M. Piriyeva, R.Ə. Muradova	80
23	BEM-lərin tətbiqi zamanı 1 kvtsaat elektrik enerjisinin istehsalına olan şərti yanacağı stoxastik proqnoz modeli Nəriman Rəhmanov, S.Ə. Əfəndiyev, R.S. İsmaylov	84
24	PbBi ₄ Te ₇ strukturunun ellipsometriyada araşdırılmış optik xüsusiyyətlərinin modelləşdirilməsi və zolaqarası icazəli keçidlər Xalid Hidiyev	89
25	γ - şüalanma ilə modifikasiya olunmuş p(VDF-TeFe)/Si kompozitlərinin yük halı R.N. Mehdiyeva, İ.M. Nuruyev, M.A. Nuriyev	91
26	Neft nümunələrinin optik xassələrinin araşdırılması və modelləşdirilməsi Cavid Cəlilli	95
27	Размытие фазовых переходов в Y _{0,7} Cd _{0,3} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} ВТСП материале В.М. Алиев, Г.И. Исаков, В.И. Эминова, С.З. Дамирова	97
28	As – Ge – Se və As – Ge – Te halkogenid şüşəyəbənzər maddələrinin lokal quruluşu A. İsayev, H.İ. Məmmədova, S.İ. Mehdiyeva, R.İ. Ələkbərov, N.N. Eminova	100
29	Akademik Emin Şaxtaxtinski haqqında xatirələr S.B. Bağirov	105

Akademik M.H. Şahtaxtinskiyinin
90 illik yubileyinə həsr olunmuş

**KOMPOZİSİYALI
QURULUŞLAR
FİZİKASI**

mövzusunda konfrans

ingilis dilində
məqalələr

Bakı-Naxçıvan
19-20 Oktyabr, 2022-ci il

ELECTRICITY AND HEAT TRANSFER IN TIN TELLURIDE SINGLE CRYSTALS WITH DIFFERENT CATION VACANCY CONCENTRATION

G.Z. BAGIYEVA, G.D. ABDINOVA, T.D. ALIYEVA, N.M. AKHUNDOVA*,
D.Sh. ABDINOV*Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
AZ-1143, H. Javid ave., 131, Baku, Azerbaijan Republic*** Azerbaijan State University of Economics, Baku, AZ- 1001, Istiqlaliyyat str.6*tunzalaaliyeva@mail.ru

Single crystals of tin telluride containing up to 1.0 at. % over stoichiometry of tin were grown by the Bridgman method, and their electrical conductivity σ , thermoelectric power α and thermal conductivity χ coefficients were investigated in the range of ~ 90 -305 K. The lattice χ_l and electronic χ_e components of thermal conductivity and thermal resistances created by cation vacancies have been determined. It is shown that the Sn atoms introduced over stoichiometry at low (up to ~ 0.05 at. %) concentrations create electrically neutral complexes with cation vacancies, which leads to a decrease in the concentration of current carriers, σ , χ_l and χ_e , and at high concentrations, filling these vacancies, as well as creating new impurity levels, they lead to an increase in the indicated parameters. The dependences of the thermopower coefficient of the samples on the concentration of excess tin and temperature are satisfactorily explained by the model of two valence bands.

Keywords: single crystal, thermal conductivity, valence band, vacancy.**PACS:** 72.60.+g;65.40.-b.

1. INTRODUCTION

Tin telluride, especially its solid solutions are promising materials for thermo and photoelectric converters.

These compounds have a one-sided homogeneity region shifted towards excess tellurium and are characterized by a high concentration ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) of intrinsic defects (mainly a vacancy in the tin sublattice) [1-5]. Electroactive tin vacancies in SnTe should affect the concentration of current carriers, on scattering of electrons and phonons, i.e. on the mobility of current carriers, lattice and electronic components of the thermal conductivity, which determine the effectiveness of the material for application. However, in the literature, there are almost no works devoted to the study of the influence of these cation vacancies on the indicated parameters of SnTe single crystals.

The concentration of cation vacancies in SnTe can be varied by introducing into the melt of the stoichiometric composition excess (over stoichiometry) tin atoms. In order to elucidate the effect of tin vacancies on the electrical properties and thermal conductivity of tin telluride crystals, in this work SnTe single crystals containing 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 and 1.0 at.% excess over the stoichiometry tin atoms were grown by the Bridgman method, and their electrical conductivity σ , thermoelectric power α and thermal conductivity χ coefficients have been investigated in the range of ~ 90 -305K.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The synthesis of SnTe samples from a stoichiometric batch mixture (from a batch mixture containing 50 at. % Sn and 50 at. %Te) and SnTe

samples from a batch mixture of stoichiometric composition (batch) to which an excess of up to 1.0 at.% tin was additionally added, was carried out by direct fusion corresponding amounts of initial components in quartz ampoules evacuated to $\sim 10^{-2} \text{ Pa}$, at a temperature of $\sim 1135 \text{ K}$ for 6 hours.

Tin of grade OVCh-000 and tellurium of grade T-SCh (99.999) were used.

The studies were carried out on single-crystalline samples annealed in spectrally pure argon at 773 K for 120 hours.

Diffraction patterns obtained on XRD Bruker D8 ADVANCE diffractometer confirmed the high level of crystallinity of the samples under study. The refined unit cell parameters for tin telluride turned out to be $6.318(1) \text{ \AA}$ (space group $Fm\bar{3}m$).

The length of single crystal ingots with a diameter of 13-14mm was $\sim 25 \text{ mm}$. The homogeneity of the single-crystalline ingots was also checked by measuring the electrical resistance at various sections along the ingot.

Samples in the form of a cylinder with a diameter of 13-14mm and a height of $\sim 10 \text{ mm}$ were cut from single-crystalline ingots on an electric spark installation.

The disturbed layers formed at the ends of the samples during cutting was removed by electrochemical etching.

The electrical parameters and thermal conductivity of the samples were measured by the methods described elsewhere [6] in the direction of the length of the ingots.

The measurement error of these parameters in the entire temperature range did not exceed 5%.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Experiments have shown that the temperature dependences of σ for all samples have a metallic character (figure 1a). With an increase in the concentration of excess tin up to 0.05 at. %, σ of the sample at a given temperature decreases, and then with

an increase in the concentration of tin, σ increases and approaches σ of the stoichiometric composition. $\alpha(T)$ curves for stoichiometric samples and samples with 0.01 and 1.0 at.% excess tin have minima at $\sim 190 \div 220$ K.

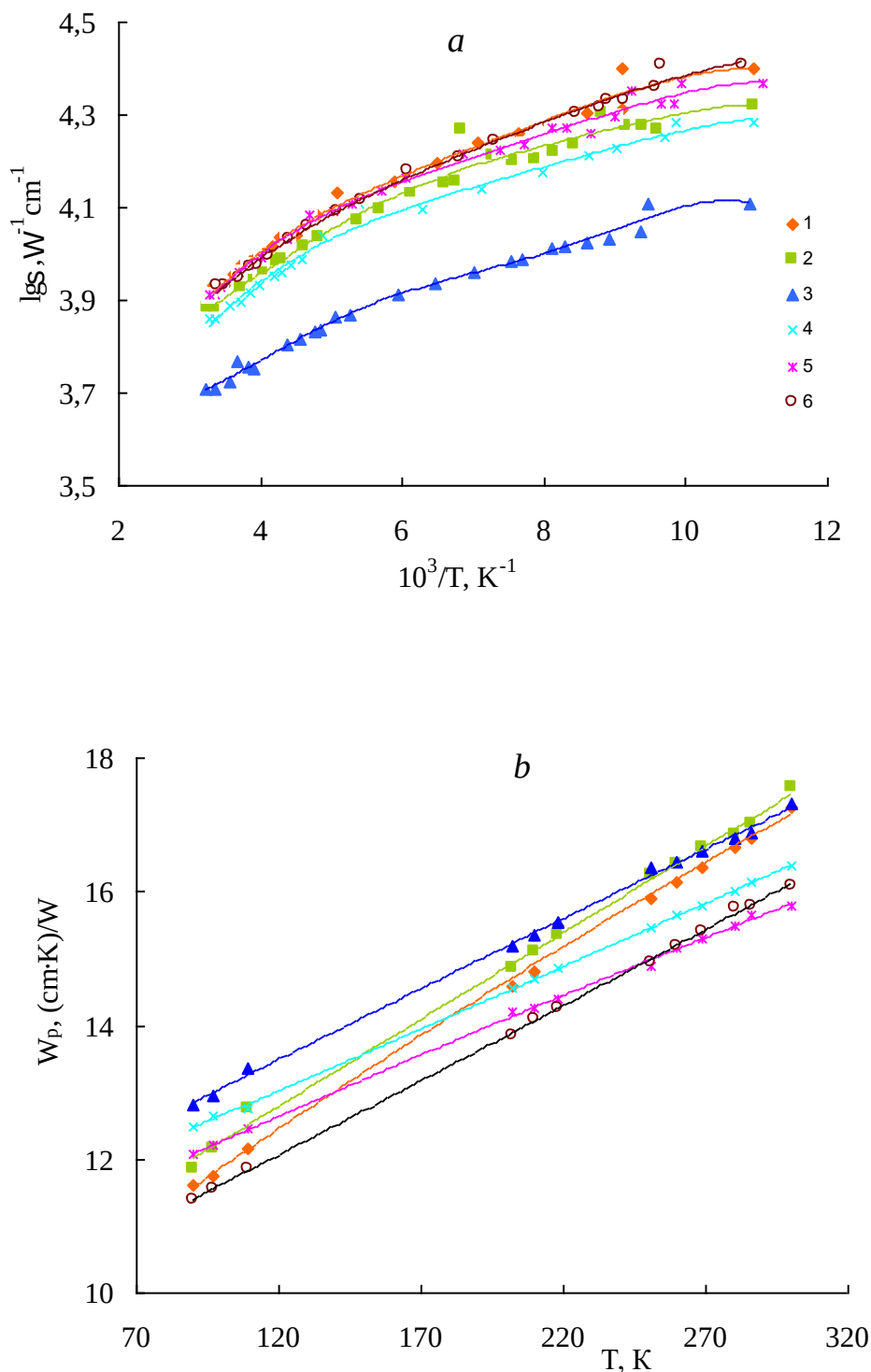


Fig.1. Temperature dependences of electrical conductivity (1a) and of the thermal resistance of SnTe samples with the addition: 0 (1); 0.01 (2); 0.05(3); 0.1 (4);0.5(5) and 1.0(6) at. % Sn over stoichiometry, annealed at 773K for 120 hours.

In the region of impurity conductivity, in the case when the semiconductor is opaque in the infrared region, its thermal conductivity can be expressed in the form [7, 8]

$$\chi = \chi_l + \chi_e = \chi_l + L\sigma T$$

For semiconductors with a parabolic band in the case of arbitrary degeneracy and elastic scattering of current carriers $L = A (k/e)^2$ and $\chi_e = A (k/e)^2 \sigma T$ where k is the Boltzmann constant, e is the electronic charge, and A is a parameter depending on the scattering parameter. The value of A was determined from the experimental values of the thermo-e.m.f. coefficient α of samples we measured using a curve $A = f(\alpha)$ [7, 8].

The measured values of χ , as well as the calculated values of χ_l and χ_e , at 90 and 305K are given in the Table. The Table also shows the values of σ and α of the samples at 90 and 305K. From the data in the Table it follows that heat in the studied samples is transferred mainly by lattice vibrations. The electronic component of the thermal conductivity of the samples does not exceed $\sim 30\%$ of the total thermal conductivity.

In single-crystalline SnTe samples with an increase in the concentration of excessively introduced tin to 0.05 at. % the lattice thermal conductivity decreases both at ~ 90 and at 305K, and increases above 0.05 at. %.

Fig. 1b shows the temperature dependences of the lattice thermal resistance ($W_l = 1/\chi_l$) of SnTe samples with excessively introduced tin. The rectilinear character of the $W_l(T)$ dependences shows that thermal resistance is created mainly due to phonon-phonon scattering.

Tin vacancies in SnTe create phonon scattering point defects. The thermal resistance of a material with point defects can be represented as [7]

$$W_l = W_0 + D/c^2$$

where W_0 is the thermal resistance of the material without defects, D and c are constants. It is seen that point defects make a temperature-independent contribution to the thermal resistance. This was experimentally observed in PbTe doped with iodine [9], as well as in $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [10] and $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals [11, 12]. In this regard, the value of the additional thermal resistance ΔW_0 caused by defects can be determined by extrapolating the linear dependence of the lattice part of the thermal conductivity W_l on temperature at low temperatures. When extrapolating the linear dependence of W_l on T in the region of low temperatures, a segment equal to the thermal resistance created by defects in the studied SnTe samples is cut off on the axis of thermal resistance at $T = 0\text{K}$. The ΔW_0 values are also shown in the Table.

Table 1.

Electrical conductivity σ , coefficient of thermo-e.m.f. α , lattice (χ_l), electronic (χ_e) components of thermal conductivity and additional thermal resistance ΔW_0 , of SnTe samples with excessively introduced tin

Content of Excessively introduced tin, at. %	At $\sim 90\text{K}$ temperature				At $\sim 305\text{K}$ temperature				
	σ , $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	α , $\mu\text{V/K}$	χ_l , $\text{W/m}\cdot\text{K}$	χ_e , $\text{W/m}\cdot\text{K}$	σ , $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	α , $\mu\text{V/K}$	χ_l , $\text{W/m}\cdot\text{K}$	χ_e , $\text{W/m}\cdot\text{K}$	ΔW_0 , $\text{m}\cdot\text{K/W}$
0	21875	8,7	10,35	4,23	7086	5,6	5,77	5,12	6,3
0,01	20951	22,8	9,23	3,30	7649	22,3	5,62	4,02	7,7
0,05	12861	20,8	8,80	2,03	5112	19,7	5,55	2,68	8,7
0,1	19282	21,3	10,80	3,04	7249	20,0	6,23	3,81	8,5
0,5	23392	23,7	10,61	3,68	8187	35,5	6,33	4,17	8,2
1,0	25557	8,5	9,41	4,60	8519	6,5	5,66	5,11	8,0

It is assumed that Sn atoms at low concentrations (up to 0.05 at. %) being distributed over the SnTe sample create donor centers [13]. These donor centers, compensating for doubly charged cation vacancies in SnTe create electrically neutral complexes with them. Compensation for doubly charged cation vacancies leads to a decrease in the hole concentration and accordingly to a decrease in electrical conductivity σ and an increase in the thermo-e.m.f. α . Electrically neutral complexes of vacancy-tin atoms, scattering phonons, reduce the lattice part of the thermal conductivity. With a further increase in the excess tin content, additional donor centers created by tin lead to an increase in the electron concentration in the sample, i.e. to the growth of σ and χ_e . At high contents of

excessively introduced tin, some of the tin atoms also located in the tin vacancies decrease the concentration of structural defects (vacancies), which ends with an increase in χ_l . This is also evidenced by the fact that at high concentrations of excessively introduced Sn (more than 0.5 at.%) the value of the thermoelectric power strongly decreases. This assumption is in good agreement with the data on the dependence of the additional thermal resistance ΔW_0 on the concentration of excessively introduced tin. It was shown elsewhere [14-16] that the features in the electrical parameters of SnTe can be explained on the basis of the model of two valence bands separated by an energy gap in the presence of interband scattering. According to this model, the valence bands of tin telluride at $\sim 100\text{K}$ are

separated by an energy gap of 0.03 eV. Light holes have an effective mass of $0.4m_0$, a mobility of $\sim 3500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, and heavy holes have an effective mass of $3m_0$, and a mobility of $\sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. With increasing temperature, the gap between the two maxima of the valence bands decreases. Up to the temperature corresponding to the minimum on the $\alpha(T)$ dependence light holes play the main role in the conductivity. A decrease in the gap with increasing temperature between the subbands of light and heavy holes is accompanied by an increase in the contribution of heavy holes to the conductivity and the Seebeck coefficient.

Apparently, starting from the temperature corresponding to the minimum on the $\alpha(T)$ curve, the contribution of heavy holes to σ and α gradually becomes decisive, as a result of which α increases with temperature, and the decrease in σ of the samples increases with temperature. It can be seen that the two-band model also satisfactorily explains the temperature dependences of the Seebeck coefficient of SnTe single crystal samples with an excess of Sn.

4. CONCLUSION

Single crystals of the SnTe compound with superstoichiometric tin up to 1.0 at.% were grown by the

Bridgman method, their electrical conductivity σ and thermoelectric power α and thermal conductivity χ coefficients were investigated in the temperature range from 90 to 305 K. The electronic χ_e and lattice χ_l components of the thermal conductivity, as well as the thermal resistance caused by structural defects (mainly by cation vacancies) have been calculated. It is shown that tin atoms introduced over stoichiometry up to 0.05 at. % create as donor centers electrically neutral complexes with cation vacancies, as a result of which the concentration of current carriers decreases and the scattering of electrons and phonons increases, leading to a decrease in σ and χ_l and an increase in α . After 0.05 at. %, Sn atoms filling cation vacancies and creating new current carriers lead to an increase in σ and χ_l , and a decrease in α . Heat in the studied SnTe samples with excessively introduced tin atoms is transported mainly by lattice vibrations, and the electronic component of thermal conductivity in them does not exceed $\sim 30\%$ of the total thermal conductivity. Structural cation vacancies play a significant role in the thermal resistance in samples. The dependences of α on the concentration of excess Sn and temperature are well explained by the two-band model.

-
- [1] M. Hansen and L. Anderko. Binary alloy structures (M.: Metallurgizdat), 1962, pp. 1488.
 - [2] L.E. Shelimova and N.Kh. Abrikosov. Journal of Inorganic Chemistry., 1964, 9, pp. 1979-1882.
 - [3] M.R. Lorenz and D.M. Jepsen. J. Phys. Chem. Solids., 1965, 26, pp. 1177-1179.
 - [4] E.I. Rogacheva, G.V. Gorne, P.K. Zhigareva and A.B. Ivanova. Inorgan. Materials., 1991, 27, pp. 267-276.
 - [5] E.I. Rogacheva and N.O. Nashchekina. Inorgan. Materials., 1995, 31, pp. 723-726.
 - [6] A.S. Okhotin, A.A. Yefimov, V.S. Okhotin and A.S. Pushkarsky. Thermoelectric generators (M.: Atomizdat), 1976, pp. 320.
 - [7] V.S. Oskotsky and I.A. Smirnov. Defects in crystals and thermal conductivity (L.: Nauka), 1972, pp. 160.
 - [8] I.A. Smirnov and V.I. Tamarchenko. Electronic thermal conductivity in metals and semiconductors (L.: Nauka) 1977, pp. 151.
 - [9] B.D. Devyatkova and I.A. Smirnov. FTT., 1961, 3, pp. 2298-2309.
 - [10] G.Z. Bagiyeva, G.D. Abdinova, N.B. Mustafayev, D.Sh. Abdinov. Inorgan. Materials., 2013, 49, pp. 1164-1167.
 - [11] G.Z. Bagiyeva, G.D. Abdinova, N.B. Mustafayev and D.Sh. Abdinov. Inorgan. Materials., 2016, 52, pp. 1290-1294.
 - [12] N.M. Akhundova. Russian Physics Journal., 2017, 60 (4), pp. 114-117.
 - [13] E. Patley. Lead sulphide and selenide. In: Materials used in semiconductor devices. (M.: Mir: under.ed. Hogarth K.), 1968, pp. 97-146.
 - [14] R.F. Brebrick and A.J. Strauss. Phys. Rev., 1963, 131, pp. 104-110.
 - [15] V.I. Kaydanov, I.A. Chernik, B.A. Yefimova. FTP., 1967, 1, pp. 869-879.
 - [16] G.Z. Bagiyeva, G.D. Abdinova, N.B. Mustafayev and D.Sh. Abdinov. Inorgan materials., 2017, 53, pp. 351-353.

ELECTRET PROPERTIES OF COMPOSITIONS PE+xvol.%TlInSe₂ AND PE+xvol.t%TlInSe₂+yvol.%Al

Kh.R. AKHMEDOVA

Azerbaijan Technical University, H. Javid ave.25, Baku
phd.khadija@gmail.com

The paper presents results of a study of electret characteristics of new composite materials PE+xvol.%TlInSe₂ and PE+xvol.t%TlInSe₂+yvol.%Al analyzed the effect of semiconductor compound TlInSe₂ and aluminum nanoparticles on electret properties of these compositions. Revealed that the composites PE+xvol.%TlInSe₂ and PE+xvol.t%TlInSe₂+yvol.%Al, filled content TlInSe₂ 3-5% composites are high-quality electret materials has lifetime 4,5÷6 times higher than the lifetime of original pure polyethylene. We investigated the effect of aluminum nanoparticles on electret properties of compositions PE+xvol.t%TlInSe₂+yvol.%Al, and found that the compositions x=3-5%, y=7-5% retain their polarization state 335÷400 days.

Keywords: Composites PE+xvol.%TlInSe₂ and PE+xvol.t%TlInSe₂+yvol.%Al, electret properties, fillers and nanoparticles.

INTRODUCTION

The electret properties of polymer compositions are widely used in electroacoustic devices, air cleaning devices, xerography, etc. The main characteristics of electret materials are the magnitude of the electric charge and its stability. Another important operational characteristic of an electret is the lifetime of electret charges, which characterizes its stability. To expand the range of materials with electret properties, composite materials obtained with organic and inorganic additives are widely used [1,2]. In recent years, based on semiconductor compounds of type $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$, including TlInSe₂, a new class of composite materials has been obtained and studied, and it has been found that these materials have high electret characteristics.

This paper presents the results of experimental studies of the electrets properties of the compositions ($1 \leq x \leq 10$). The test samples were prepared as follows: a polymer powder is mixed with a powder of a semiconductor material. After that, the mixture placed between aluminum foil sheets is compressed into 100μm- thick films at the melting temperature of the polymer matrix and a press sure of 10–15MPa. The prepared samples with the foil are quenched in water, and the foil is removed. The obtained samples are useful for studying the properties of electrets. Research conducted at the facility described in [3]. Composites with additives investigated x=0,1,3,5,7 and 10wt.%TlInSe₂. Analysis of the results showed that the compositions of PE+(3-5)vol.%TlInSe₂ surface density dependence of the lifetime ($\sigma_{eff}=f(t_{xp})$) is markedly different from the compositions with x = 0, 1, 7 and 10. The most optimal value of the surface density of charges is observed when the filler content is 3-5vol%TlInSe₂. Lifetime we investigated coronelectret polymer compositions of PE+xvol.%TlInSe₂ is much larger than pure PE, for compositions with additives x=0;1;3;5;7;10weight% TlInSe₂ lifetime is 73; 165, 335, 400, 160, 102 days,

respectively. The aim of this work is to study the effect of semiconductor compound TlInSe₂ and aluminum nanoparticles on the electret characteristics of composite materials based on low density polyethylene.

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

These results indicate that the lifetime of the compositions electrets PE+(3-5)vol%TlInSe₂ respectively 4,5 and 6 times longer than the lifetime of the electrets of pure LDPE.

To obtain a polymer composite electret, the polymer powder is mixed with the semiconductor material powder and nanoparticles. Then the mixture is pressed at the melting temperature of the polymer matrix and a pressure of 10-15MPa between aluminum foil and films with a thickness of 100μm are obtained. The obtained samples with foil are rapidly cooled in water and then the foil is removed. After that, these films are polarized in a corona discharge in a needle-plane electrode system with a voltage of 6kV for 3 102 s. The distance between the needle and the plane is ~1·10-2m.

The surface charge density of electrets is measured by a compensation induction method and is determined by the formula:

$$\sigma_{\phi\phi} = \frac{\epsilon\epsilon_0 U_{\kappa}}{d},$$

where σ_{eff} is the surface charge density (C/m²), ϵ is the permittivity of the sample, ϵ_0 is the electrical constant 8.85 10⁻¹² F/m, U_{κ} is the compensation voltage (V), d is the thickness of the electret sample (m).

The dependence of $\ln\sigma_{eff}$ on the storage time t_{xp} was used to determine the charge relaxation time τ . The addition of Al nanoparticles in a ratio of 3-7vol.% to the electret material, which is based on a polymer composition, in 90vol.% showing that the above features are significant and affect the technical result: an increase in the value and stability of the surface charge density obtained on the basis of a polymer

compositions with the addition of nanoparticles i.e. are with the specified result in a causal relationship.

The solution to the problem is explained with the help of fig.1, which shows the dependence of the surface charge density $\ln\sigma_{eff}$ on the charge storage time t_{xp} (in days) and fig.2 dependences of the charge relaxation time τ (in days) on the volume content (ϕ , vol.%) of Al in the polymer composite, determined by the formula:

$$\tau = \frac{t_{xp1} - t_{xp2}}{\ln \sigma_{\phi\phi2} - \ln \sigma_{\phi\phi1}}$$

Fig. 1. shows the dependence of $\ln\sigma_{eff}=f(t_{xp})$ for electrets from the polymer composition $PE+TlInSe_2+Al$ with different content of filler polarized, other things being equal. The charge decay curves (dependence of the surface charge density on time) for the samples are shown:

100% ASPE (curve 1),
90 vol% $PE+3$ vol% $TlInSe_2+7$ vol % Al (curve 2),
90vol% $PE+5$ weight vol% $TlInSe_2+5$ vol% Al (curve 3),
90% $PE+7\%$ $TlInSe_2+3\%$ Al (curve 4).

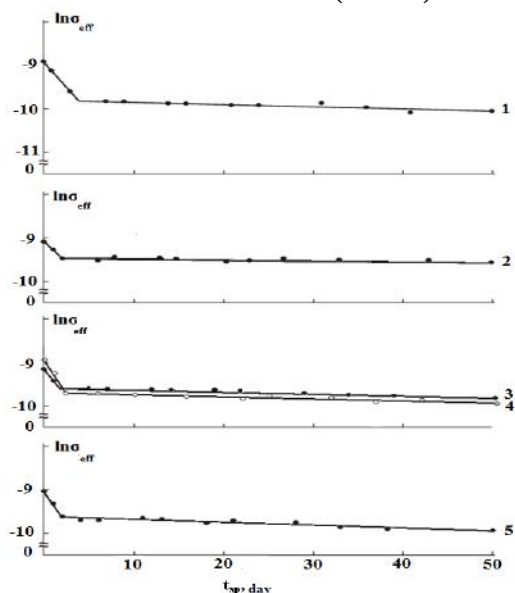


Fig. 1. Dependence $\ln\sigma_{eff}=f(t_{xp})$ for electrets from the polymeric composition $PE+TlInSe_2+Al$ with different content of filler polarized, all other things being equal.

The value of the surface charge density ($\ln\sigma_{eff}$) of nanoelectrets of $PE+TlInSe_2+Al$ polymer composites is greater than $\ln\sigma_{eff}$ for pure polyethylene electrets.

In fig. 2 shows the dependence $\tau=f(\phi)$, where ϕ is the volume content of $TlInSe_2$ and Al in the polymer matrix. In this case, the most optimal charge value is observed at a content of 7vol.% Al (90 vol% $PE+3$ vol% $TlInSe_2+7$ vol% Al). As can be seen, the lifetime of nanoelectrets of $PE+TlInSe_2+Al$ polymer composites is 8 times longer than that of a pure polyethylene sample.

These values are comparatively higher than those of electrets made of polyethylene, as well as of composites based on it.

In addition, the proposed material for the electret from the polymer composition $PE+TlInSe_2+Al$ is also distinguished by the simplicity of the technology for their production.

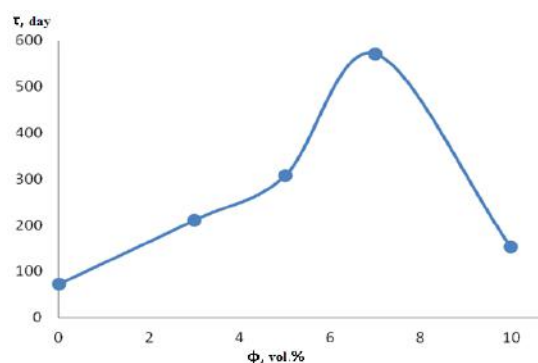


Fig. 2. Dependence $\tau = f(\phi)$, where ϕ is the volume content of $TlInSe_2$ and Al in the polymer matrix

CONCLUSION

Studies of the electret characteristics of composite materials of the type $PE+x$ vol.% $TlInSe_2$ and $PE+x$ vol.% $TlInSe_2+y$ vol. %Al revealed that the lifetime of electret compositions $PE+(3-5)$ vol.% $TlInSe_2$ is 4.5-6 times longer (335,400 days), and the lifetime of electret compositions $PE+(3-5)$ vol.% $TlInSe_2+(7-5)$ vol.%Al is 4.7-6.3 times longer than the lifetime of an electret from pure. We also found that by varying the content of fillers and nanoparticles, it is possible to obtain the optimal material for high-quality electret.

[1] Ю.А. Гороховатский, Г.Л. Бордовский. Термоактивационная тепловая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М: Наука, 1991, 248 с.
[2] М.А. Рамазанов, А.С. Гусейнова. Влияние электротермополяризации на структуры и свойства на основе композиции полиэтилена и $Co(AlO_2)_2$. Электронная обработка материалов, 2008, № 3, с.77-81

[3] E.M. Gojaev, A.M. Maharramov, Sh.A. Zeynalov, S.S. Osmanova, E.A. Allakhyarov. Crown electrets based on high density polyethylene composites with semiconductor filler $TlInSe_2$. Academy of Sciences of the Moldova. Kishinev Republic. Electronic materials processing № 6, (266), 2010.

SONAR BASED ON PIEZOCOMPOSITE TRANSDUCERS

A.I. MAMMADOV, S.A. MAMMADOV*, R.Z. MEHDIYEVA, B.A. BAYKULOV,
R.R. SAFAROV, L.A. ISMAILZADE**

Institute of Physics Azerbaijan National Academy of Sciences, AZ-1143, Baku, Azerbaijan

**MAG-Pi Complex, Baku, Azerbaijan*

National Aviation Academy Baku, Mardakan ave., 30

rafigamehdiyeva@gmail.com

The work carried out in rivers, lakes and at great depths reveals the need for the development and manufacture of various sonar systems for the study of the seabed. The problems solved by such hydroacoustic systems are: search for objects at the bottom and in the bottom soils, monitoring of engineering structures, geological and hydrographic work. The basis of these complexes are sonar, echo sounders, the release of which remains quite laborious and expensive, not only because of the laboriousness of technological operations but also because of the difficulties in measuring and controlling the main electroacoustic parameters.

The work is devoted to the development of hydroacoustic antennas, the mandatory elements of which are effective deep-water transducers based on piezocomposites.

1. INTRODUCTION

Recently, considerable interest has increased in composite polymeric materials (composites), which combine the properties of ceramic and polymeric materials. The filling of polymers with ferroceramic particles significantly modifies their piezoelectric, electrical, and physicomaterial properties: namely, on the one hand, it allows one to use the advantages of ceramic materials by increasing the dielectric constant, the piezomodulus, the electromechanical coupling coefficient K , the mechanical quality factor Q_m , and the piezosensitivity of the polymer-piezoceramic composite. On the other hand, the advantages of the polymer as a matrix, which gives the composite flexibility, strength and the possibility of manufacturing thin piezoelectric elements, uniform in piezoelectric and pyroelectric properties over large areas. Therefore, in recent years, the trend towards the study of polymer composite materials that combine the properties of both a polymer and a composite has been growing, and, consequently, the possibility of their use as an active element for various converters is expanding.

This article discusses the physical and technological features of creating hydroacoustic receiving-transmitting antennas based on piezocomposites. By varying the volume content, structure, characteristics of the components (polymer - piezoceramics), electrical and mechanical properties, polarization conditions, design and characteristics of sealants, transmitting and receiving antennas for studying the seabed and shelf are developed and created, surpassing in many respects similar antennas based on piezoceramics.

2. TACTICAL AND TECHNICAL CHARACTERISTICS OF PIEZOCOMPOSITE TRANSDUCERS OF HYDROACOUSTIC ANTENNAS, REQUIREMENTS FOR THEIR MANUFACTURING TECHNOLOGY

A technology has been developed for the manufacture of piezoelectric transducers based on fundamentally new, more efficient polymer piezocomposite materials for transmitting and receiving hydroacoustic antennas intended for conducting relief studies and profiling the seabed with the following technical characteristics:

- acoustic radiation power: a) 0.5kW; b) 2kW; c) 10kW.
- sensitivity in the reception mode - 200-1000 μ V/Pa
- operating frequency range: a) (50-200)kHz, b) (1-20)kHz
- overall dimensions: a) (610x12x15) mm, b) (400x400x15) mm
- solid and assembled from separate elements
- operation mode pulse $t=2ms$
- excitation voltage $U=500V$
- deepening of transducers up to 1000m
- storage temperature $-30^{\circ} - +45^{\circ}C$
- working temperature $+2^{\circ}C - +45^{\circ}C$
- service life - not less than 10 years

The calculated parameters must be obtained by operating the transducer in conjunction with the acoustic screen and the supporting structure.

The developed piezocomposite elements should be used to create the following transducers:

- a) transducer for side-scan sonar antenna;
- b) an antenna converter (geolocator);

To meet these requirements, you must conduct:

- selection of the composition (components) of the polymer composition;
- selection of the optimal percentage of components in the composition;
- selection of optimal conditions for obtaining;
- development and production of molds;
- development and manufacture of installation for polarization of samples up to 1.5 mm thick;
- development of an installation for polarization of samples up to 15 mm thick in a liquid medium;

- development of a high-voltage stabilized source for the polarization of samples up to 15 mm thick;
- choice of optimal methods and modes of polarization;
- calculation of parameters of converters;
- development of methods and installations for determining the mechanical properties of piezocomposite materials;
- selection of the composition of the adhesive mass for gluing with an acoustic screen;
- choice of material for the acoustic screen;
- selection of the composition of the compound for pouring (sealant);
- development of optimal methods and conditions for pouring transducers;
- development of an installation for the study of piezoelectric and dielectric characteristics of transducers;
- development of an installation for studying the sensitivity and power of radiation in a given frequency band.

The studies carried out should enable:

- to recommend the composition of the composition, methods of its preparation and polarization;
- to recommend the optimal design of the converter;
- to recommend material for the acoustic screen;
- to give a recommendation on the composition of the adhesive;
- to recommend compound for pouring (sealant);
- to determine the sensitivity, operating frequency range;
- to determine the heat resistance and cold resistance of the composition;
- to determine the mechanical properties of the composition;
- to determine the piezoelectric coefficients of the composition;
- to determine the dielectric characteristics ($\epsilon, tg\delta, \rho\nu$) of the composition;
- to determine the electrical strength of the composition E_{pr} ;
- to conduct full-scale tests in the waters of the Caspian Sea
- to test the electromechanical stability of the receivers over a period of 1000 hours under a pressure of 100 atm.
- strengths (σ) of $PP + PKR-3M$ compositions at $\tau=1s$ from the volume content F of the $PKR-3M$ piezo filler.

3. MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES IN A STRONG ELECTRIC FIELD

Hydroacoustic transmitting and receiving antennas are always subjected to certain static pressures. Therefore, the determination of the strength properties of composite piezoelectric elements used to create hydroacoustic antennas is one of the important tasks of this work.

Table 1 shows the dependence of the mechanical strength (σ) of the $PP-PKR-3M$ compositions at $\tau=1$ on the volume content F of the $PKR-3M$ piezo filler.

It can be seen that the mechanical strength of the piezocomposite decreases with an increase in the volume content of the piezophase F .

Table 1.

Dependence of the mechanical strength of $PP+PKR-3M$ compositions on the volume content of the piezo filler.

$F, \% \text{ oб}$	10	20	30	40	50
$\sigma, \text{ MПа}, \tau = 1c$	60	50	30	22	8

Experiments on the study of temperature-force dependences of durability have shown that the well-known formula of durability is fulfilled for composites.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_o - \gamma_m \sigma}{KT}\right), \quad (1)$$

where τ_0 , U_o and γ_m are the coefficients that determine the strength properties of the object under study.

The pre-exponential factor τ_0 , is a universal constant, has the dimension of time and corresponds to $(10^{-12}-10^{-14})$ s, which coincides with the period of thermal oscillations of atoms around their equilibrium position in solids. The coefficient U_o is the activation energy of mechanical destruction, the value of which depends on the nature of the breaking bonds. The experimentally found values of τ_0 , U_o and γ_m for the composition of $PP + 40\% \text{ vol. RCC-3M}$ are shown in table 2.

Table 2.

Experimental values of τ_0, U_o and γ_m the composition $PP + 40\% \text{ vol. PKR-3M}$

τ_0, c	$U_o, \text{ kcal/mol}$	$\gamma_m, \text{ kcal/mol} \cdot \text{ MПа}^{-1}$	$\sigma, \text{ MПа}$ $T = 213K$
10^{-12}	24	0,28	22

The effect of a strong electric field on the mechanical durability of polymer composites has been studied. These results are very important in assessing the operating conditions of antennas in the mode of radiation of acoustic waves. in fig. 1a shows the dependence $lg_{\tau_0 E} = f(\sigma)$ at $E=0(1)$ and with the application of an electric field (2) with a strength of $e=3.2.10V/m$, for the composite $PP+40\% \text{ vol. RCC-3m}$. As can be seen, the application of a strong electric field leads to a decrease in the mechanical durability (strength) of the composition. These studies for composites with different φ showed that the effect of reducing the strength of composites when a strong electric field is applied decreases with increasing volume content of the piezofiller (table 3). the degree of reduction of mechanical durability was defined as it can be suggested that with an increase in the content of piezoceramics in the polymer matrix, the probability of the formation of effective electrons in the composition and their participation in the process of perturbation of

molecular targets, and hence in mechanical destruction, decreases. Practically the same results were obtained in the study of the piezocomposition *PVDF+40% vol.*

PKR-3m for mechanical strength in a strong electric field (fig. 2b).

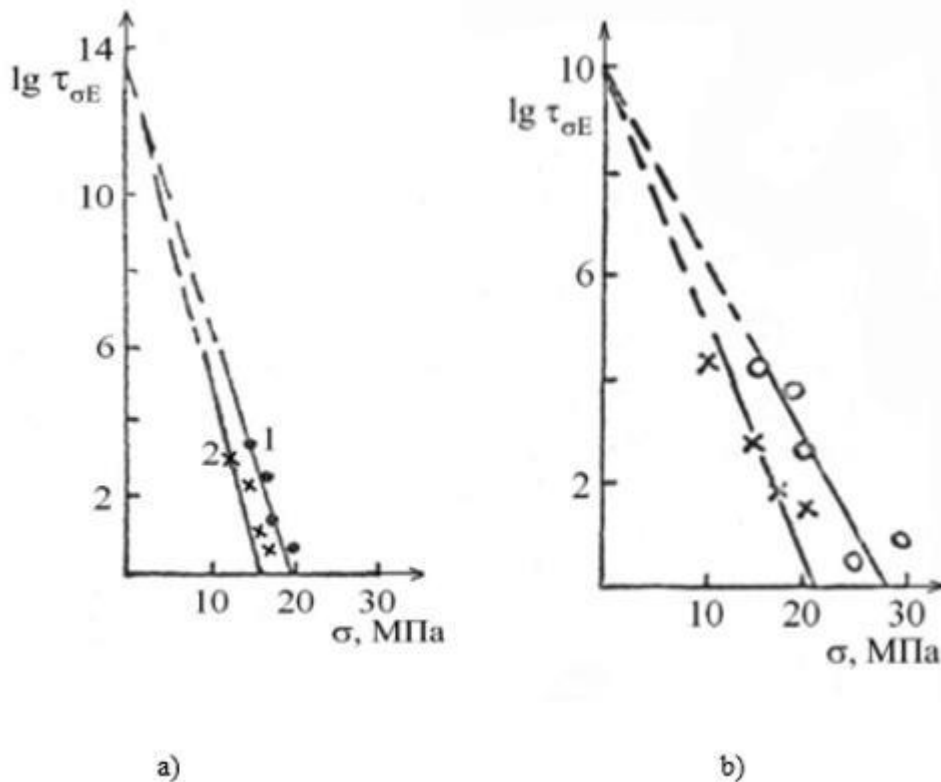


Fig. 1. Change in the mechanical strength of the piezocomposite when a strong electric field is applied.

a) for composite *PP+PKR-3M*; $\Phi=40\%$ about; 1- $E=0$; 2- $E=3.2 \times 10^7$ V/M

b) for the composite *PVDF + PKR-3M*; $\Phi=40\%$ vol; 1- $E=0$; 2- $E=3.2 \times 10^7$ V/M

Table 3.
Decrease in the strength of composites with an increase in the volume content of the piezofiller

$F, \% \text{ об.}$	10	20	30	40	50
$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_E$	10	7,2	5	3,5	1,5

However, it should be noted that the mechanical strength properties of composites at $E=0$ and at $E \neq 0$ are noticeably different. This result is very important when choosing the operating modes of acoustic antennas. Comparison of fig. 6.2a and 6.2b shows that *PVDF*-based composites have higher mechanical properties (Table 4).

Table 4.
Mechanical properties of composites based on *PVDF*

Composites	Mechanical strength $\tau=1c$. $\sigma=MPa$	
	$E=0$	$E=3,2 \times 10^7$ B/M
<i>PP+40% PKR-3M</i>	18	15
<i>PVDF+40% PKR3M</i>	26	20

However, the effect of reducing the mechanical strength under the action of a strong electric field in the case of composites based on *PVDF* is greater. Thus, the analysis of the mechanical strength of composites

based on *PP* and *PVDF* shows that composites with a *PVDF* matrix are more efficient for creating acoustic antennas.

4. DEVELOPMENT OF THE DESIGN AND STUDY OF THE CHARACTERISTICS OF HYDROACOUSTIC ANTENNAS

Hydrophones are the main elements of which hydroacoustic antennas for various purposes are completed. In this case, it is piezoelectric transducers that convert electrical energy into the energy of an emitted acoustic signal (and vice versa), and the antenna provides the necessary directionality of radiation (reception). Depending on the purpose of the electroacoustic system, its antenna may include from one to several thousand elementary transducers.

It is known that sound waves can propagate in sea water over very long distances and thus provide underwater location, telemetry, communications and sound vision. Acoustic methods have found wide application in underwater work on the sea shelf during the development of oil fields. A necessary part of any underwater search system is an electro-acoustic station with paths for emitting and receiving sound waves. Therefore, the developed piezoelectric elements must meet the requirements for both wave receivers and emitters of acoustic disturbances [1–11].

In this paper, we consider the design of one of the most common piezoelectric transducers, which is a cylindrical transducer of a power structure. The active element of this transducer consists of a set of simple piezoelectric elements connected to each other with glue. The fastening of the active element to the housing is carried out with the help of elastic layers of polymeric or metallic materials. The electrical insulation of the active element of the converter is provided by layers of solid electrical insulating materials located between the active element and the converter housing or the operating environment. Sealing of the active element is carried out using combinations of vulcanize or glued layers of sealing materials. The mechanical strength of all elements is ensured by an appropriate choice of material parameters and dimensions of parts. The mechanical strength of the active element, if necessary, can be increased by imposing on it special compressive stresses created by the reinforcement elements. Layers of materials with high sound reflection coefficients in water are used as sound-reflecting screens.

A hydroacoustic antenna is a device that, together with the electrical circuits that control its characteristics, provides a given spatial selectivity of radiation or sound reception in an aquatic environment. The physical reasons for the existence of an antenna's spatial selectivity are interference and diffraction of acoustic waves on it. According to the method of creating the spatial selectivity of a hydroacoustic antenna, it is possible to subdivide fixing, horn, parametric and interference antennas.

The hydroacoustic antenna developed by us mainly consists of the following main parts:

- hydroacoustic transducers that convert electrical energy into sound energy and vice versa;
- sound-reflecting or sound-absorbing screens that ensure unidirectional sound emission (reception);
- electrical switching lines connecting the converters with the circuits for the formation and control of directional characteristics;
- a supporting structure that provides the necessary spatial arrangement of the transducers;
- elements of sound - and vibration isolation of the antenna from the noise of the carrier object.

Depending on the geometric shape of the antenna, its size, mode of operation, the number of elements included in it, as well as the method of its mechanical connection with the carrier object, there are several varieties of antenna design.

So, linear receiving antennas based on piezocomposite elements are performed:

- in the form of vertically or horizontally oriented chains of cylindrical or plate receivers, fixed together with electrical communication lines on rigid rods or flexible cables that act as a supporting structure.
- in the form of a chain of cylindrical receivers placed together with electrical communication lines inside a sound-transparent sealed hose filled with an electrically insulating liquid.

As already noted, the disadvantages of existing piezoceramic antennas include their increased weight and dimensions, low sensitivity in the receive mode,

relatively low physical and mechanical (brittleness, low mechanical strength under static pressure) and electrical (electrical strength, especially at resonance) properties.

To eliminate these shortcomings, a design of hydroacoustic transceiver antennas based on a piezo-sensitive composite material was developed. Piezoelectric hydrophones both based on piezoceramics and piezocomposite have a wide range and various applications: measuring, seismic, underwater communications, medical, etc. [1-10], while the dynamic pressure range is from 10^{-3} Pa to 10^{10} Pa in the frequency range from 0.1Hz to 107Hz. A large number of hydrophones are designed to measure rapidly changing pressures and pulse pressures, liquid media in underwater pipelines, pneumo-hydraulic systems of machines and mechanisms, nuclear reactors and submarines. In accordance with the task, it was required to develop an antenna with the following characteristics: $f_p = 20\text{kHz}$, $W_a = 2\text{kW}$ (acoustic power of the antenna), $p_p = 800-1000\mu\text{V/Pa}$, $U \leq 800\text{V}$.

To achieve the required value of the power and frequency of the antenna, the design of the rod converter is the most acceptable. This design has minimal weight and dimensions and a relatively simple execution technology. Three-component rod transducers with two different overlays increase the efficiency of one-way receiving radiation.

The resonant frequency of such a system is related to the wave size λ_i and the resistance R_i of each section by the following relation:

$$\frac{\rho_1 C_1 S_1}{\rho_2 C_2 S_2} \operatorname{tg} \frac{2\pi l_1}{\lambda_1} + \frac{\rho_3 C_3 S_3}{\rho_2 C_2 S_2} \operatorname{tg} \frac{2\pi l_3}{\lambda_3} + \operatorname{tg} \frac{2\pi l_2}{\lambda_2}$$

where indexes 1, 2, 3 correspond to sections of the transducer: 1-radiating overlay; 2-active material; 3-back pad.

We choose titanium as the radiating overlay, aluminum as the back, and composite as the active material. The main constants of these materials, which are used in the calculation of the antenna, are given in table 5.

Table 5.
Basic material constants that are used in the calculation of the antenna

Parameters	Radiant pad	Active Material, piezocomposite	Overlay
$\rho, \text{kg/m}^3$	4500	1700	2600
$C, \text{m/c}$	5250	2000	5240
Y, Pa	-	2×10	-
ε	-	150	-
$d_{33}, \text{pC/n}$	-	150	-

The wavelengths at $\lambda = 20\text{kHz}$ in these materials are respectively equal to:

$$\lambda_1 = 262.6\text{mm}; \lambda_2 = 100\text{mm}; \lambda_3 = 262\text{mm}.$$

SONAR BASED ON PIEZOCOMPOSITE TRANSDUCERS

Based on practical considerations and solving the above relations, we obtain the geometric dimensions of these sections:

$$l_1 = 3\text{mm}, l_2 = 36\text{mm}, l_3 = 30\text{mm}, D_1 = 56\text{mm}, D_2 = 500\text{mm}, D_3 = 54\text{mm}, d_2 = 16\text{mm}, d_3 = 16\text{mm}.$$

where l is the length; D -outer diameter; d is the inner diameter of the respective sections. To calculate the excitation voltage and sensitivity using electromechanical analogies, it is necessary to calculate the electromechanical transformation coefficient of a sectioned rod [10]:

$$h = d_{33} Y_{10} \frac{S}{s} = d_{33} Y_{10} \frac{\pi(R^2 - r^2)}{l} N$$

where s is the distance between the electrodes;
 N - number of sections;
 R and r are, respectively, the outer and inner radius of the piezoelectric element.

$$n = 150 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 10^{10} \frac{\pi(25^2 - 8^2)N}{36 \cdot 10^3} = 0,15N$$

The antenna is assembled from 18 transducers.

Thus, the acoustic power of one transducer will be equal to

$$Wa^1 = \frac{Wa^1}{m} = \frac{2000}{18} \approx 110$$

Let us calculate the voltage required to excite such a power [10]:

$$U = \frac{\sqrt{2R_s Wa^1}}{n \eta_{am} \cdot \cos \kappa l_1 \left[1 + \sqrt{\frac{(\rho c S)_2^2 + (\rho c S \cdot \text{tg} \cdot \kappa l)_1^2}{(\rho c S)_2^2 + (\rho c S \cdot \text{tg} \cdot \kappa l)_3^2}} \right]}$$

where η_{am} -acoustic-mechanical efficiency $\approx 0,6$;

R_s -radiation resistance at large wave sizes

$$R_s = (\rho c)_s \cdot S_1$$

$$(\rho c S) = 5 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 561 \cdot \pi \cdot 10^{-6} = 5610\pi$$

$$(\rho c S) = 4,5 \cdot 10^3 \cdot 5,25 \cdot 10^3 \cdot 784 \pi \cdot 10^{-6} \text{tg}^2 \frac{\pi^3}{262,5} = 1331,6\pi$$

$$(\rho c S \text{tg} \kappa S)_3 = 2,7 \cdot 10^3 \cdot 5,24 \cdot 10^3 \cdot 665 \pi \cdot 10^{-6} \lg \frac{2\pi \cdot 36}{262} = 8213,85$$

$$R_s = (\rho c) S = 1,5 \cdot 10^6 \cdot 784 \pi \cdot 10^{-6} = 3698,6$$

$$(\cos \kappa l)_1 = \cos \frac{2\pi \cdot 3}{262,5} = 0,997 \approx 1$$

$$U = \frac{\sqrt{2 \cdot 3698,6 \cdot 110}}{0,15N \cdot 0,6 \cdot l \left[1 + \frac{5610^2 + 1331,6^2}{5610^2 + 8213,8^2} \right]} = \frac{813692}{0,15N \cdot 0,948} = \frac{6343}{N}$$

The number of sections is chosen from the condition $U \leq 500 \text{ V}$.

Then at $N=18, S=2 \text{ mm}$:

$$U = \frac{6343}{18} = 360 \text{ B}$$

The sensitivity at the resonant frequency is determined by the formula:

$$\gamma_p = \frac{d_{33} Y_{10} \delta \eta_{am}}{l w p(\rho c) b} (\cos \kappa l)_1 \left[1 + \sqrt{\frac{(\rho c S)_2^2 + (\rho c S \text{tg} \cdot \kappa \cdot l)_1^2}{(\rho c S)_2^2 + (\rho c S \text{tg} \cdot \kappa \cdot l)_3^2}} \right], A = \frac{\nu}{\varepsilon \varepsilon_0}$$

where ν -diffraction coefficient ($\nu=2$)

$$\gamma_p = \frac{2 \cdot 150 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6}{150 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 36 \cdot 10^3 \cdot 2\pi \cdot 20 \cdot 10^3 \cdot 1,5 \cdot 10^6} \times \cos \frac{2\pi \cdot 3}{262,5} \times \left[1 + \sqrt{\frac{5610^2 + 1331,6^2}{5610^2 + 8213,8^2}} \right] = -1,0 \text{ MB}/\Pi a$$

For optimal reception-radiation, it is necessary to match the electrical impedance of the converter in the receive mode with the input impedance of the amplifier, in the radiation mode with the output impedance of the generator. The electrical impedance is calculated from the individual components at the resonance frequency. Converter capacity:

Active mechanical resistance:

$$R_{mp} = \frac{R_s}{4n^2 \eta am (\cos \kappa l)_1^2 \left[1 + \sqrt{\frac{(\rho c S)_2^2 + (\rho c Stg \cdot \kappa \cdot l)_1^2}{(\rho c S)_2^2 + (\rho c Stg \cdot \kappa \cdot l)_3^2}} \right]}$$

$$R_{mp} = \frac{3693}{4 \cdot (0,15N)^2 \cdot 0,6 \cdot 1,56} = 133,5 O_M$$

Capacitance:

$$Y_c = \frac{1}{i\omega pc} = \frac{1}{2 \cdot 20 \cdot 10^3 \cdot 2\pi \cdot 2,16 \cdot 10^{-8}} = i \cdot 368,6$$

Total electrical resistance (impedance):

$$Z_n = \frac{R_m \cdot Y_c}{R_m + Y_c} = \frac{133,5 \cdot 368,6}{133,5 + 368,6} = 118 + 42,8$$

Electrical Impedance Module:

$$|Z_n| = \sqrt{118^2 + 42,8^2} = 125,5$$

6. DESIGN OF PREMIUM-TRANSMITTING ACOUSTIC ANTENNAS

The design of the sonar antenna is shown in fig. 2, 3. All antenna elements are attached to a rectangular base along the edges of which there are 6 holes for attaching the antenna and to the carrier. The antenna is assembled from 18 separate transducers (pos.14), which form a flat radiating surface in the form of a circle. The side wall 13 of the antenna is made of sheet aluminum and is attached to the base with brackets.15. The antenna is a compensation type structure and the entire free internal volume is filled with polyurethane. One-sided reception and radiation provide a screen 17 of the foam.

The entire antenna is divided into 2 groups, which allows you to vary the tactical and technical indicators of the antenna (power, directivity, etc.). 7 transducers in the center of the antenna form group I and 12 transducers around the circumference on the outside of the antenna form group II. All transducers within a group are electrically connected in parallel.

The oscillatory system of the transducer consists of a piezoceramic package 2, glued from 18 separate plates, a radiating titanium lining 1 and a rear aluminum lining. Both linings are also glued to the ends of the piezoelectric package. All plates of the piezoelectric package are electrically connected in parallel. The converter reinforces with a stud 2 and two nuts 12, to eliminate distortions during reinforcement, a spherical washer 11 is used. The piezoelectric package is isolated from the stud with an ebonite insert. With the same stud and special nut 10, the converter is attached to the base

8 of the antenna. Rubber acoustic rings decouple the transducer from the base of the antenna.

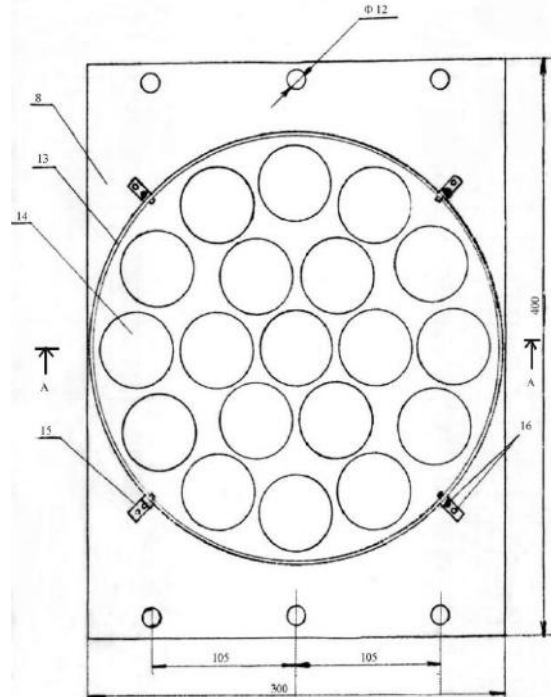


Fig.2. The design of the sonar antenna

A separate element of the piezoelectric package is a washer (fig. 3) with metallized surfaces, the washer is made by hot pressing, after which it is subjected to mechanical processing; a hole is drilled, poses are turned for electrical terminals-petals. Petals are made of brass 60 microns thick. The tinned petal is inserted into the groove and pressed with a soldering iron for 3-

5 seconds. After that, with a small file, remove the remnants of solder from the surface of the washer and degrease it in acetone. Fat-free washers are collected in a special cassette of 6 pieces and electrodes are applied by vacuum deposition. Glue 100-150 microns thick is applied to the previously degreased surfaces of the washers to be glued and tightly pressed against each other. In this position, the glued bag dries within 24 hours.

6. CHARACTERISTICS OF THE SEALANT OF HYDROACOUSTIC ANTENNAS

Currently, epoxy and polyurethane resins are mainly used for sealing and electrical insulation of piezoelectric transducers. Epoxy resin-based compositions have good cohesion and adhesion to various materials. They are well processed in a variety of ways, have good electrical and mechanical properties, and are resistant to various solvents, water, and aggressive media. A significant disadvantage of epoxy compounds is toxicity, a short "life" period, and a large dependence of electrical characteristics on temperature.

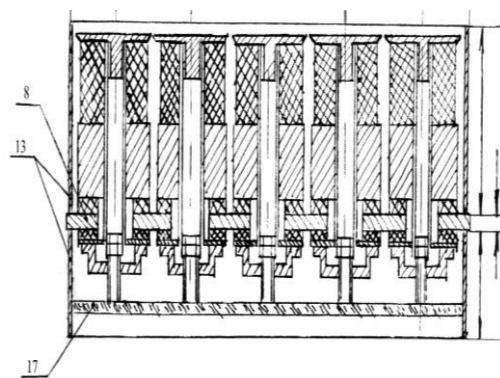
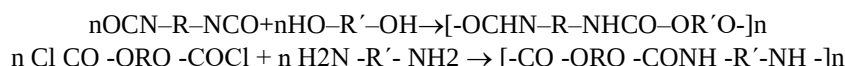


Fig. 3. A separate element of the piezo package.

Polyurethanes are polymers containing macromolecules of the urethane group - HN - CO - O - in the main chain. Depending on the type of starting compounds, in addition to urethane groups, macromolecules may contain amide, urea, and ether groups. However, the main characteristics of polyurethanes are determined by the presence of urethane groups in the macromolecules. Currently, methods have been developed for the production of linear and cross-linked polyurethanes. Linear polyurethanes are obtained by the interaction of diisocyanates with glycols:



Crosslinked polyurethanes are prepared from difunctional compounds using chain extension and crosslinking reactions. To do this, all the components that make up the recipe (oligoester, diisocyanate, catalyst, etc.) are mixed simultaneously and cured.

The degree of cross-linking is controlled by changing the ratio between the number of insulating groups and the total number of active hydrogen atoms. A trifunctional agent may be added to the reaction system to achieve the desired degree of crosslinking. When obtaining polyurethanes, the following are used as starting materials: diisocyanates, glycols, simple or complex oligoethers, diamines. The use of various classes of compounds for the synthesis of polyurethane causes a wide variety of structures and properties of this polymer. The properties of polyurethane significantly depend on the nature, number and distribution of intermolecular bonds (hydrogen and van der Waals). The spatial network of cross-linked polyurethanes is

highly mobile and can be rebuilt upon heating or mechanical action. Due to the relative ease of destruction and subsequent restoration of the network of physical bonds, cross-linked polyurethanes are capable of "self-healing" defects during deformation and can be used to seal acoustic systems.

To select a polyurethane formulation and sealing technology for hydroacoustic antennas, studies were carried out with four representatives of the diisocyanate class:

3,3I - dimethyl - 4,4I - diphenylmethane diisocyanate;
4,4I - diphenylisopropylidene diisocyanate;
2,4 - toluene diisocyanate;
3,3I - dimethyl - 4,4I - tolicine diisocyanate.

Glycol is used as a hardener. Curing was carried out at a temperature of $80 \pm 30^\circ\text{C}$, time 10 hours.

Physical-mechanical and acoustic properties of cross-linked polyurethanes are determined, see table 6.

Table 6.

Physical, mechanical and acoustic properties of cross-linked polyurethanes

№	Speed of f sound, m/s	Density Kg/m	Diisocyanate	Tensile strength MN/m ²	Relative extension, %	Elastic modulus MN/m ²	Tear strength kN/m
1	1920	958	4,4I-diphenyl-isopropylidene-diisocyanate	25,0	700	2,0	20
2	2200	961	3,3I-dimethyl-4,4-diphenylmethane diisocyanate	37,0	500	4,0	10
3	1810	946	2,4 toweelanddiiso-cyanate	32,0	600	2,5	30
4	2015	950	3,3I-dimethyl-4,4I-tolidine diisocyanate 25.0	28,0	400	16,0	30

As can be seen from the table 6. polyurethane synthesized on the basis of 2,4-toluene diisocyanate has a better combination of mechanical properties and is acoustically consistent with the environment compared to other representatives of this series

In this regard, an industrial oligodiene polymer (product 10-000 TU 84-566-75) containing toluene diisocyanate was used as an organic base to prepare a polyurethane potting compound for sealing hydrophones.

Prepolymer 10-000 is the product of the interaction of toluene diisocyanate with the product *PDI-1K*, taken in a molar ratio of 2:1.

The proposed compound contains:

Diameter X 417.0 m.h.

Laprol 3203-80 1000 m.h.

Lapromol 294 28 m.h.

Characteristics of the properties of the compound are given in table.7.

Table 7.

Characteristics of the properties of the compound

№	Indicator name	Unit of measurement	Meaning
1.	Density uncured cured	<i>g/cm³</i>	0,946 0,960
2.	Gelatinization time	hour	1,2
3.	Operating temperature range	<i>K</i>	223 – 323 -50 ÷ 50°C
4.	Peel bond strength with piezoceramic with titanium with polymethyl methacrylate with brass	<i>kg/cm</i>	4,0 10 4,0 10
5.	The dielectric constant		3,2
6.	Dielectric loss tangent		35,10 ⁻³

7. CONVERTER TEST PROCEDURE AND RESULTS

The measurement of the Total conductivity modulus of a separate transducer in the frequency range from 1kg to 1000kHz was carried out by the method of amplitude-phase measurements according to the scheme shown in fig.4.

The device for amplitude-phase measurements contains a generator of harmonic oscillations, a measuring quadripole, a voltage meter and a phase meter. If the converter impedance module is much larger than R and the shunt capacitance C does not have a noticeable effect, then with a stable output signal of the generator, the voltage measured by the voltmeter is proportional to the complex conductivity module ρ of the converter, and the phase difference measured by the phase meter determines the conduction phase.

The total conductivity modulus is determined by the values of active and reactive components:

$$G = \frac{\alpha(\cos\varphi - \alpha)}{R(1 + \alpha^2 - 2\alpha\cos\varphi)};$$

$$B = \frac{\alpha\sin\varphi}{R(1 + \alpha^2 - 2\alpha\cos\varphi)}$$

where α is the ratio of the voltage at the output of the four-band to the input voltage;

φ - measured phase shift angle;

G, B are active and reactive components, respectively.

The graphs of the total conductivity of all converters, as shown in fig.5, lie between curves 1 and 2. The curves have the form of an exponential (the scale is logarithmic along the frequency axis), from which we can conclude that the conductivity modulus is almost purely capacitive in nature.

Thus, comprehensive studies have been carried out to determine the effect of the volume content and structure of the filler, polarization conditions, high static pressures on the main electrophysical, piezoelectric, and physicomachanical properties of polymer-ferroelectric composites. It is shown that compositions based on a thermoplastic polymer matrix (PVDF, PP) filled with particles of rhombohedral piezo-sensitive ceramics have the highest values of the piezoelectric coefficient and piezosensitivity.

Based on piezocomposites, hydroacoustic receiving-transmitting antennas have been created. The storage temperature and service life of the antennas have been determined.

The composition of the adhesive mass was chosen for gluing individual elements with an acoustic screen.

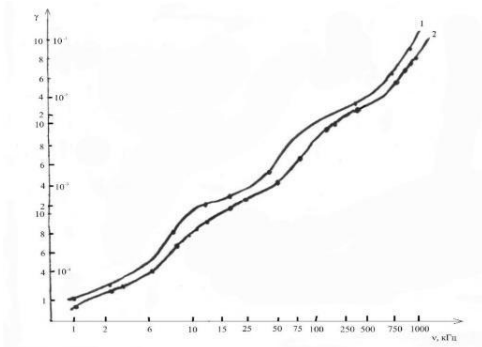


Fig.4. Frequency dependences of the transducer total conductivity modulus.

The optimal compositions of the casting compound are determined, and the influence of various properties of the compound on the characteristics of the antenna is investigated. The achieved parameters for hydroacoustic antennas are primary results that can be the basis for further development of more efficient piezocomposite transceiver antennas for various purposes.

-
- [1] Y. Bai, L. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu. High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites. *J.Appl.Phys.Lett.*, 2000, v.76, №25, pp. 3804-3806.
 - [2] L. Cheng, V. Bhari, T. Mai. Effect of high energy electron of poly (VDF+TLFE) 50:50, 65:35. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec.and Contr.*, 2000, v.47, №4, pp.1290-1307.
 - [3] Dr. Trevor. Acoustic Emission-an NDT technique evolving into a versatile industrial monitoring method, "Meas+Contr"., 1997, 30, 5, pp.141-145.
 - [4] T. Furukawa, K. Fujino, E. Fucuda. Electromechanical properties of epoxy resin and PZT ceramics. – *Jap.J.Appl.Phys.*, 1976, v.15, pp. 2119.
 - [5] G. Fleury, C. Gondard. Piezocomposite technology: An innovative approach to the improvement of N.D.T. performance using ultrasounds. *Frenche J. Poguét, G.Fleury, Jean Luc Guey, Philippe Conche. NDTnet. Ma* 2003, v.7, №05, p.
 - [6] T. Furukawa, K. Ishida, E. Fucada. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics. – *J.Appl.Pys.* 1990, v.50, №7, pp.4904
 - [7] M.S. Khalil, P.O. Henk, H. Johannesson, M.Henriksen. Experimental investigation of the effect oftitanium dioxide and barium titanate additives on DC transient currents in low density polyethylene. – *Annu Rept. Conf. Elec. Insul. And Diel.Phenom.*, Ottawa, 1988, New-York, pp. 460-467.
 - [8] M.A. Kurbanov, A. I. Mamedov, S. N. Musaeva. 2nd Intern. Conf. on Technical and Physical Problems in Power Engineering, Iran, Tabriz, 2004, №97, pp.373-376.
 - [9] M.A. Marcus. Controlling the piezoelectric activity distribution in poly (vinylidene fluoride) transducers. – *Ferroelectrics*, 1981, v.32, pp.149-155.
 - [10] A.I.Mamedov, M.A. Kurbanov, M.G. Shakhtarhtinsky *et.al.* Relationship between piezoelectric, thermal properties and interphase phenomena in polymer-pezolectric composites., *Fizika*, 2000, №4, s.33-36.
 - [11] A.I.Mamedov, M.A. Kurbanov, A.Sh. Gasanov *et.al.* "On influence of structure of piezoelectric phase on pyroelectric properties of polymer-piezoelectric composite". *Fizika*, 2001, c.4, №3, pp.50-52.

DYNAMICS OF THE CURRENT STAGE OF EVOLUTION OF THE UNIVERSE IN
THE GENERALIZED BASIC MODEL OF CHAPLYGIN GAS

A.E. MAMMADOVA

*Moscow State University named after M.V. Lomonosov Baku Branch
AZ 1118, Baku, +994513300206, aliyadupon@gmail.com*

To describe the observed dynamics of the universe, we have to assume that dark energy represents the dominant component of the universe. One of the mechanisms explaining the occurrence of cosmological acceleration may be the vacuum energy (or, equivalently, the cosmological constant or the Λ -term) with $P = -\rho$. Another form of dark energy can be represented by a scalar field ϕ with a canonical kinetic term and a very small mass. The purpose of this article is to study the current stage of accelerated expansion of the universe, in which dark energy is a changing Chaplygin gas. This well-studied model of dark energy with a nonlinear equation of state has often been discussed in modern cosmology, it includes the energy-momentum tensor $T_{\mu\nu}$, density ρ , and pressure p , of an ideal liquid.

Keywords: scale factor, dark energy, accelerated expansion of the Universe, Chaplygin gas, Friedmann equation, polytropic equation

1. INTRODUCTION

Modern cosmology studies the large-scale structure and features of the evolution of the Universe. The last decades have been marked by a significantly new stage in cosmological research, which is caused by the improvement of observational methods and techniques, which made it possible to discover new properties and regularities inherent in the evolution of the Universe. If at the beginning of the last century the main result of cosmological observations was the discovery of an accelerated expansion of the Universe, then already today a number of observational manifestations are known that make it possible to study the dynamics of the early Universe and build theoretical models describing its further evolution.

We write out the Friedmann-Lemaitre-Robertson-Walker (FLRW) metric for a homogeneous and isotropic space, which is determined by two quantities, $a(t)$ and K , which are found from the Einstein equations.

$$d\tau^2 = dt^2 - a^2(t) \left[\frac{dx^2}{1 - Kr^2} + r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta d\phi^2) \right].$$

The basic equations of the general theory of relativity include the Hilbert-Einstein equations, which are presented in the following form:

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2}Rg_{\mu\nu} = \frac{8\pi G}{c^4}T_{\mu\nu}$$

Einstein's equations are non-linear hyperbolic equations of the second order with respect to the components of the metric tensor $g_{\mu\nu}$, the right side of which depends on the components of the energy-momentum tensor of matter distributed in the space-time under study.

The tensor expression on the left side of the Einstein equations is usually called the Hilbert-Einstein tensor.

In a homogeneous isotropic model of the Universe, the (00)-component of the Einstein equations has the form:

$$H^2 \equiv \left(\frac{\dot{a}}{a}\right)^2 = \frac{8\pi}{3}G\rho - \frac{K}{a^2}.$$

This equation is called the Friedmann equation; it relates the rate of expansion of the Universe (the Hubble parameter $H = \dot{a}/a$ with the matter energy density ρ and spatial curvature.

Since we assume that ordinary matter does not interact with Chaplygin gas, we must write down separate non-explosive equations for the energy densities ρ and p in the Friedman—Lemaitre—Robertson-Walker geometry:

$$\dot{\rho} + 3H(p + \rho) = 0. \quad (1)$$

The generalized Chaplygin gas — is an ideal liquid with a polytropic equation of state:

$$p = \frac{A}{\rho^\alpha}. \quad (2)$$

2. STATE EQUATION $\rho = \frac{A}{\rho^\alpha}$

We will look for a solution to the Chaplygin gas problem for a flat universe (observational data indicate that for modern measurement accuracy $K = 0$). Substitute the barotropic equation (2) into equation (1):

$$a(\rho) = \text{const} \exp \left(-\frac{1}{3} \int \frac{d\rho}{-\frac{A}{\rho^\alpha} + \rho} \right),$$

$$a(\rho) = \text{const} \exp \left(-\frac{1}{3} \int \frac{d\rho^{\alpha+1}}{(\alpha+1)[\rho^{\alpha+1} - A]} \right),$$

from where follows

$$a(\rho) = \frac{1}{(\rho^{\alpha+1} - A)^{\frac{1}{3(\alpha+1)}}}. \quad (5)$$

From equation (5) we obtain the dependence $\rho(a)$:

$$\rho = \left(A + \frac{B}{a^{3(\alpha+1)}} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}}. \quad (6)$$

The expression where ρ is a function of the scale factor is substituted into the energy equation:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\dot{a}}{a} \right)^2 &= \frac{\kappa}{3} \left(A + \frac{B}{a^{3(\alpha+1)}} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}}, \\ \frac{da}{a \left(A + \frac{B}{a^{3(\alpha+1)}} \right)^{\frac{1}{2+2\alpha}}} &= \sqrt{\frac{\kappa}{3}} dt, \\ \frac{(a^{-3(1+\alpha)}B + C)^{-1/(2+2\alpha)} da}{a} - \frac{\sqrt{\kappa} dt}{\sqrt{3}} &= 0, \end{aligned}$$

$$\frac{(A + a^{-3(\alpha+1)}B)^{-1/(2+2\alpha)}}{a} = \frac{\sqrt{\kappa} \frac{dt(a)}{da}}{\sqrt{3}},$$

$$\frac{dt(a)}{da} = \frac{\sqrt{3}(A + a^{-3-3\alpha}B)^{-1/(2+2\alpha)}}{\sqrt{\kappa}a}.$$

We will save the general solution for the scale factor in the form of quadratures

$$t(a) = \int \frac{\sqrt{3}(A + a^{-3-3\alpha}B)^{-1/(2+2\alpha)}}{\sqrt{\kappa}a} da.$$

Now let's consider the special cases when $\alpha = 1, 2, 3$. Since the late stage of the evolution of the Universe is considered, when a is large, the resulting expression (6) can be decomposed into a series at $a \rightarrow \infty$:

$$\rho = \left(A + \frac{B}{a^{3(\alpha+1)}} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}} = A^{\frac{1}{1+\alpha}} \left[1 + \frac{B}{Aa^{3(\alpha+1)}} \right]^{\frac{1}{1+\alpha}},$$

$$\left(1 + \frac{B}{Aa^{3(\alpha+1)}} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}} = 1 + \frac{B}{(1+\alpha)Aa^{3(\alpha+1)}} - \frac{\alpha B^2}{2(1+\alpha)^2 A^2 a^{6(\alpha+1)}} + O\left(\left(\frac{B}{Aa^{3(\alpha+1)}} \right)^n \right)$$

$$\rho(a) = {}^{1+\alpha}\sqrt{A} + \frac{B {}^{1+\alpha}\sqrt{A}}{(1+\alpha)Aa^{3(\alpha+1)}} - \frac{{}^{1+\alpha}\sqrt{A}\alpha B^2}{2(1+\alpha)^2 A^2 a^{6(\alpha+1)}},$$

$$\left(\frac{\dot{a}}{a} \right)^2 = \frac{\kappa}{6} \frac{a^{-6(1+\alpha)} A^{-2+\frac{1}{1+\alpha}} (-B^2 \alpha + 2a^{3+3\alpha} AB(1+\alpha) + 2a^{6+6\alpha} A^2 (1+\alpha)^2)}{(1+\alpha)^2}.$$

So, let's find a solution for $\alpha = 1$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\dot{a}}{a} \right)^2 &= \frac{\kappa}{24} \left(-\frac{B^2}{\sqrt{A^3} a^{12}} + 4\frac{B}{\sqrt{A} a^6} + 8\sqrt{A} \right), \\ \frac{da}{\left[8\sqrt{A} a^2 + \frac{4B}{\sqrt{A} a^4} - \frac{B^2}{\sqrt{A^3} a^{10}} \right]^{\frac{1}{2}}} &= \sqrt{\frac{\kappa}{24}} dt, \\ t(a) &= \int \frac{2\sqrt{6} a^5}{\sqrt{\kappa} \sqrt{\frac{8A^2 a^{12} + 4ABa^6 - B^2}{A^{\frac{3}{2}}}}} da, \end{aligned}$$

after integration we get

$$t(a) = \frac{\ln(|4\sqrt{16A^2 a^{12}} + 8ABa^6 - 2B^2 + 16Aa^6 + 4B|)}{\sqrt[4]{A}\sqrt{12\kappa}}$$

Given that a is large, we will leave only the leading terms

$$t(a) = \frac{\ln|32Aa^6|}{\sqrt[4]{A}\sqrt{12\kappa}}$$

Denote the constants as $C = \frac{1}{\sqrt[4]{12\kappa}\sqrt[4]{A}}$, then decomposing the resulting expression into a series up to the first three terms, we get:

$$t(a) = C \left[32Aa^6 - 1 - \frac{(32Aa^6 - 1)^2}{2} + \frac{(32Aa^6 - 1)^3}{3} \right]$$

The resulting expression describes the evolution of the scale factor as a function of time for a flat universe in the Chaplygin Gas model for a given parameter $\alpha = 1$.

We will perform similar calculations for the second special case when $\alpha = 2$:

$$\left(\frac{\dot{a}}{a} \right)^2 = \kappa \left(-\frac{B^2}{27\sqrt[3]{A^5} a^{18}} + \frac{B}{9\sqrt[3]{A^2} a^9} + \frac{\sqrt[3]{A}}{3} \right),$$

$$\frac{da}{\left[\frac{a^2 \sqrt[3]{A}}{3} + \frac{B}{9\sqrt[3]{A^2} a^7} - \frac{B^2}{27\sqrt[3]{A^5} a^{16}} \right]^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{\kappa} dt,$$

$$t(a) = \int \frac{\sqrt[3]{A} a^8}{\sqrt{\kappa} \sqrt{9A^2 a^{18} + 3ABa^9 - B^2}},$$

from where we find

$$t(a) = \frac{\ln(|2\sqrt{9A^2 a^{18}} + 3ABa^9 - B^2 + 6Aa^9 + B|)}{3^{\frac{3}{2}} \sqrt[6]{A} \sqrt{\kappa}}.$$

decomposing in a row, we get:

$$t(a) = C \left[12Aa^9 - 1 - \frac{(12Aa^9 - 1)^2}{2} + \frac{(12Aa^9 - 1)^3}{3} \right]$$

And finally, consider the last special case for α given 3:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\dot{a}}{a} \right)^2 &= \kappa \left(-\frac{B^2}{32\sqrt[4]{A^7}a^{24}} + \frac{B}{12\sqrt[4]{A^3}a^{12}} + \frac{\sqrt[4]{A}}{3} \right), \\ \frac{da}{\left[\frac{a^2\sqrt[4]{A}}{3} + \frac{B}{12\sqrt[4]{A^3}a^{10}} - \frac{B^2}{32\sqrt[4]{A^7}a^{22}} \right]^{\frac{1}{2}}} &= \sqrt{\kappa} dt, \\ t(a) &= \int \frac{4\sqrt[7]{6A^8}a^{11}}{\sqrt{\kappa}\sqrt{32A^2a^{24} + 8ABa^{12} - 3B^2}} \end{aligned}$$

from where we get

$$t(a) = \frac{\sqrt{6} \ln \left(\left| 2^{\frac{7}{2}} \sqrt{32A^2a^{24} + 8ABa^{12} - 3B^2} + 64Ca^{12} + 8c \right| \right)}{3 \cdot 2^{\frac{5}{2}} \sqrt[8]{A} \sqrt{\kappa}}.$$

The final expression will take the form:

$$t(a) = C \left[128Aa^{12} - 1 - \frac{(128Aa^{12} - 1)^2}{2} + \frac{(128Aa^{12} - 1)^3}{3} \right]$$

the obtained three expressions for $t(a)$ describe the growth of the scale factor with time in the modern stage of the evolution of the Universe, the stage of secondary inflation corresponding to accelerated expansion. The main result of cosmological research over the past few years is this: the existence of dark energy and the anti-gravity created by it is reliably and has now been definitively proven. The establishment of the mechanism causing cosmological acceleration is currently one of the central problems of modern cosmology and fundamental physics.

3. CONCLUSION

At the moment, the cosmological Lambda Cold Dark Matter (Λ CDM) has a number of disadvantages, which is why alternative models describing the accelerated expansion of the Universe at the modern

cosmological stage are being considered. In this paper, we obtain a general solution of the Chaplygin gas problem for a flat universe in quadratures:

$$t(a) = \int \frac{\sqrt{3}(A + a^{-3-3\alpha}B)^{-1/(2+2\alpha)}}{\sqrt{\kappa}a} da.$$

and three numerical solutions for three special cases:

$$t(a) = C \left[32Aa^6 - 1 - \frac{(32Aa^6 - 1)^2}{2} + \frac{(32Aa^6 - 1)^3}{3} \right],$$

$$t(a) = C \left[12Aa^9 - 1 - \frac{(12Aa^9 - 1)^2}{2} + \frac{(12Aa^9 - 1)^3}{3} \right],$$

$$t(a) = C \left[128Aa^{12} - 1 - \frac{(128Aa^{12} - 1)^2}{2} + \frac{(128Aa^{12} - 1)^3}{3} \right].$$

This model should be expanded and this will be a task for future research.

-
- [1] *Lado Samushia*. Constraining scalar field dark energy with cosmological obserbations., 2009.
 - [2] *P. A. R. Ade et al.* Planck 2015 results. XIII. Cosmological parameters. *Astron. Astrophys.*, 594:A13, 2016, arXiv:1502.01589.
 - [3] *David H. Lyth and R. Andrew*. Liddle the primordial density perturbation: Cosmology, inflation and the origin of structure., Cambridge University Press., 2009.
 - [4] *Yu.E. Penionzhkevich*. Nuclear Astrophysics, Preprint of the Joint Institute for Nuclear

Research, Dubna., 2009.
Silvia Behar and Moshe Carmeli. Cosmological Relativity: A new theory pf cosmology, Department of Physics, Ben Gurion University, Israel.

- [5] *V. Gorini, A. Kamenshchik, U. Moschella, V. Pasquier*. The Chaplygin gas as a model for dark energy.
- [6] *Olga Avsajanishvili*. Cosmological models of dark energy: theory and observations, Ilia State University, Tbilisi., 2019.

INFLUENCE OF UV IRRADIATION AND BIOFILLERS ON
THE IR SPECTRUM OF LDPE

ELDAR M. GOJAEV

Azerbaijan Technical University, H.Javid ave. 25. Baku Azerbaijan
geldar-04@aztu.edu.az

SHARAFKHANIM V. ALIYEVA

Azerbaijan Technical University, H.Javid ave. 25. Baku Azerbaijan
sharafxanim@aztu.edu.az

SHUJAYAT A. ZEYNALOV

Azerbaijan Technical University, H.Javid ave. 25. Baku Azerbaijan
sucaetz@aztu.edu.az

SEVINJ S. OSMANOVA

Azerbaijan Technical University, H.Javid ave. 25. Baku Azerbaijan
sevinc_osman@aztu.edu.az

The paper presents the results of a study of the IR spectra of high-pressure polyethylene (LDPE), modified with fish bone (FR) composites $LDPE+x\text{vol. \% FB}$ taken on a Fourier spectrometer, in the frequency range of $4000-400\text{cm}^{-1}$. It was found that the introduction of fishbone modifiers into HDPE in the optimal amount does not contribute to the appearance of new intense absorption bands, i.e., does not change the overall structure of the composites. This means that the fishbone modifier is process compatible with LDPE. The introduction of fish bone filler into LDPE promotes a noticeable change in the intensity of the formation of C=O groups (1720cm^{-1}), which is a measure of the oxidative degradation of polymer chains. The results show that the introduction of fish bones into low-density polyethylene structures contributes to the formation of an optimal and stable structure, which, in turn, prevents the intense development of the photooxidative process caused by ultraviolet irradiation.

Keywords: UV irradiation, biofillers, LDPE, IR spectra, fish bone

INTRODUCTION

At present, in many areas, ranging from household appliances to special-purpose equipment, electret microphones, dosimeters, pressure sensors, air filters, electromechanical converters, etc. Polymer composite materials are widely used [1,2]. The scope of application of modified polymeric materials with a certain combination of properties inherent in a particular material is expanding. As a rule, modifiers change the supramolecular structure, which largely determines the physicochemical and mechanical properties of the polymer and composites based on them. The nature of the influence of additives on the supramolecular structure and properties of the polymer is determined simultaneously by the amorphous and crystalline phases. It is known that the nature of structure formation in composites also depends on the external conditions in which the formation of supramolecular structures occurs. Fillers play the role of artificial crystallization nuclei, which leads to a change in the properties of the material. Thus, by changing the type of fillers, it is possible to control the properties of polymer-based composites.

The main reason for supramolecular formation is the superiority of intramolecular interaction forces between groups of atoms that make up a polymer macromolecule over intermolecular interaction forces

and the high flexibility of macromolecules. Based on the above material and the role of the filler in the study of composites, we chose fish bones as a filler, which have stable physical parameters [3], which have a huge raw material base in nature. We assume that these distinctive properties of this material should be reflected in the properties of biopolymer composites.

In recent years, much attention has been paid to obtaining new composite materials modified with additives of biological origin [4]. In this direction, we and foreign researchers have obtained and studied biocomposites with various modifiers [5,6]. The study of the resistance of composite materials to external influences plays an important role in solving practical problems. External influences adversely affect the appearance, structure, and properties of materials and lead to significant material damage. Examples of environmental influences include solar radiation (ultraviolet radiation, visible light and x-rays). As you know, the sun's rays in one way or another negatively affect polymeric materials. Under the influence of radiation, the structure and interatomic bonds of polymers are destroyed, and these effects on macromolecules cause oxidation of the material, which, in turn, changes color and worsens mechanical and physical properties. In addition, other factors such as temperature changes, humidity, excess oxygen, and ultraviolet radiation further exacerbate the effects.

However, the ultraviolet rays contained in the sun's rays are more likely to affect the absorption of the material. Most polymers used in industry and in everyday life are subject to drastic changes under the influence of ultraviolet light; color changes; loses the brightness of its surface; cracks on surfaces; sometimes the material is completely destroyed. The rate of dissipation increases with the duration and intensity of the sun's rays. This effect is called ultraviolet aging of the material and refers to one of the types of polymer aging. [7, 8]. It is known that IR spectroscopy is widely used in structural analysis. The IR spectrum is used as a source of primary information about a compound of a known nature, while only individual features of the structure are revealed, which make it possible to outline a rational plan for further research. Infrared spectroscopy is currently used by organic physicists most often due to its versatility, the possibility of direct and independent determination of a number of important functional groups and structural fragments in small amounts of the studied substance in any of its state of aggregation and without any significant limitation of physical and chemical properties.

In the light of the foregoing, this work is devoted to obtaining new composite materials with fillers of biological origin and studying the effect of ultraviolet radiation on their structure.

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

To obtain biocomposites, high-pressure polyethylene (LDPE) grade *M-158* was used as a matrix, and fish bone (FB) was used as a filler. To obtain filler powders, at the beginning, the fish bones were thoroughly cleaned and dried by gradually increasing the temperature from room temperature to 50°C, keeping at this temperature for 24 hours, then the fish bones dried in this way were ground into powder in a special mill. The content of the biofiller in the composites ranged from 1 to 7 vol.%. Composites were obtained from a homogeneous mixture of powders of matrix components and filler using a heated press at a temperature of 420K and a pressure

of 15MPa. Hardening crystallization mode-rapid cooling of samples in a water-ice mixture.

Irradiation of the samples with UV rays was carried out using a *DRSh-500* illuminator. The main parts of the illuminator are a spherical mercury-quartz ultrahigh-pressure lamp of the *DRSh-500M* type and a hemispherical consul. Mercury-quartz lamp *DRSH-500* is a powerful, concentrated source of radiation in the visible and ultraviolet parts of the spectrum. The lamp operates in a limited volume (casing), the dimensions of the casing and the conditions for its ventilation are such that the air temperature at a distance of 6cm from the walls does not exceed 523K. Samples with a thickness of 40μm are attached to a duralumin frame using a holder fixed to a tripod. UV rays are directed towards the center of the film. The distance from the source to the sample is 25cm. UV rays hit the sample at a right angle. The experiment was carried out at room temperature with water cooling. The mode of the experiment is as follows: the lamp is ignited using an inductor with a spark length of 15-20mm. Rated voltage on the lamp 70V, current 7.5A. In this case, the resulting nominal luminous flux is 22500lm. The brightness in the center of the column is 150Mnt. The duration of the irradiation of the sample is 15 hours.

To study structural changes in biocomposites, we used the IR spectroscopy technique based on measuring the transmission spectra of translucent films. The spectra were taken on a Varian 640 *FT-IR* IR-Fourier spectrometer in the wavelength range 4000-400cm⁻¹. Samples for research were obtained in the form of thin films 1–10μm thick and 8x30mm² in size by step-by-step pressing under a pressure of 6·10⁴N/m² at room temperature using a special Varian mold.

RESULTS AND DISCUSSION

In fig.1. IR spectra of pure low-density polyethylene are given. As follows from fig.1. on the IR spectrum at 700, 1367, 1500 and 2900cm⁻¹ clearly defined maxima are observed, and at 2150 and 2380cm⁻¹ there are clear minima.

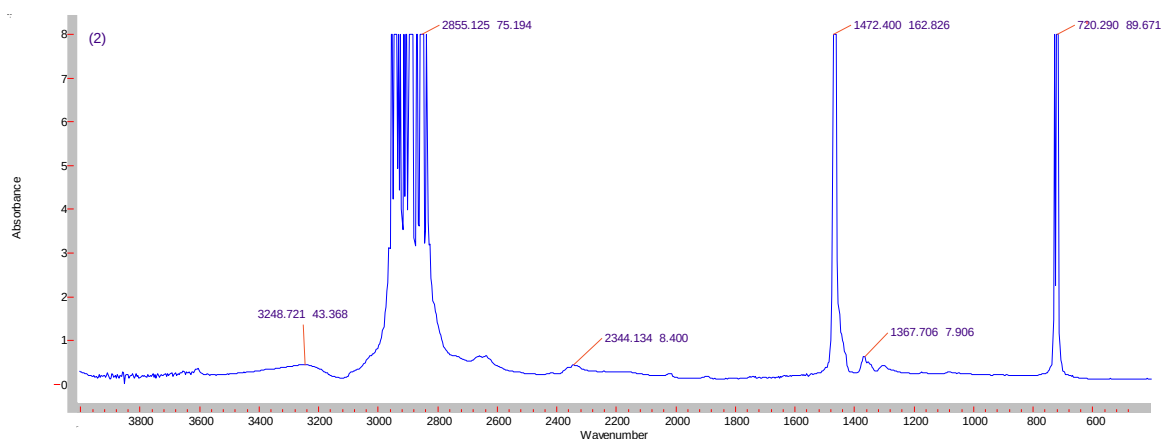


Fig.1. IR spectrum of pure low density polyethylene

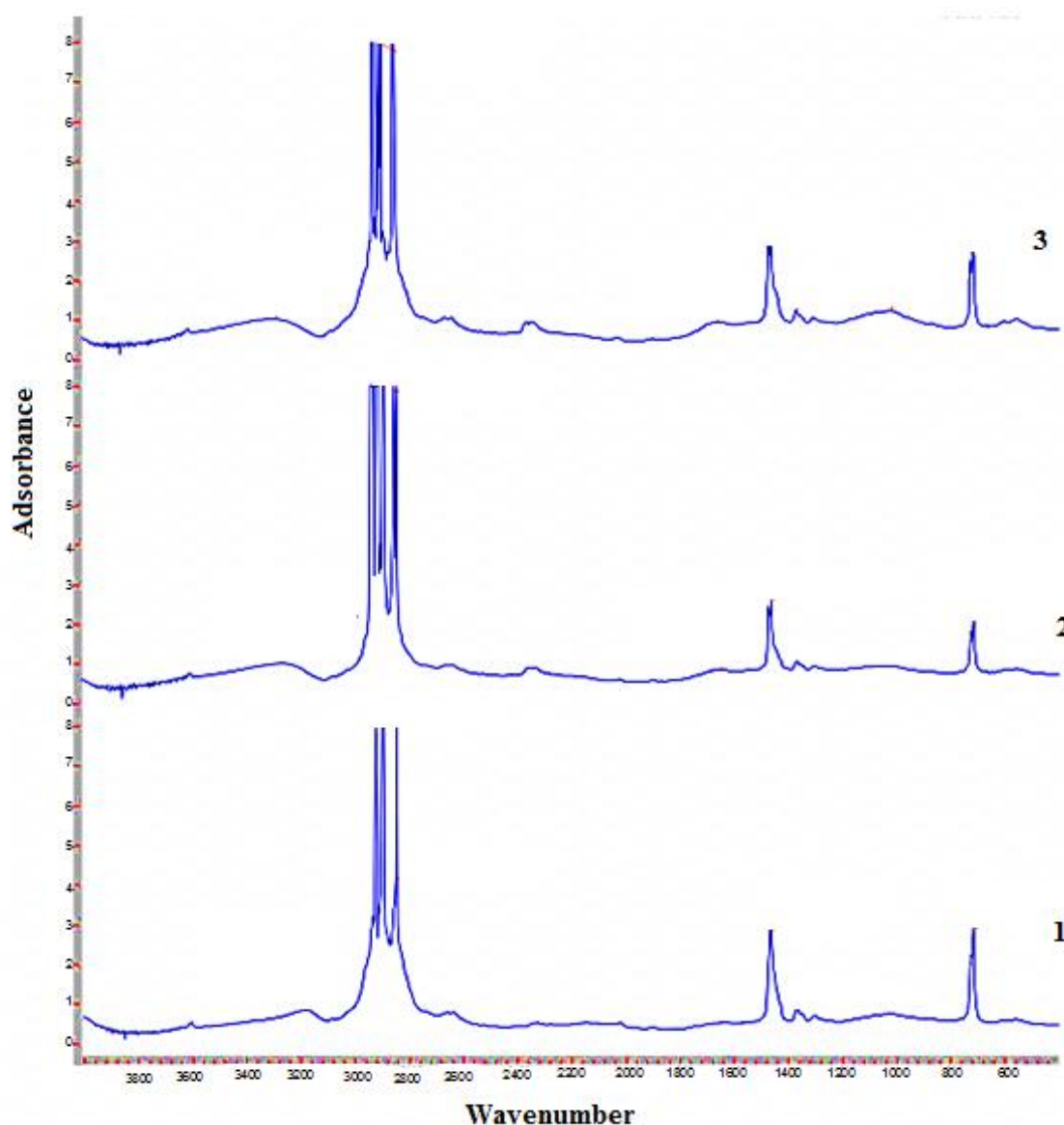


Fig.2. IR spectra of biocomposites $LDPE + x \text{ vol\% FB}$; (where: 1- $x=3$, 2- $x=5$, 3- $x=7$) in the frequency range $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$

The results of the study of the IR spectra of composites modified with fish bone are shown in fig. 2.a. The studies were carried out in composites with fillers 3; 5; 7 vol% RK. As follows from fig. 2. maxima appear on the IR spectrum of biocomposites at 719, 728, 1367, 1467 and 2900cm^{-1} . With an increase in the volume content of the filler, additional maxima appear in the IR spectrum at 2330 and 560cm^{-1} .

The IR spectra of the same biocomposites irradiated with UV rays for 15 hours were studied. As follows from fig. 3, no significant changes are observed in the IR spectrum of biocomposites after irradiation, only at 3960cm^{-1} a noticeable maximum appears, while the remaining maxima are preserved.

A comparison of the IR spectra of films and composites based on LDPE shows that the added amounts of fillers do not contribute to the appearance of new absorption bands; practically do not change the shape of their IR spectra. This gives us reason to assume that these modifiers in the proposed amount

are technologically compatible with LDPE, i.e., they mainly affect the physical structure of LDPE.

In all studied composites of $LDPE + x \text{ vol\% FB}$ with a frequency range of $1460\text{--}1466\text{cm}^{-1}$, bands are clearly defined, which, in combination with unresolved weak bands at frequencies of $1644\text{--}1367\text{cm}^{-1}$, are a characteristic feature of the aromatic ring. The assumption of the presence of an aromatic ring is confirmed by strong absorption in the frequency range of $3000\text{--}2800\text{cm}^{-1}$, the region of stretching vibrations of hydrogen sp^2 with hybrid carbon atoms. The compound also contains alkyl radicals (side chains on the aromatic ring), as evidenced by strong absorption in the range of $2800\text{--}3000\text{cm}^{-1}$, as well as bands of corresponding bending vibrations at $1467\text{--}1362\text{cm}^{-1}$. In the region of $2000\text{--}1800\text{cm}^{-1}$, there are weak absorption bands, which are important for determining the number and position of substituents.

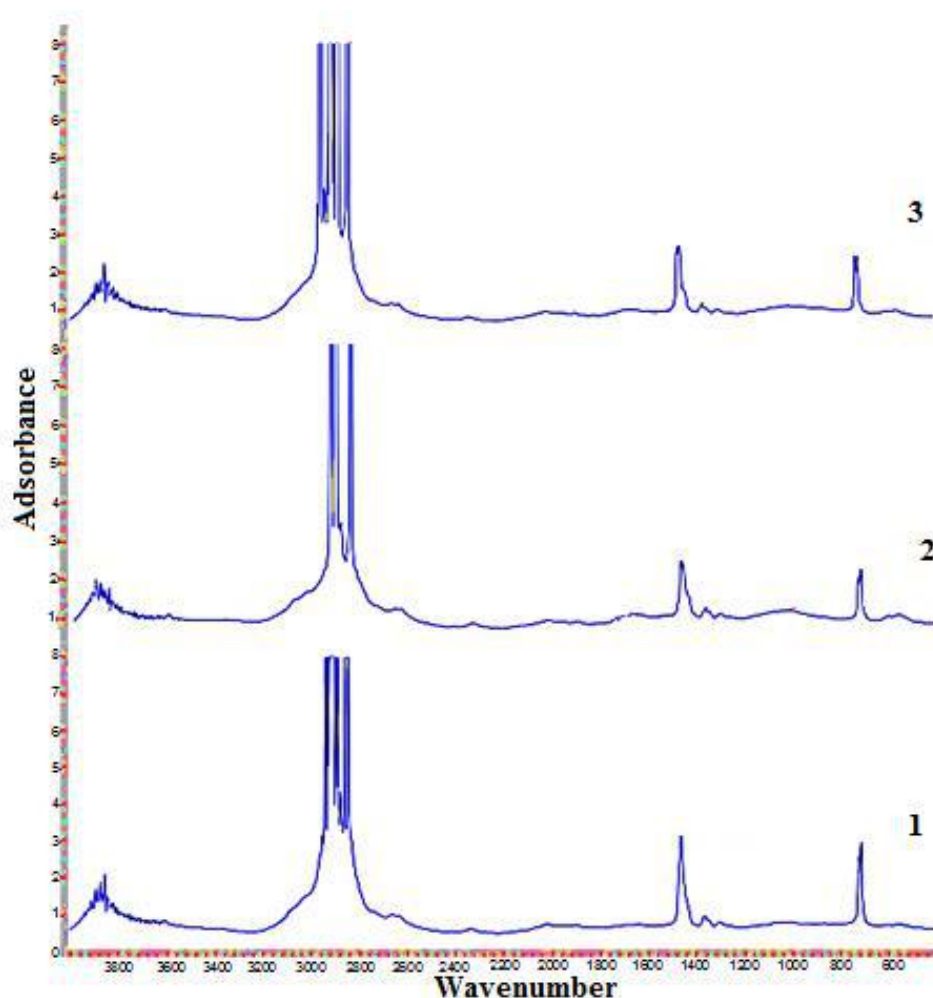


Fig.3. IR spectra of biocomposites LDPE+x vol% FB; (where: 1-x=3, 2-x=5, 3-x=7) in the frequency range 4000-400 cm^{-1} irradiated with UV rays for 15 hours.

A very strong band of out-of-plane bending vibrations of aromatic hydrogen at 730 cm^{-1} is also characteristic of ortho-substituted benzene derivatives.

The spectrum does not show characteristic bands of hydrogen-containing functional groups OH, NH, SH.

- [1] D.D.L.Chung. In Composite Materials: Functional Materials for Modern Technologies, New York: Springer, 2003, pp. 125.
- [2] K.J. Narayana and R.G. Burela. Mater. Today: Proc., 2018, vol. 5, no. 2, pp. 5580–5590.
- [3] E.M.Gojaev, Sh.V.Alieva and N.B.Nadirova. Aktual'n. Probl. Gumanit. Estestv. Nauk, 2015, no. 11-5, pp. 5
- [4] E.Tuncer, I.Sauers, D.R.James, A.R.Ellis, et al., Nanotechnology., 2007, vol. 18, 025703.
- [5] E.M.Gojayev, Sh.V.Aliyeva, X.S.Khalilova, G.S.Jafarova S.H.Jabarov. International Journal of Modern Physics B, 2019, vol.33, pp.1950309 (10 p.) C. Huang, Q.M. Zhang, G. de Botton and K. Bhattacharya. Appl. Phys. Lett., 2004, vol. 84, pp. 4391–4393.
- [6] J.L.Jordan, D.T.Casem, J.M.Bradley, A.K.Dwivedi, et al., J. Dyn. Behav. Mater., 2016, vol. 2, pp. 411–420.
- [7] R. Strapasson, S.C. Amico, M.F.R. Pereira and T.H.D. Sydenstricker. Polym. Test., 2005, vol. 24, pp. 468–473.
- [8] S. Ramakrishna, J. Mayer, E.Wintermantel and K.W.Leong. Compos. Sci. Technol., 2001, vol. 61, pp. 1189–1224

PLASMONIC BEHAVIORS OF $\text{MnBi}_2\text{Te}_4 \cdot n(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ IN ULTRAVIOLET (UV) RANGES

ELVIN ALIZADE

Spectroscopic Ellipsometry lab, Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, AZ 1143 Baku, Azerbaijan
E-mail: AlizadeElv@gmail.com

In the current paper, based on spectral ellipsometry measurements, a strong plasma response in the ultraviolet (UV) spectrum for $\text{MnBi}_2\text{Te}_4 \cdot n(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ compounds was investigated. $\text{MnBi}_2\text{Te}_4 \cdot n(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ is a range of narrow gap ternary semiconductors, also highly interested 3D topological insulators. It was found that the plasma response of the studied compounds covers a wide range of the visible region from 1.3eV to 6eV. For compounds with $n=1,2,3,4,5,6$ and ∞ , the limiting plasma resonance energy for the air/sample surface falls in the UV region of photon energies for the $n=0$ compound and is not visible in the range measured by the device.

KNAKU815BBA206876

Keywords: plasmon, ellipsometry

1. INTRODUCTION

The development of plasmonics and creation of an element based on it for various applications has been updated in recent years. Plasmonics finds applications in metamaterials, metasurfaces, photonic integrated circuits and photonic logic circuits, and other photonic structures. The search for new materials and structures with a plasma response and its control is fundamental at the moment.

The plasma response in structures of the tetradyte type covers a wide region in the visible light spectrum, which is reflected in the results of other authors [1]. The plasma response of semiconductors in the ultraviolet (UV) range is probably associated with strong interband transitions or valence electrons. Thus, the study of this phenomenon will provide important information about the nature of band structures and even about topological effects.

2. EXPERIMENT AND RESULTS

The structures under study were characterized using X-ray diffractometry and Raman scattering that were previously published in [2].

The measurements of the optical properties for these structures were carried out on a spectroscopic ellipsometer J.A. Woollam M2000DI in the range of photon energies from 0.73 to 6.3eV. The angles of Ψ and Δ were measured ellipsometrically, and the dielectric function was extracted from the obtained results. Within the framework of this work, only the real part of the dielectric function was studied. The region of the spectrum with a negative real dielectric function is the region with a plasma response. For excitation of a plasmon, it is important to fulfill the Frohlich condition [3]:

$$|\varepsilon_a + 2\varepsilon_1| = 0$$

Here, ε_a is the dielectric constant of the environment and ε_1 is the real part of the dielectric function.

Figure 1 shows a graph of the real part of the dielectric function in the photon energy range from 1 to 6eV with the observed plasma response.

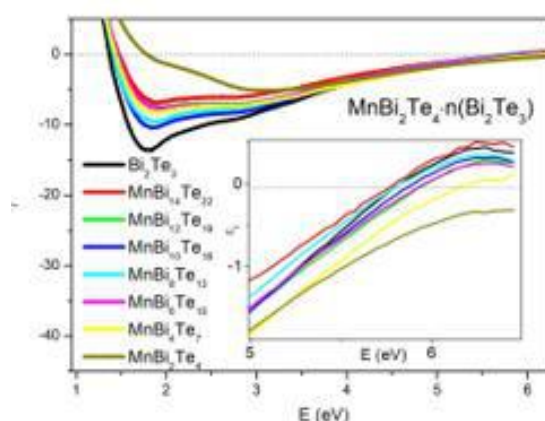


Fig. 1. Graph of the real part of the dielectric function of $\text{MnBi}_2\text{Te}_4 \cdot n(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$. Insert: Plot of the real part of the dielectric function at the 0 intersection point.

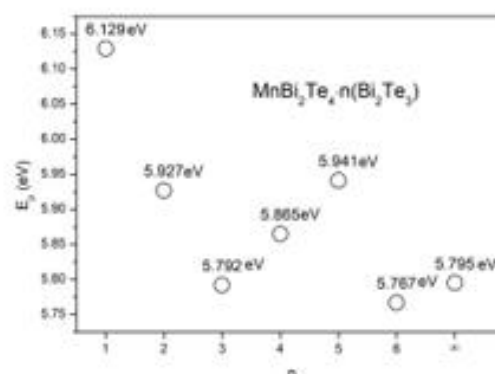


Fig.2. Plasmon resonance energies for $\text{MnBi}_2\text{Te}_4 \cdot n(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ with $n=1,2,3,4,5,6$

As can be seen from the graphs, the plasma response for different materials covers a wide range of light from 1.3eV to 6eV and tends to change for different compositions.

Figure 2 shows the energies of the plasmon resonance observed in compositions with different n . For $n=0$, plasmon resonance was not observed in the

studied spectrum, but this does not mean the absence of plasma resonance.

-
- [1] J. Yin, H. Krishnamoorthy, G. Adamo *et al.* 2017, NPG Asia Mater 9, s.425.
- [2] Z.S. Aliev, I.R. Amiraslanov, D.I. Nasonova, A.V. Shevelkov, N.A. Abdullayev, Z.A. Jahangirli, E.N. Orujlu, M.M. Otrokov, N.T. Mamedov, M.B. Babanly & E.V. Chulkov, 2019, Journal of Alloys and Compounds 789, pp. 443-450.
- [3] A. Stefan. Maier, 2007, Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer, New York, NY, 2

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ELECTROCHEMICALLY
FABRICATED TiO₂ THIN FILMSSh.O. EMINOV, Kh.D. JALILOVA, S.A. ALIYEV, N.N. MUSAYEVA, A.A. RAJABLI,
G.H. MAMMADOVA, J.A. GULIYEV, S.H. ABDULLAYEVA, I.I. GURBANOV*Institute of Physics of NAS Azerbaijan, H.Javid ave.,131, AZ1143, Baku, Azerbaijan**e-mail : shikhamirem@gmail.com*

Several key aspects of the self-organization of nanotubes in RF sputtered titanium (Ti) thin films formed by the anodization process has been investigated. Fabrication procedures included radiofrequency magnetron deposition of InSnO₂ (ITO) thin film and Ti thin films on transparent glass wafer followed with electrochemical anodization of Ti in fluorine and aqueous-containing electrolytes. Finally, the obtained Glass/ITO/TiO₂ structures were annealed at 450°C for 2h in the air to convert the amorphous both as-anodized TiO₂ and ITO into crystalline ones. The observation of surface morphology for TiO₂ films carried out using both atomic force microscopy operating in contact mode and by scanning electron microscope. The structural properties of the samples were characterized by using X-ray diffractometry. The optical properties were studied by using spectroscopic ellipsometry, UV-VIS spectrophotometry, as well as Raman spectroscopy. Highly ordered TNT arrays of 40-45nm pore diameter with a high degree of optical transmission were obtained. It has been established that, anodization time has an effect on the surface morphology and regularity of the pores. The longer the anodization time, the more regular are the porous structure. XRD pattern of the TiO₂ /ITO structure has shown the existence of the anatase phase of polycrystalline TiO₂. Polyform phases of rutile and brookite weren't revealed. The films are transparent in the region of 900-360nm with a transmittance of about 70–80% of light and exhibit strong absorption in the UV region with a wavelength shorter than 360nm. The Raman spectra confirm the presence of most of the modes directly typical only of the anatase phase and exclude the presence of rutile and brookite phases. Ellipsometry studies allowed it to create an optical model of experimentally obtained glass/ITO/TiO₂ structure consisting of five layers with different thicknesses and constituents.

Keywords: TNT, TiO₂; InSnO₂, ITO, magnetron sputtering, anodic oxidation, TiO₂ nanotube**PACS:** 78.67. Rb, 78.67. Qa, 78.67.Bf, 81.07.De, 88.40.H

1. INTRODUCTION

The development of metal oxide thin films of controlled surface roughness and complexity presents a significant theoretical and technological importance, offering an exciting opportunity for developing a new class of materials with unique physical, chemical, optical and electronic properties [1-7]. Owing to their advanced physical and chemical properties and potential applications in the field of solar energy collection, bio nano- and gas sensors, catalysts, etc., a self-organized, highly ordered array of cylindrical shaped titanium dioxide (TiO₂ or titania) thin films have recently attracted a particularly increased attention because of their extended use in a multitude of applications.

This material is a non-toxic and biocompatible wide-bandgap (3.2–3.30eV) *n*-type semiconductor with extremely high resistivity. It can exist in three main polymorphs: namely anatase, rutile, and brookite.

The first two of them exhibit a tetragonal crystal structure, whereas the third of them (brookite) has an orthorhombic crystal structure. TiO₂ is one of the most desired photocatalysts for environmental and renewable energy applications.

Nanotube arrays of TiO₂ (TNT) have many excellent properties such as specific surface area, high adsorption capacity, and so on. They are being applied to many fields, such as environmental applications including the purification of wastewater, hydrogen generation by water splitting, solar photovoltaic based electricity production, gas sensor, and so on [1-12]. In

[12] it has been stated that this better catalytic activity of TiO₂/ITO samples is related to a perfect crystalline structure, preventing the recombination of charge carriers.

Because TiO₂ films have a high refractive index and demonstrate high photocatalytic activity, they are usually placed directly onto the top of transparent conductive indium tin oxide (ITO) films [14,15]. The ability to control the properties of TNT layers formed on transparent and conductive substrates is the key to practical applications in various fields.

Many techniques have been used to prepare TiO₂ films [8-12], such as reactive magnetron sputtering chemical vapor deposition, pulsed laser deposition, sol-gel deposition), and reactive sputtering and anodic oxidation.

The anodic oxidation technique has emerged as one of the most promising techniques. Since the first decades of the 20th century, this electrochemical process has been intensively used for a broad range of industrial applications, including surface finishing, automobile engineering, machinery, corrosion protection, and so on.

The use of electron microscopes in the 1950s revealed the nanoporous and nanotubular structure of anodic oxides and made it possible to establish the effect of the different fabrication parameters on the physical and chemical properties of the prepared structures.

In this work, we present the results of investigations on processing and nanostructural characteristics of TiO₂ porous thin films grown on the transparent glass substrates using magnetron sputtering

techniques, electrochemical anodization, as well as thermal annealing.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparation of Glass/ITO/TiO₂ structure

The glass substrates were cut into 1.5 by 2 cm pieces and then ultrasonically cleaned in acetone and methanol, rinsed in double-distilled water sequentially, and blow-dried with a nitrogen gun. Afterward, the glass substrates were loaded into the deposition chamber of the Leybold Heraeus-Z550 RF magnetron sputtering system. Then, ITO films with thicknesses varying from 80 to 400 nm were sputtered on them at room temperature in a mixed Argon /O₂ gases mixture using an ITO target (In₂O₃/SnO₂, 90/10 wt.%) [14]. Thereafter, the Titanium layer with a thickness in the range of 150 to 200 nm was sputtered on previously obtained glass/ITO substrates in the same chamber using the titan target. Then, TiO₂ thin film was formed by electrochemical anodization of as-grown Ti film in a homemade two-electrode cell using a Pt mesh as a counter electrode and Ti/ITO/glass substrate as anode under a constant potential ranging from 10 to 60V at 3–5°C. The mixture of ethylene glycol, 0.4wt % ammonium fluoride, and 2 vol.% distilled water was used as an electrolyte. The duration of anodization ranged from a few minutes to several tens of minutes, depending upon the thickness of the Ti layer. To maintain the set temperature during the anodization process, the electrochemical cell was kept in a container with icy water. The samples were removed from the electrolyte after they became optically transparent, and the value of the anodization current dropped to zero. The anodized samples were washed in isopropyl alcohol and distilled water for about 5 min and blow-dried with nitrogen. The obtained glass/ITO/TiO₂ structures finally were annealed for 2 h in the air at 450°C to improve the crystallinity and electrical

characteristics of both external TiO₂ and the internal ITO thin film.

2.2. Characterization Techniques

Supra TM35vp Scanner electron microscope, as well as AFM, was used to investigate the surface morphology of the samples. X-ray diffraction patterns were obtained using an X-Ray D2Phaser (Bruker) diffractometer (Cu-K α ($\lambda=1.54021\text{\AA}$)). The UV-Vis optical transmittance spectrum was recorded by using a Specord-210 spectrophotometer in the range 300–900nm. A Nanofinder 30-NM01 Confocal Raman microscope with an excitation 633nm laser was used to study the vibrational properties of the samples. To study the microstructure characteristics of the films, the J.A. Woollam-M2000 (USA) spectroscopic ellipsometer was used for variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) measurements at room temperature in the photon energy range 0.73–4.0eV at an incident angle of 75°.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Structural properties

Figure 1 shows the XRD pattern of glass/ITO/TiO₂ thin film. The diffractogram shows reflections of the anatase TiO₂ with a predominant (101) peak (at $2\theta=25.5^\circ$) and cubic In₂O₃ ITO thin film. It can be seen that the pattern seems to be anatase. In fact, under these specific preparation conditions, the films are comprised of single anatase. The presence of the anatase polyform phase of TiO₂ with a tetragonal structure ($a=3.799\text{\AA}$, $c=9.509\text{\AA}$; $Z=4$) is confirmed by strong diffraction peaks at $2\theta=25.5, 37^\circ, 48^\circ, 54.1^\circ, 62.5^\circ$ and 67° . These peaks appear as reflections from (101), (004), (200), (105), (204) and (116) planes of anatase, respectively, and match well with the JCPDS file no PDF 03-065-5714. No trace of rutile and brookite phases was detected in the XRD pattern.

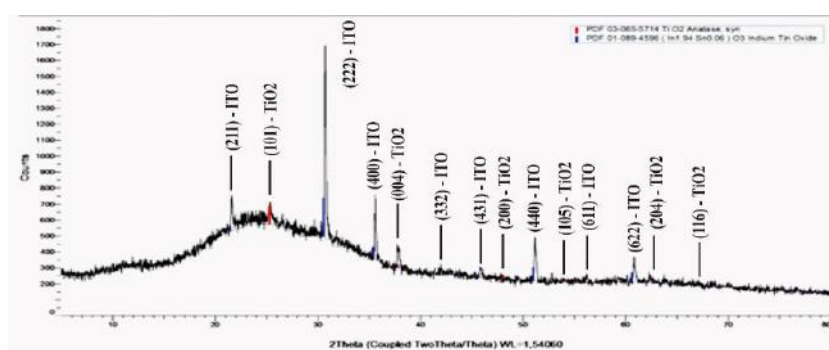


Fig. 1. XRD patterns of the Glass/ITO/TiO₂ structure

3.2. Morphological properties

The atomic forces microscopy (AFM) of the TiO₂ film is shown in figure 2. Nanotubes are clearly visible on the image - they are marked with arrows.

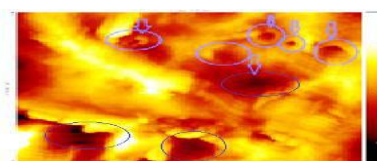


Fig. 2. AFM top view images of TiO₂ surface

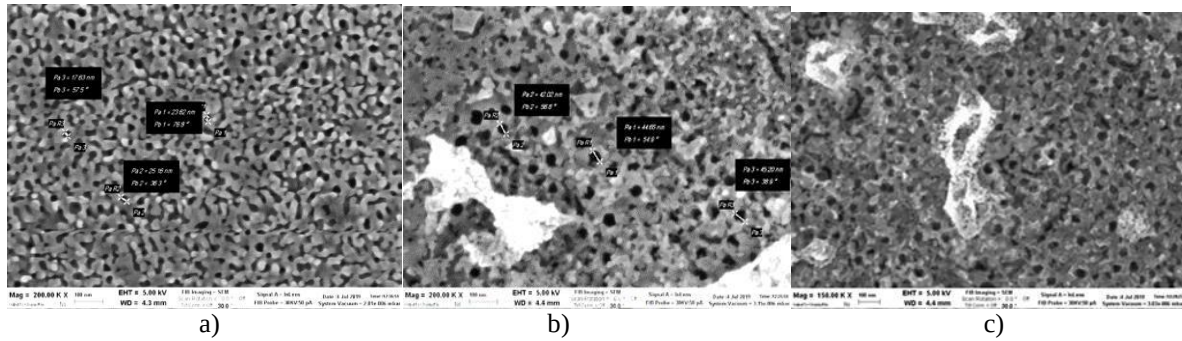


Fig. 3. SEM images of TiO_2 surface after different anodizing time a) 10 min.; b) 20 min.; c) 30 min

Figure 3 (a,b,c) shows SEM images of the surface of the grown films as a function of variation of the anodization time. SEM images of the samples obtained as a result of anodization for 10 minutes are given in figure 3a, whereas the images of the surface obtained as a result of anodization for 20 minutes and 30 minutes are given in figures 3b and 3c respectively.

All images show grain growth indicating crystallization, revealing that the TiO_2 nanotube arrays retained their nanotubular morphologies. Nevertheless, it can be seen from figure 3 that, the morphology and pore sizes of TiO_2 films obtained after different anodization durations are somewhat different and depend on the anodizing time. At the initial stage of anodization (10 min., figure 3a), the pores of different diameters of 17–24 nm were observed only, but nanotubes are not yet visible. After 20 minutes of anodizing (figure 3b), a nanotubular structure with a diameter of about 40 nm appears. After 30 min. of anodizing (figure 3c), this structure appears even more clearly. The following should also be noted: typically, RF magnetron deposited titanium thin film coating is composed of randomly oriented trapezoidal platelets on top of each other with dimensions of 100–1000 nm located at some angles relative to each other [9]. The rate of anodization of these platelets varies. With short-term anodizing, part of the tile does not get enough time to be completely anodized, and additional time is required for this. As a result, a more uniform morphology is observed. Therefore, on the SEM image of the film obtained as a result of anodization for 10 and 20 min., against the background of the holes-mouths of the nanotubes, stand-alone platelets with sides of 50–100 nm length are observed. The surface of the film obtained by anodizing for 30 minutes has a relatively high uniformity.

3.3. Raman spectroscopy

The Raman spectrum of the structure is given in figure 4. Here, arrows of black, green, and red colors are used to indicate the bands of TiO_2 , ITO, and glass, respectively. The observed frequencies of the Raman bands of TiO_2 are 143, 197, 339, 391, 513, 519, and 639 cm^{-1} and they confirm the crystalline formation of the anatase TiO_2 [18–20]. Indeed, the sample presented a crystalline structure, with tetragonal anatase as the major phase as follows: three $3E_g$ nonpolar modes with frequencies 143, 197, and 639 cm^{-1} , $2B_{1g}$ modes at 391 and 519 cm^{-1} , and $1A_{1g}$ mode overlaps

with the B_{1g} mode at 519 cm^{-1} [14–17] at room temperature, but they can be noticeably spectrally separated at sufficiently low temperatures.

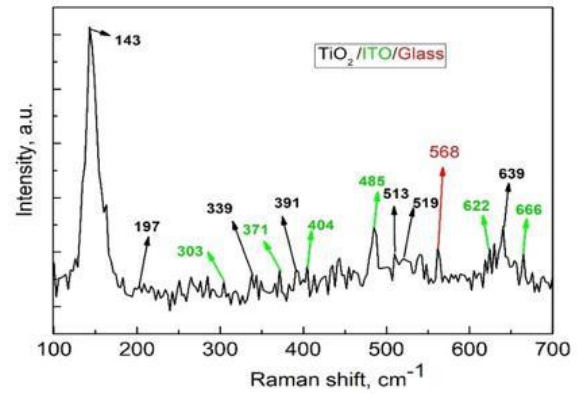


Fig. 4. Raman spectrum of the structure.

Regarding the presence of both brookite and rutile phases in the film, it should be noted that, as has been reported [15] the rutile polymorph phase may exhibit dominant peaks at 446.6 and 609.8 cm^{-1} . However, these modes of rutile haven't been observed in the Raman spectra. Further, as reported in [20], the Raman bands of anatase (399 and 639 cm^{-1}) and brookite (396 and 636 cm^{-1}) are very close in values. Therefore, the existence of two peaks of 391 and 639 cm^{-1} observed by us initiate a question if they either refer to anatase or brookite. However, the XRD spectrum is given in figure 2, which doesn't have any peaks inherent in brookite, making it possible to completely exclude the presence of the brookite phase in the film. The bands belonging to ITO at the Raman spectrum are 303, 371, 404, 485, and 630 cm^{-1} , whereas the peak at 568 cm^{-1} are belonging to the glass substrate.

3.4. Optical transmission

The digital images of the samples presented in figure 5 show the change in the appearance of the Ti-coated glass/ITO structure after anodizing, as well as after subsequent thermal annealing. During the anodization process, the initially opaque Ti film (a) gradually transforms into TiO_2 and becomes transparent (b). Upon subsequent thermal annealing at 450 $^{\circ}\text{C}$, the optical transmission and transparency of the samples decrease as compared to non-annealed. This is because, upon annealing in the air, some additional

oxygen vacancies are introduced into the film, on which the light is scattered and the light absorption increases.

Figure 6 shows the optical transmittance of each layer of the glass substrate, *ITO* as well as TiO_2 layer of the Glass/*ITO*/ TiO_2 bilayer structure separately. It can be seen from the spectra that the film is transparent in the region of 900-360nm with a transmittance of about 70–80% and exhibits strong absorption in the UV region with a wavelength shorter than 360nm. The latter is close to the absorption cut-off of bulk titanium dioxide and attributable to the electron's transition from valance to the conduction band of TiO_2 . The wavelength region of 400-750nm showed a few interference fringes which appeared due to multiple reflections at the TiO_2 /*ITO*/glass substrate and the film/air interfaces. The existence of interferometric oscillations is evident in the high optical quality of the *TNT*. A high degree of transmission allows the use of such structures to create *DSSC*.

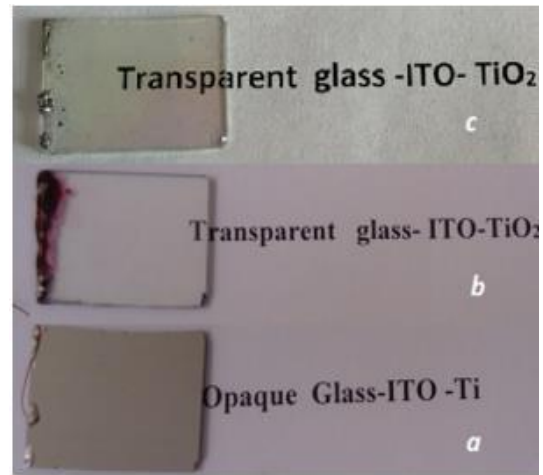


Fig.5. Optical images of the structure before a)and after oxidation(b)and upon annealing (c)

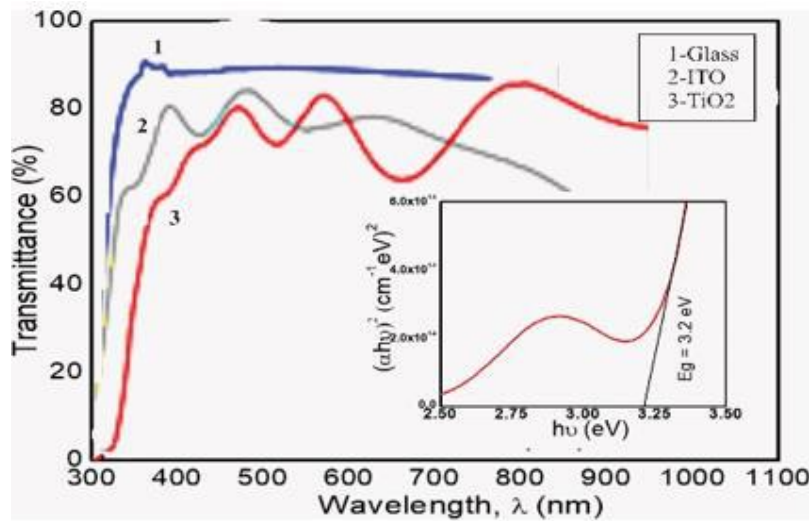


Fig.6. FTIR measurements patterns of Glass/*ITO*/ TiO_2 structue .1- Transmittance spectra of glass substrate, 2- *ITO*, 3- TiO_2 . Inset-band gap of TiO_2

Determination of bandgap energy (E_g) is often necessary to develop the electronic band structure of a thin film material. In the high absorption region, absorption coefficient α is related to the energy $h\nu$ of incident photons by the Tauc's formula $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$. Here $h\nu$ is the photon energy, $\alpha = 4\pi k/\lambda$ is the absorption coefficient at wavelength λ , k –extinction coefficient, p is an index that characterizes the optical absorption process and is theoretically equal to 1/2, 2, 3/2 or 3 for direct allowed, indirect allowed, direct forbidden and indirect forbidden transitions, respectively. From the measurements and the plot of the equation, the indirect optical band gap energy, E_g , can be deduced when the linear part of the curve intercepts the x-axis just above the fundamental absorption threshold. An example of the plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy of the films, including extrapolation from the linear curve, is illustrated in the inset of fig. 6. From the plot, it was

determined that the TiO_2 film has a direct bandgap of about 3.20eV.

3.3. Spectroscopic ellipsometry

Ellipsometry is a set of methods for studying the surfaces of liquid and solid bodies by changing the state of polarization of a light beam reflected by this surface and refracted on it. The relationship between the optical constants and the parameters of elliptically polarized light is established on the basis of the Fresnel equations. The ellipsometry actually measures the quantities Δ and Ψ , which describe the change in polarization that occurs when the measurement beam interacts with a sample surface. These angles are defined by the complex ratio $\frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi) \exp(i\Delta)$ of Fresnel reflection coefficients for p - and s -polarized light [16-17]. The obtained data is then used to calculate the refraction index and thickness of the layer interacting with the light.

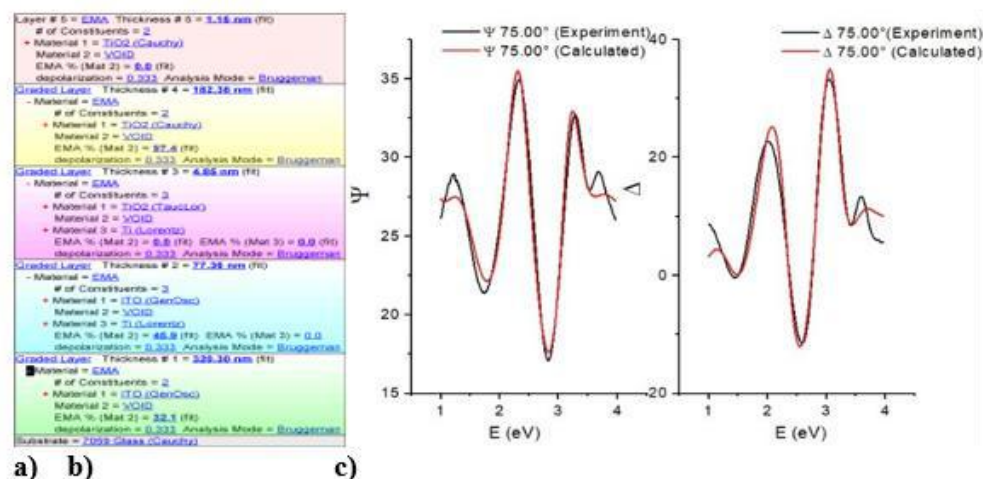


Fig.7. Schematic representation of the proposed physical model of the glass/ITO/TiO₂ structure (a) and illustration of generated and experimental data, curve fitting with the physical model; b) fitting on ψ , c) fitting on Δ at incident angle 75°

The proposed physical model for SE data fitting of the annealed Glass/ITO/TiO₂ thin film structure is presented in Figure 7a, whereas the illustration of the calculated and experimental data, curve-fitted with the appropriated physical model is shown in Figures 6b and 6c. As it can be seen from the model, the multilayer consists of five layers with variable thicknesses and constituents. These can be listed as follows: 1) the glass substrate; 2) the 1st layer (# 320nm, consists of ITO/voids (air)-and Ti); 3) the 2nd (#77nm, ITO/VOID/Ti); 4) the 3rd (# 4.9nm, TiO₂/air /Ti); 5) the 4th (#182nm, TiO₂ /air); 6) the 5th (# 1.15nm, TiO₂/air).

4. CONCLUSION

Radio-frequency magnetron sputtered titanium thin films deposited on Glass/ITO substrates have been anodized and studied. Highly ordered TNT arrays of 40-45nm pore diameter with a high degree of optical transmission were obtained. It has been established that

the surface morphology and structure of nanotubes improve with an increase in the anodization time. Ellipsometry measurements allowed to creation of an optical model of the experimentally fabricated glass/ITO/TiO₂ structure, consisting of five layers with different thicknesses and constituents. The XRD pattern and Raman spectra confirmed the presence of the anatase tetragonal phase of TiO₂ with nanotube arrays. The rutile and brookite phases were not found. By using Tauc's formula it was determined that the TiO₂ film has a direct bandgap of 3.20eV. It was revealed that Glass/ITO/TiO₂ structures are transparent in the region of 900-360nm with a transmittance of about 70– 80% and exhibit strong absorption in the UV region with a wavelength shorter than 360nm. Such a strong absorption of UV of the structure including an external TiO₂ layer with the extended nanotubular surface, as well as an electrically conductive ITO layer, makes it quite suitable for solar energy harvesting application

- [1] O. Durante, Di.C. Giorgio, V. Granata and et al. Emergence and Evolution of Crystallization in TiO₂ Thin Films: A Structural and Morphological Study. Nanomaterials., Basel., 2021., 11(6): 1409:1-18. DOI: 10.3390. nano11061409.
- [2] C. Cavallo, Di.F. Pascasio, A. Latini, M. Bonomo, D. Dini. Nanostructured Semiconductor Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. Journal of Nanomaterials., 2017, Article ID 5323164:31. https://doi.org., 10.1155/2017/5323164.
- [3] A.A. Valeeva, E.A. Kozlova, A.S. Vokhmintsev and et al. Nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes with enhanced catalytic activity under visible light. Sci Rep 8, 9607., 2018. https://doi.org/10.1038/s41598-018-28045-1.
- [4] P. Navabpour, K. Cooke, H. Sun. Photocatalytic properties of doped TiO₂ coatings deposited using reactive magnetron sputtering. Coatings. 2017,7,10. https://doi.org.,10.3390/coatings7010010.
- [5] Yen Cheng, Hui Yang, Yun Yang and et al. Progress in TiO₂ nanotube coatings for biomedical applications. Journal of Materials Chemistry B. 2018, 6(13):1862-1886. DOI: https://doi.org/10.1039/c8tb00149a
- [6] G. Deepak, D. Subash, G.S. Anjusree, K. Pai. Photovoltaic property of anatase TiO₂ 3D Meso flowers. ACS Sustainable Chem. Eng.2014; 12: pp. 2772–2780.
- [7] A. Popa, C. Ta, T. Gemming, A. Leonhardt et al. Anatase nanotubes as an electrode material for lithium-ion batteries. J. Phys. Chem. 2012;C 116: pp. 8714–8720.
- [8] D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif and et al. Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering. Appl. Catal., B Environ. 2000, 25:83. DOI:10.1016/S0926-3373(99)00123-X.

- [9] Pant Bishweshwar, Mira Park and Soo-Jin Park,* Recent Advances in TiO₂ Films Prepared by Sol-Gel Methods for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and Antibacterial Activities Coatings., 2019, 9(10), 613; <https://doi.org/10.3390/coatings9100613>.
- [10] D. Rafieian, R.T. Driessen, W.Ogieglo and et al. Intrinsic photocatalytic assessment of reactively sputtered TiO₂ films. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015; pp. 8727–8732.
- [11] Kelly Rees,^a Emanuela Lorusso,^a Samuel D. Cosham,^a Alexander N. Kulak^b and Geoffrey Hyett. Combining single source chemical vapour deposition precursors to explore the phase space of titanium oxynitride thin films Dalton Trans., 2018, 47, pp. 10536.
- [12] B. Gultekin, S. Demic. Dye-sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis and hydrothermal sol-gel methods: a comparative study on photovoltaic performances. Journal of Materials Research and Technology. 2020, 9:1569-1577. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.11.083
- [13] S.O. Eminov, A.S. Aliyev, J.A. Guliyev et al. Photo and electrical peculiarities of the nanostructured glass/ITO/AAO and glass/ITO/CdS systems. Journal of Materials Science: Materials in Electronics; 2016, 27: 9853-9860. <https://DOI.org/10.1007/s10854-016-5053-9>
- [14] A. Sadek, H. Zheng, K. Latham, et.al. Anodization of Ti thin film deposited on ITO. Langmuir. 2009, 25: 509-514. DOI:10.1021/la802456r
- [15] T. Stergiopoulos, A. Valota, V. Likodimos et al. Dye-sensitization of self-assembled titania nanotubes prepared by galvanostatic anodization of Ti sputtered on conductive glass. Nanotechnology, 2009, 20(31):365601. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/36/365601>.
- [16] M. Horprathum, P. Chindaudom. A Spectroscopic ellipsometry study of TiO₂ thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering: annealing temperature effect. Chinese Physics Letters. 2007;24(6):1505. DOI: <https://doi.org/10.1088/0256-307X/24/6/021>.
- [17] J.A. Woollam, B. Johs, Herzinger Craig M. et al. Overview of variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE), Part I: Basic theory and typical applications Proc. SPIE 10294, Optical Metrology: A Critical Review, 1999, 1029402. DOI: 10.1117/12.351660.
- [18] E.J. Ekoi, A. Gowen, R. Dorrepaal, D.P. Dowling. Characterization of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties. Results in Physics, 2019;12:1574-1585. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.054>.
- [19] E.J. Ekoi, C. Stallard, I. Reid, D.P. Dowling. Tailoring oxide-layer formation on titanium substrates using microwave plasma treatments. Surf Coat Technol. 2017, 325. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.046>.
- [20] F.D. Hardcastle. Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalysts. J. Ark. Acad. Sci. 2011, 65: pp. 43–48.

ELECTRON DIFFRACTION STUDY OF THE TEMPERATURE-TIME DEPENDENCES OF CRYSTALLIZATION OF NANOTHICK AMORPHOUS CuIn₅Te₈ FILMS

G.E. DASHDAMIROVA

*Institute of Physics, National Academy of Sciences,
AZ-1143, Baku, Azerbaijan, H.Javid ave., 131
E-mail: Uli200909@rambler.ru*

Kinematic electron diffraction was used to study the crystallization processes of amorphous CuIn₅Te₈ films obtained under normal conditions and under the influence of an external electric field with a strength of 500Vcm⁻¹. Isothermal curves of phase transitions are constructed and the kinetic parameters of phase transformations are determined: the dimensions of crystal growth and activation energies are established. It is shown that during the crystallization of amorphous CuIn₅Te₈ films, the rates of nucleation and their further growth follow the Arrhenius relations.

Keywords: kinematic electron diffraction pattern, thin films, crystallization isotherms, activation energy.

PACS: 61.66.Fn

1. INTRODUCTION

The study of the temperature-time dependences of the kinetics of phase transitions (*PT*) in nano thick semiconductor amorphous carriers, along with the study of the structure, the distribution of impurities in crystalline and amorphous films, the establishment of superstructural phases resulting from deformations of crystal lattices, the formation of phases due to reactions of chemical elements, etc... is an important area of electron diffraction research, for which nanoscale thin semiconductor layers are characteristic objects. In the work [1] by the synthesis of double compounds of pseudobinary sections of the system $A^I C^{VI} - B_2^{III} C_{3n}^{VI}$ ($n=0,1,2...$) and chemical elements of the Cu-In-Te ternary system, taken in the ratios Cu:In:Te=1:5:8 components, which were subjected to chemical-thermal treatment before being loaded into double quartz ampoules, ternary compounds included in the common chemical group $A^I C^{VI} - B_{2n+1}^{III} C_{3n+2}^{VI}$. Phase composition indices of ternary compounds in this formula group of compounds refer to a series of natural numbers $n=0,1,2...$ X-ray diffraction analysis found that the synthesized bulk single crystals (Cu:In:Te=7,18:35,31:57,51 at.%) are consistent with the composition of the initial samples (Cu:In:Te=7,14:35,72:57 at.%). The crystallographic parameters of the tetragonal lattices of the grown single crystals with the chalcopyrite structure of composition CuIn₅Te₈ are equal to $a=6,162$; $c=12,29\text{\AA}$.

2. EXPERIMENTAL METHODS

This work is devoted to the experimental study of the temperature-time dependences of the *PT*, as a result of the crystallization of nanothick amorphous films of the composition CuIn₅Te₈, obtained by sublimation of binary compounds Cu₂Te and In₂Te₃ in vacuum with a residual pressure of $\sim 10^{-4}\text{Pa}$, as well as the components of the Cu-In-Te system of the highest purity deposited by evaporation, taken in ratios 1:5:8.

The study of the kinetics of any process, i.e., Establishing a relationship between the proportion of the undergoing change due to *PT* and the transformation time *t* determines the kinetics of any physical and chemical processes. Establishing the kinetic parameters of the *PT* is associated with a certain complexity, since the mechanism of the formation of centers during the crystallization of amorphous substances and their further growth is often unknown, information about which can only be obtained by studying the temperature-time dependences of the *PT*. To establish the dependence between the volume undergoing *PT* and time, it is necessary to find the values of two interrelated parameters: the rate of nucleation (v_3) and their further growth (v_p). The rate of formation of new phase centers (v_3) in the "mother medium" is defined as the number of nuclei that turn into crystallization centers per unit time per unit volume of the metastable phase. The rate of change in the linear dimensions of growing crystalline particles is the linear rate of crystallization. However, by setting the values of v_3 and v_p , only the problem of the *PT* time is solved and such an essential issue as the filling of the initial volume with emerging and growing nuclei of crystals of the new phase is not addressed, since in this case the statistical nature of the overlap of the growing centers of the new phase is not taken into account and is not taken into account. The rate of change in the linear dimensions of growing crystalline particles is the linear rate of crystallization. However, by setting the values of v_3 and v_p , only the problem of the *PT* time is solved and such an essential issue as the filling of the initial volume with emerging and growing nuclei of crystals of the new phase is not addressed, since in this case the statistical nature of the overlap of the growing centers of the new phase is not taken into account and is not taken into account.

$$V_t = V_0 [1 - \exp(-1/3 v_3 v_p^3 t^4)] \quad (1)$$

where, V_t is the volume of the substance undergoing transformation by the moment t , V_0 is the initial volume. Equation (1), however, without taking into account the dimensionality of growth, gives only a general statistically probabilistic solution of the problem of the transformation time and does not reveal the physical features of the kinetics of a particular process, assuming that the total volume of the initial phase is infinitely large. The time of the *FP* half-cycle according to (1) is equal to $t_{0.5} = \sqrt{0.65/v_3 v_p}$, and the complete isothermal transformation $V_t = V_0$ occurs at infinity $t_{tot} = \infty$.

The rate of invariant isothermal phase transitions in time is described by the expression

$$\left(\frac{dV}{dt}\right) = (V_0 - V_t) v_3 q_t \quad (2)$$

here, q_t -crystallized by time t volume in the "metastable mother medium", the rate of increase, which is proportional to the active surface of the growing center S (1) and the linear rate of its growth vp

$$\frac{dq_t}{dt} = S_1 v_p \quad (3)$$

The active surface of the growing crystal is expressed as a function of the volume of the growing center of the forming phase

$$S_t = k_s q^\nu \quad (4)$$

where, k_s -is the crystal shape coefficient, ν is the exponent characterizing the growth dimensions of the growing center. At values of ν equal to 2/3 and 1/2, three-dimensional and two-dimensional formations of a new phase are formed in the process of crystallization, respectively, and with a growth dimension equal to zero $\nu=0$, the volume growth is limited by the process of nucleation itself by finite volumes that do not grow further. Taking into account the dimensionality of the growth of crystals, in order to estimate the crystallized part of the volume of the initial phase by time t , using (3) and (4) in [3], the following formula was obtained:

$$q_t = [(1-\nu) A_t + \delta_s^{1-\nu} J]^{1/(1-\nu)} \quad (5)$$

here, A_t and δ_s are the product of the form factor and the linear growth rate ($k_s v_p$) and the value of the growing center of the formed phase, respectively. Taking into account (5) in (2) and solving the resulting equation for V_t , we obtain the general analytical equation presented in [3] as

$$V_t = V_0 [1 - \exp(-kt^m)] \quad (6)$$

which describes the kinetics of the phase transition that proceeds with the appearance of nuclei of a new phase, taking into account the statistical nature of the overlap of growing centers. In (6), k is the reaction rate constant equal to $1/3\pi v_3 v_p^3$, the value of m depends on the growth dimension and is different for possible types of *FP*. Conclusions about the possible mechanism of the *FP* are made on the basis of the value of the exponent $m = (2-\nu)/(1-\nu)$. $\nu = c_1 \exp(-U_3/kT)$, where, c_1 is a temperature-independent quantity, U_3 is the nucleation activation energy. Relationship (6) characterizes the

kinetic curve of the isothermal process, which determines the dependence of the volume of the new phase V on the duration of heat treatment of thin films. It was shown in [4-5] that bypassing the cumbersome quantitative analysis of the transformation processes, the regularities and kinetic parameters of the phase transition can be established by formula (6) by molecular-kinetic consideration of the crystallization of amorphous substances. For continuous time monitoring of the course of the transformation process, the methods given in [6-7] are known, with the help of which, during the heating of the sample, changes in the intensities of diffraction reflections are recorded, in which the angular positions change during the phase transition. The shifts of the diffraction peaks are measured by a slit-aperture counter. In this case, errors in determining changes in the intensities of diffraction peaks can reach ~15%.

The kinematic electron diffraction method developed in [8] makes it possible to obtain continuous electron diffraction images in terms of accuracy and sharpness of the diffraction field that are not inferior to discrete electron diffraction patterns, which are recorded on photographic plates. The essence of the method of kinematic electron diffraction as a physical method is to fix the diffraction pattern on a uniformly moving photographic plate, uniform movement, which is achieved with a reduced electric motor. During the crystallization of the studied amorphous films, due to their heat treatment, a diffraction pattern from a polycrystal is established with a slit located along the horizontal radius of the diffraction concentric rings, a narrow strip is established, which turns the diffraction pattern into parallel lines symmetrical with respect to the electron beam. Kinematic surveys were carried out by us at a speed of 1/3, 1/2, 1/6 and 1/10 mm/sec. Heat treatment of CuIn_5Te_8 films 250 Å thick was carried out using a tantalum tape with several holes 0.1–0.5 mm in diameter. The films under study were heated directly in the column of an *EMR-102* electron diffraction recorder. The calibration of these special furnaces, consisting of tantalum tapes with dimensions of $25 \times 1.5 \times 0.07 \pm 0.1$ mm, was carried out using a copper constant or chromel-alumel thermocouple, as well as according to the melting points of In, Sn, Pb. Experiments on obtaining amorphous CuIn_5Te_8 films suitable for research were similar to the experiments carried out in [9]. In [10], a curve of the radial distribution of atoms was plotted for amorphous CuIn_5Te_8 films and the structure of the short-range atomic order in them was determined.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In order to obtain and study the kinetics of crystallization of amorphous films of composition CuIn_5Te_8 , simultaneous thermal evaporation of binary compounds Cu_2Te and In_2Te_3 was carried out in a vacuum of $\sim 10^{-4}$ Pa under normal conditions and under the influence of an external electric field with a strength of 500 V cm^{-1} from tungsten spiral-shaped conically wound spirals. Thin CuIn_5Te_8 films with a calculated thickness of ~ 250 Å were obtained by us by sublimation

of the synthesized binary compounds mentioned above on NaCl substrates preliminarily cooled to 203K. With heating of amorphous CuIn_5Te_8 films with values $S=4\pi\sin\theta/\lambda=1,66; 3,20$ and $4,91\text{\AA}^{-1}$, corresponding to diffuse lines on the kinematic electron diffraction patterns (fig.1), at relatively low temperatures, they pass into a crystalline state.

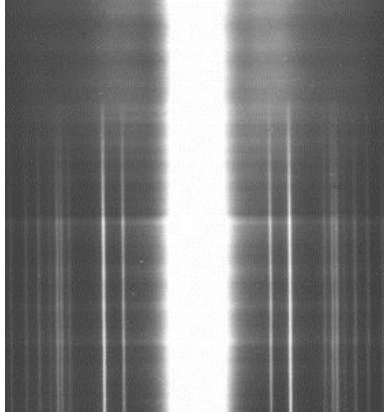


Fig.1. Kinematic electron diffraction pattern of amorphous CuIn_5Te_8 undergoing a phase transition at 403K.

The intensities of diffraction lines with indices (210), (301) and (420) were determined, which had the best resolution and, therefore, were most convenient for intensity measurements. From the values of the intensities of diffraction reflections of crystalline CuIn_5Te_8 to the corresponding values of the volume V_t , we passed according to the procedure given in [9]. As can be seen from the crystallization isotherms of amorphous films plotted for temperatures of 350, 373

and 403K (fig.2), the slope of the curves sharply increases with increasing temperature, which indicates a rapid increase in the crystallization rate with an increase in the annealing temperature of the films.

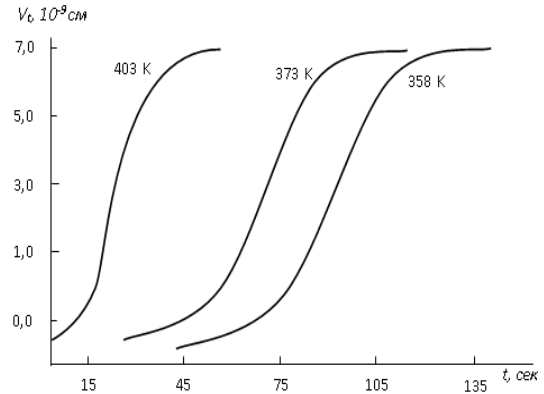


Fig.2. Kinetic curves of crystallization of amorphous CuIn_5Te_8 .

To compare the experimental isotherms with the analytical expression of the crystallization kinetics, the dependences $\ln\ln V_0/(V_0-V_t)$ on $\ln t$ were plotted. Almost parallel lines are obtained for all temperatures, which indicate that the experimental isotherms can be described by expression (6). From the slope of the straight lines to the abscissa axis, the value of the exponent m in expression (6) is found to be equal to ~ 4 . This value of m indicates that in the case of crystallization of amorphous CuIn_5Te_8 films with a thickness of $\sim 250\text{\AA}$, as well as in the case of CuIn_5S_8 [9], three-dimensional growth of crystals takes place.

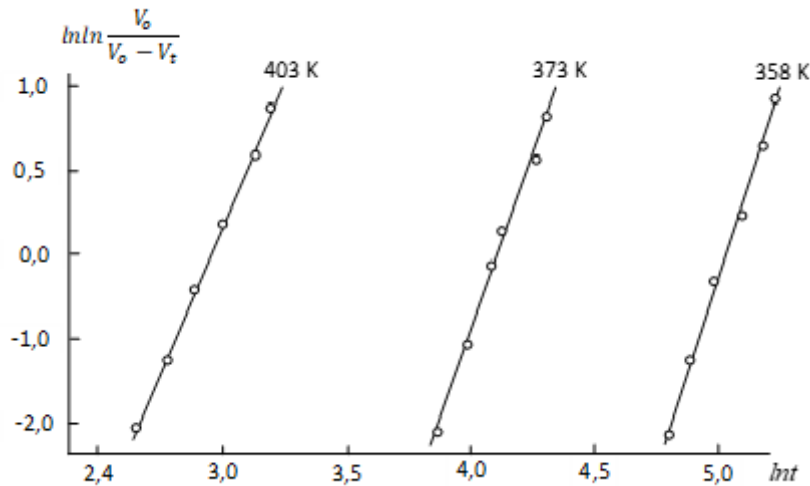


Fig.3. Dependence of $\ln\ln V_0/(V_0-V_t)$ on $\ln t$ for crystallization of amorphous CuIn_5Te_8 .

The value of $\ln K$ determined using the plot of $\ln\ln V_0/(V_0-V_t)$ versus $\ln t$ is as follows: at 358K $\ln K=-33.7$; at 373K $\ln K=-23.2$; and at 403K $\ln K=12.9$. The graph of $\ln K$ dependence on the reciprocal temperature (fig.3), built on the basis of the above data, shows that the experimental points lie on one straight line.

The linear dependence of $\ln K$ on $1/T$ is explained by the fact that in the temperature range under study, the rate of nucleation v_3 and the rate of crystal growth

v_p can be described by an Arrhenius type expression: Representing v_3 and v_p in an Arrhenius type equation and taking the logarithm of K , we obtain:

$$\ln K = c - \frac{U_3 + 3U_p}{RT} \quad (7)$$

here, c - is some temperature-independent constant, U_3 and U_p - are the activation energies of nucleation and growth of crystals, respectively, R - is the universal gas

constant. The value of the sum U_3+3U_p , established by the slope of the straight line shown in fig.4 to the abscissa axis, is $32,8\text{kcal/mol}$. The activation energy of nucleation U_3 , calculated from the slope of the direct dependence of $1/\tau$ on $\ln t$ (where τ is the incubation time,

i.e. the experimentally observed crystallization onset time) is $12,6\text{kcal/mol}$. U_p determined from the ratio $U_p=(U_{gen}-U_3)/3$ was equal to $6,7\text{kcal/mol}$.

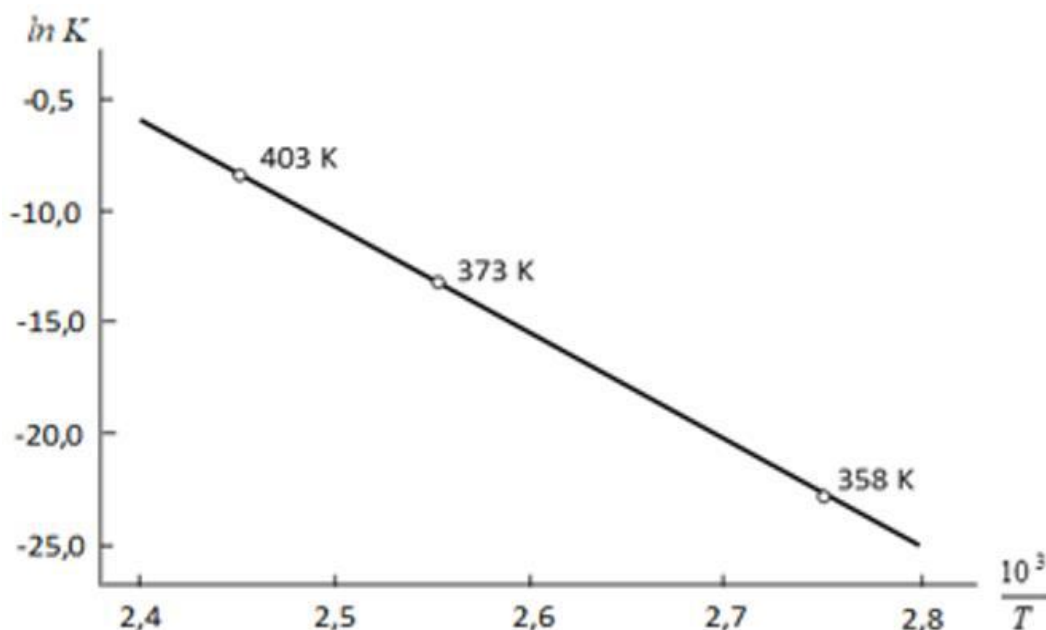


Fig.4. Temperature dependence of $\ln K$ for crystallization amorphous CuIn_5Te_8 .

Since electric fields (constant and variable) have a significant effect on the crystallization processes, experimentally confirmed in [10–12], we also studied the crystallization kinetics of amorphous CuIn_5Te_8 films condensed under the influence of an external electric field with a strength of $500\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$. A constant electric field was created between two parallel copper plates. On the surface of the negatively charged bottom plate, there were substrates-fresh NaCl cleavages. The upper plate had two holes 5mm in diameter through which the molecular beams passed and reached the surface of the substrates. The substrate temperature was 203K. The deposition rate was $20\text{\AA}/\text{sec}$. The study of the crystallization kinetics of amorphous CuIn_5Te_8 films obtained under the action of a field was carried out similarly to that for films obtained under ordinary conditions. Isothermal kinematic electron diffraction patterns were obtained at temperatures of 358, 373 and 403K. From the plot of $\ln \ln V_0/(V_0-V_i)$ versus $\ln t$, built

on the basis of the CuIn_5Te_8 crystallization kinetic curves for the above temperatures, for which the intensities of diffraction lines with the indices indicated above for crystallized films obtained under normal conditions, the dimensionality of the growth of crystals $m=4$ was determined. The total activation energy of the crystallization process is: $U_{gen}=U_3+3U_p=55,8\text{kcal/mol}$. The values of the activation energies of nucleation (U_3) and growth (U_p), established similarly to the case of the absence of a field, are 33,5 and 7,4kcal/mol, respectively. From the experimental data obtained as a result of the performed it is clear that in both cases there is a three-dimensional growth of crystals. The crystallization activation energies for CuIn_5Te_8 films obtained under the action of an electric field are slightly higher than the corresponding values for films sublimated outside the field. For comparison, the found values of the kinetic parameters of crystallization are given in table 1.

Table 1.

Values of activation energies of crystallization of amorphous CuIn_5Te_8 films obtained under the influence of an electric field and outside it

Electric field voltage	m	U_{gen} kcal/mol	U_3 kcal/mol	U_p kcal/mol
$E=500\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$	4	55,8	33,5	7,4
$E=0$	4	32,8	12,6	6,7

Thus, it has been established that during the condensation of films of the $\text{Cu}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$ system under the influence of an electric field, the resulting amorphous films of the composition CuIn_5Te_8 are formed in a more stable state. The degree of deformation of chains of molecules decreases and, as a

result, the degree of rupture of chains of molecules into short fragments decreases, which in turn leads to a decrease in their mobility during subsequent heat treatment, resulting in an increase in the activation energies of crystallization of CuIn_5Te_8 .

CONCLUSION

Crystallization kinetics of amorphous films of composition CuIn_5Te_8 obtained by vacuum preparation of the synthesized binary compounds Cu_2Te and In_2Te_3 , as well as by evaporation of the components of the Cu-In-Te system, taken in ratios of 1:5:8, sublimated from separate sources, obey the laws established by Avrami-Kolmogorov. In amorphous films formed under the conditions of deposition of molecular beams in an electric field, the crystallization activation energies are overestimated compared to the

corresponding values for thin layers obtained outside the field. Under the conditions of deposition of molecular beams in an electric field, it is possible, just as in CuIn_5S_8 films [9], that the bonds that hold the structure together shorten, i.e., the distances in the nearest environment of atoms in CuIn_5Te_8 films change. Regardless of the method and conditions for the formation of CuIn_5Te_8 films obtained under ordinary conditions and reconstructed under the influence of an external electric field, three-dimensional growth of crystals occurs.

-
- | | |
|--|--|
| <p>[1] I.V. Bodnar, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud et al. FTP, 2011, 45(5), pp. 617.</p> <p>[2] A.N. Kolmogorov. Izv. USSR Academy of Sciences, Ser.Mat., 1937, (3), pp. 355.</p> <p>[3] M. Avrami. Journ. of Chemical Physics, 1939, 7(12), pp.1103.</p> <p>[4] N.N. Sirota. State and problems of the theory of crystallization. Crystallization and phase transitions. Minsk: Ed. ANBSSR, 1962, pp.11.</p> <p>[5] V.Z. Belenkiy. Geometric-probabilistic models of crystallization. M: Nauka, 1980, pp.186.</p> <p>[6] D.M. Heiker. X-ray diffractometry. M.: Nauka, 1963, pp. 272.</p> <p>[7] Ya.S. Umansky. Radiography of metals and semiconductors. M.: Nauka, 1969, p.379.</p> | <p>[8] G.A. Efendiev, R.B. Shafizade. PTE., 1963 (1), pp.142.</p> <p>[9] G.E. Dashdamirova, E.B. Askerov, D.I. Ismailov. FTP., 56(3), pp. 297.</p> <p>[10] G.E. Dashdamirova, E.B. Askerov, D.I. Ismailov. FTP., 2022, 56(5), 447.</p> <p>[11] A.V. Shubnikov, V.F. Parvov. Crystallography., 1961, 6(3), pp. 443.</p> <p>[12] M.I. Kozlovsky. Crystallography., 1962, 7(1), pp.157.</p> <p>[13] V.M. Kosevich, A.A. Sokol, E.I. Kolokolov. Izv. Academy of Sciences of the USSR, SSR. Fiz., 1974, 38(11), pp. 2357.</p> |
|--|--|

G.E. Daşdamirova

AMORF CuIn_5Te_8 NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN KRİSTALLAŞMASININ TEMPERATUR-ZAMAN ASILLIQLARININ ELEKTRON DİFRAKSİYASININ TƏDQIQI

Normal şəraitdə və gücü $500\text{V}\cdot\text{sm}^{-1}$ olan xarici elektrik sahəsinin təsiri altında alınan amorf CuIn_5Te_8 nazik təbəqələrinin kristallaşma proseslərini öyrənmək üçün kinematik elektron difraksiyasından istifadə edilmişdir. Faza keçidlərinin izotermik ayrıləri qurulmuş və faza çevrilmələrinin kinetik parametrləri təyin olunmuşdur: kristalın böyüməsi və aktivləşmə enerjilərinin ölçüləri müəyyən edilmişdir. Amorf CuIn_5Te_8 nazik təbəqələrin kristallaşması zamanı rüşeyməmələgəlmə sürətləri və onların sonrakı artımı Arrhenius münasibətlərinə uyğun göstərilmişdir

Г.Е. Дашдамирова

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОТОЛЩИННЫХ АМОΡФНЫХ ПЛЕНОК CuIn_5Te_8

Методом кинематической электронографии исследованы процессы кристаллизации аморфных пленок CuIn_5Te_8 , полученные в обычных условиях и в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью $500\text{В}\cdot\text{см}^{-1}$. Построены изотермические кривые фазовых переходов и определены кинетические параметры фазовых превращений: установлены мерности роста кристаллов и значения активационных энергий. Показано, что при кристаллизации аморфных пленок CuIn_5Te_8 , скорости зародышеобразования и дальнейшего их роста следуют соотношениям Аррениуса.

INFLUENCE OF UV IRRADIATION ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF A HIGH-DENSITY POLYETHYLENE FILM MODIFIED WITH PHTHALIMIDE ADDITIVE

E.M. GODZHAEV, F.Sh. KERIMOV, A.M. ALEKPEROV

Engineering Physics and Electronics, Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan

E-mail: geldar-04@aztu.edu.az

This work is devoted to the study of the effect of UV irradiation in air on the electrical properties of LDPE and its modifications. The results of a study on the effect of phthalimide (PI) additives on electrical durability, the nature of the change in the dependence of the dielectric loss tangent ($\text{tg}\delta$) and volumetric electrical resistivity (ρ_v) on temperature, the volume content of fillers and on the time of exposure to UV rays are analyzed. It has been established that the introduction of 0.05 wt% phthalimide into LDPE does not practically change the electrical strength of the composites. It is shown that the dielectric characteristics ($\text{tg}\delta$, ρ_v) after UV irradiation pass through a maximum at 0.05 wt%

Keywords : ultraviolet irradiation, dielectric loss tangent, phthalimide, lifetime

1. INTRODUCTION

It is known that the effect of ionizing radiation on polyolefins is accompanied by the oxidation of polymers due to the reactions of free radicals with atmospheric oxygen. Such oxidation of macromolecules largely determines the efficiency of their radiation crosslinking and destruction [1,2], which determine the properties of polymeric materials. As is known [4-6], the degree of oxidation of polyolefins under UV irradiation is mainly determined by the diffusion of oxygen into the bulk of polymers. It can be assumed that the more ordered structure of polyolefins containing the optimal amount of modifying additives hinders the diffusion of atmospheric oxygen into polymers. In this case, the modified polyolefins should be less susceptible to ionization oxidation.

The paper presents the results of studying the effect of phthalimide on electrical characteristics (lifetime τ , dielectric loss tangent $\text{tg}\delta$ and specific volume electrical resistance (ρ_v) after exposure to UV irradiation.

1.1 EXPERIMENTAL TECHNIQUE

High-density polyethylene (LDPE) grade 10803-020 was chosen for the study, and the organic compound phthalimide FI (chemical formula $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$) was used as an additive. The ratio of components was expressed in mass percent.

The research was carried out on industrial units for the processing of plastics processing on LDPE grades in two stages.

The proposed additives were introduced into the feedstock, granulated LDPE, by mechanical mixing. Before the addition of additives to LDPE, they were dispersed using sieve analysis on a unit for determining the grain composition. The particle size was less than $500\mu\text{m}$. The processing of this raw material into film was carried out at the URP-1500 unit. The processing

mode was set on the unit and a film with a thickness of 20 to 50 microns was obtained.

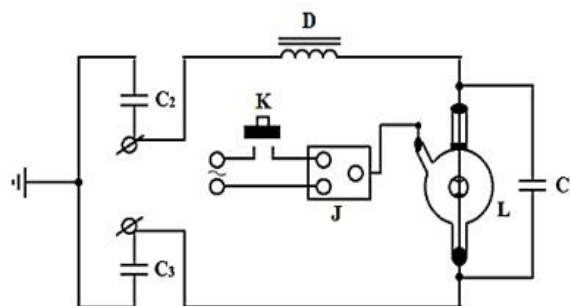


Fig.1. Ignition unit for lamp DRSH-500m; D-choke; L-bulb; K- limit switch, J-inductor for ignition with a spark length of 15-20 mm; C₁ - capacitor for shunting a lamp with a capacity of 0.05 microfarads, for an operating voltage of at least 250V; C₂, C₃-capacitors for blocking the network to the ground with a capacity of 0.5 microfarads, for an operating voltage of at least 250V.

UV irradiation was carried out using a DRSH-500 illuminator. The main parts of the illuminator are a spherical mercury-quartz lamp of ultrahigh pressure type DRSh-500 and a semi-spherical consul (Fig. 1). Mercury - quartz lamp DRSH-500 is a powerful, concentrated source of radiation with visible and ultraviolet parts of the spectrum. The lamp operates in a limited volume (casing), provided that the dimensions of the casing and the conditions of its ventilation are such that the air temperature at a distance of 6cm from the walls does not exceed 250°C .

A sample with a thickness of $50\mu\text{m}$, fixed to a duralumin frame with a holder, is fixed on a tripod. UV rays are directed to the center of the melt. The distance from the source to the sample is 25cm. UV rays hit the sample at a right angle. The experiment was carried out at room temperature (20°C). The mode of the experiment is as follows: the lamp is clamped using an inductor with a spark length of 15-20mm. Rated voltage

on the lamp 70V, current 7.5A. In this case, the resulting nominal luminous flux is 22500lm. The duration of the irradiation of the sample is 15 hours.

Measured ρ_v using an E6-13A teraohmmeter in the temperature range 300-500K with linear heating at a rate of 3 deg/min. Measurements of the dielectric loss tangent were carried out using an automatic bridge E8-4 at a frequency of 1kHz in the temperature range of 300-500K.

Measurement of the electrical durability of the tested samples was carried out according to the method developed by us [7].

1.1.1 EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

We have studied the effect of additives in the optimal amount on the change in electrical strength during UV irradiation in air. In this case, the change in the electrical strength of the LDPE film and its optimal modifications were assessed by taking the curve of their lifetime before and after UV irradiation. Obtaining experimental data is shown in fig. 2. It can be seen that the action of UV irradiation on LDPE films without additive leads to a noticeable decrease in its electrical strength (lifetime). However, ceteris paribus, the introduction of the proposed additive into LDPE in the optimal amount contributes to the stability of its modified electrical properties.

This means the light-stabilizing feature of the additives used. Indeed, when evaluating the data presented in fig. 2, it becomes obvious that the introduction of phthalimide additives into LDPE in the optimal amount: firstly, to a significant increase in its electrical strength (from to) and secondly, the found increased properties of the modified LDPE remain unchanged after UV irradiation with a duration of action of 15 hours in the air.

This paper also presents the results of a study of the temperature dependence of the volumetric electrical resistance and dielectric losses.

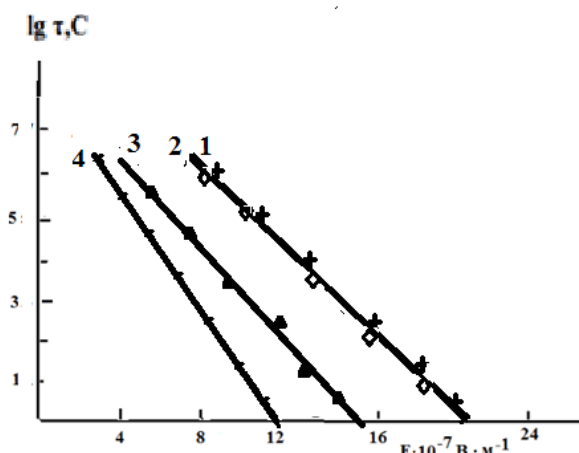


Fig.2. Dependences of the logarithm of the lifetime of the LDPE film and its modification with the optimal PI content (1) before and (2) after UV irradiation in air. LDPE+0.05 wt% FI (1) before and (2) after irradiation; LDPE (initial) before (3) and (4) after

irradiation; $t_{\text{region}} = 15$ hours.

In the temperature dependence of the LDPE film and its modification after UV irradiation in air, the experimental data of which are shown in fig. 3, there is a slight change in the dielectric loss value of the initial LDPE film (curve 2).

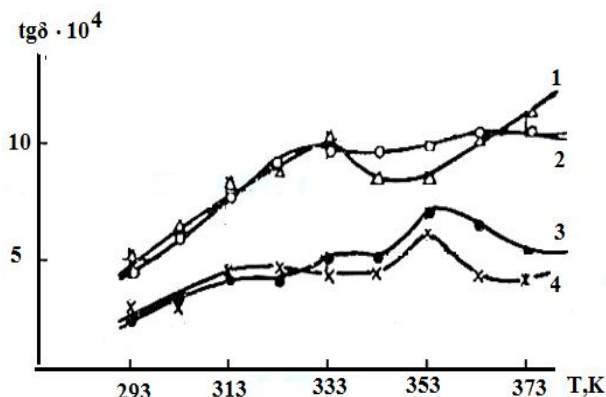


Fig.3. Temperature dependences of the dielectric loss tangent of the LDPE film and its optimal modification (1) before and (2) after UV irradiation in air at $t_{\text{tbl}}=15$ h. LDPE before (1) and after (2) irradiation; LDPE + 0.05 wt% PI before (3) and (4) after irradiation.

However, when an optimal amount of a modifying additive of phthalimide is introduced into the composition of LDPE, the value of the dielectric loss tangent after UV irradiation practically does not change (curve 3).

In Fig.4. the time dependence $tg\delta$ of UV irradiation is presented. As can be seen from fig. 4, the modified LDPE retains a constant value for quite a period of time, and then begins to increase slightly (curve 1). However, as expected, LDPE without additive $tg\delta$ begins to increase already in the initial period.

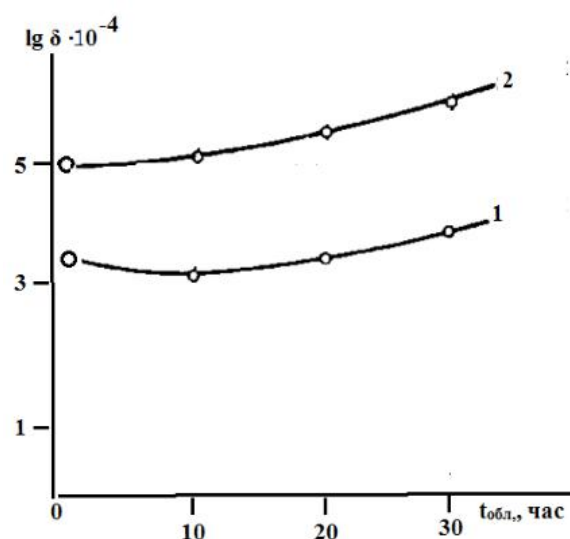


Fig.4. Change in the value of the dielectric loss tangent of a LDPE film and its modification with time under UV irradiation in air. 1-LDPE + 0.05 mass% FI, 2-LDPE (without additive)

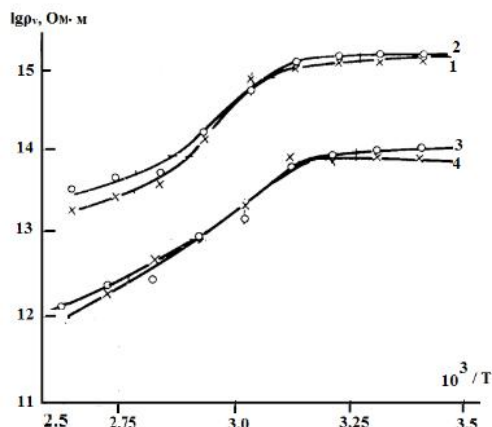


Fig.5. Temperature dependence of the logarithm of the specific volumetric electrical resistance of the original LDPE film and its optimal modification before and after UV irradiation in air at $t_{\text{reg.}}=15$. LDPE-0.05 wt% FI (1) before and (2) after irradiation; LDPE (3) before and (4) after UV irradiation.

The obtained experimental results allow us to consider that the addition of phthalimide reduces the change in the $\lg \rho_v$ film under the action of UV irradiation.

Temperature, electric field, exposure to ionizing radiation, and various additives also have a significant effect on the specific volume electrical resistance of polymeric dielectrics.

Figure 5 shows the results of experiments on the radiation of the temperature dependence of the specific-volume electrical resistance of the LDPE film and its optimal modifications before and after UV irradiation.

As can be seen from fig.5. the specific volumetric electrical resistance of the modified LDPE after exposure to UV irradiation practically changes in the same way as before irradiation.

However, as can be seen from Fig.6. as well as the dielectric loss tangent, with prolonged exposure to UV irradiation, the specific volumetric electrical resistance of modified LDPE slightly decreases, while for LDPE without additive, it decreases by one order of magnitude.

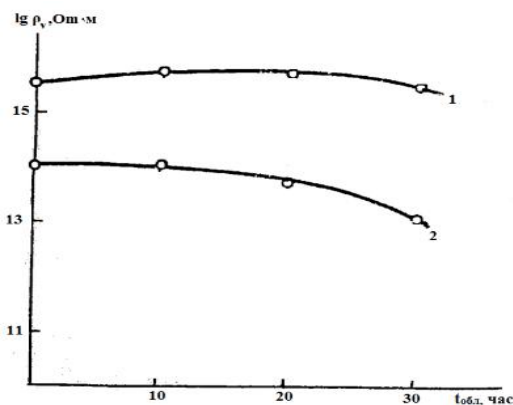


Fig.6. Change in the value of the specific volumetric electrical resistance of the LDPE film and its modification depending on the time of UV irradiation in air 1-LDPE + 0.05 wt% FI, 2-LDPE (without additive).

The resistance of of the proposed additive is the result of the formation of optimal structures in the polymer.

the LDPE film established by us with the introduction Thus, based on the foregoing, the discovered resistance to ionization radiation of the electrophysical properties of the LDPE film with the introduction of optimal amounts of additives can be explained on the basis of changes in the physical structure of LDPE.

At the same time, due to the physical structure former, the heterogeneity of the polymer structure apparently decreases and the degree of order in the mutual arrangement of macromolecules increases, as a result of which the process of vaporization and ionization processes in them is significantly slowed down.

ACKNOWLEDGEMENTS

Proin pharetra nonummy pede. Mauris et orci. Aenean nec lorem. In portitor. Donec laoreet nonummy augue. Suspendisse dui purus, scelerisque at, vulputate vitae, pretium mattis, nunc. Mauris eget neque at sem venenatis eleifend. Ut stupid.

[1] V.P. Gorduenko. 1985 Kyiv: Naukova Dumna 34 p.
 [2] A.I. Slutsker. Journal of Technical Physics. 2008, 78(11), pp. 71-74
 [3] E.M. Godzhaev, A.M. Magerramov, S.I. Safarova, M.A. Nuriev, R.S. Ragimov. Electronic materials processing., 2008, 6, pp. 66-71.

[4] N.M. Emanuel, A.M. Bucharenko. M. Science, 2002, pp. 170.
 [5] B.I. Sazhin, A.M. Lobanov, O.S. Ramanovskaya et al. L. Chemistry, 1977, pp. 192.
 [6] V.E. Guav. M. Chemistry, 1978, pp. 278.
 [7] M.A. Bagirov, V.P. Malin, S.A. Abasov. ELM Baku, 1975, pp. 160-170.

THERMOMAGNETIC WAVES IN UNSTABLE ANISOTROPIC CONDUCTING MEDIA

E.R. HASANOV ^{1,2}, Sh.G. KHALILOVA ², G.M. MAMMADOVA ²,
R.Z. JAVADOVA ¹

¹Baku State University Acad. Z.Khalilov, str.23, Baku, Azerbaijan Republic

²Institute of Physics, ANAS, AZ-1143, H. Javid 131, Baku, Azerbaijan Republic
shahlaganbarova@gmail.com

It is shown that when choosing the crystal symmetry, if the wave vector of the wave and the temperature gradient are oriented arbitrarily, waves of a thermomagnetic nature of the same frequency and growth rate are possibly excited.

Keywords: frequency, increment, excitation, symmetry, tensor, orientation.

PACS: 78.55, 73.22.CD, 73.22

INTRODUCTION

It was shown in [1] that hydrodynamic motions in a nonequilibrium plasma, in which there is a constant temperature gradient ($\nabla T = \text{const}$), has oscillatory properties. This property of plasma is very different from ordinary plasma. Without an external magnetic field and hydrodynamic motions, transverse “thermomagnetic” waves are possible in it, in which only the magnetic field oscillates. In the presence of an external magnetic field, the wave vector of thermomagnetic waves is perpendicular to the magnetic field and lies in the plane ($\vec{H}, \vec{\nabla} T$). If a weak magnetic field appears in such a plasma, i.e., $\Omega\tau \ll 1$ (Ω - Larmor frequency of electrons, τ - time of collision of electrons) inside the plasma arises in addition to the external electric field, the electric is proportional to the temperature gradient, the electric field is proportional

to the magnetic field. Due to this complex electric field, thermomagnetic waves of a transverse $\vec{k} \perp \vec{\nabla} T$ ($\vec{k}$ - wave vector) and longitudinal character $\vec{k} \parallel \vec{\nabla} T$ are excited. A theoretical study of these thermomagnetic waves in isotropic conducting media of the electric type of charge carriers was carried out in [2-5]. However, in anisotropic conducting media, there is no theoretical study of thermomagnetic waves. In this theoretical work, we will investigate thermomagnetic waves in anisotropic conducting media with selected samples.

BASIC EQUATIONS OF THE PROBLEM

In the presence of an external magnetic field and a temperature gradient in an isotropic solid, the total electric field has the form

$$\vec{E} = \xi \vec{j} + \xi' [\vec{j} \vec{H}] + \xi'' (\vec{j} \vec{H}) \vec{H} + A \frac{\partial T}{\partial x} + A' [\vec{\nabla} T \vec{H}] + A'' (\vec{\nabla} T \vec{H}) \vec{H} \quad (1)$$

$\vec{j}$ - current flux density

In anisotropic conducting media, all coefficients in equation (1) are tensors.

Then the equations for anisotropic conducting media will have the form:

$$E_i = \xi_{ik} j_k + \xi'_{ik} [\vec{j} \vec{H}]_k + \xi''_{ik} (\vec{j} \vec{H}) H_k + A_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} + A'_{ik} [\vec{\nabla} T \vec{H}]_k + A''_{ik} (\vec{\nabla} T \vec{H}) H_k \quad (2)$$

Here ξ_{ik} is the tensor of the reciprocal of the ohmic resistance, A_{ik} is the differential thermoelectric power, and A'_{ik} is the Nernst-Ettinghausen coefficient. We will consider a solid external magnetic field $\vec{H}_0 = 0$. Then, in the equations, the terms containing are equal to zero. Taking into account Maxwell's equation, we obtain the following system of equations:

$$\begin{cases} E'_i = \xi_{ik} j'_k + A'_{ik} [\nabla T \vec{H}]_k \\ \text{rot} \vec{E}' = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}'}{\partial t} \\ \text{rot} \vec{H}' = \frac{4\pi}{c} \vec{j}' + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}'}{\partial t} \end{cases} \quad (3)$$

Assuming that all variable quantities are monochromatic in nature, i.e.

$$(E', H', j) \sim e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (4)$$

From (3) it turns out:

$$E'_i = \xi_{ik} j'_k + A'_{ik} [\vec{\nabla} T \vec{H}]_k \quad (5)$$

$$j'_k = \frac{ic^2}{4\pi\omega} [\vec{k} [\vec{k} \vec{E}']]_k + \frac{i\omega}{4\pi} E'_k$$

(ω - oscillation frequency).

THEORY

We (5) it turns out:

$$E'_i = \frac{ic^2}{4\pi\omega} \xi_{ik} (\vec{k} \vec{E}') k_k + \frac{i\omega^2 - ic^2 k^2}{4\pi\omega} \xi_{ik} E'_k + \frac{cA'_{ik}}{\omega} (\vec{\nabla} T E') k_k - \frac{cA'_{ik}}{\omega} (k \vec{\nabla} T) \vec{E}' \quad (6)$$

To obtain the dispersion equation from (6), you first need to choose a coordinate system. We will choose the following coordinate system

$$k_1 \neq 0, k_2 = k_3 = 0, \frac{\partial T}{\partial x_2} \neq 0, \frac{\partial T}{\partial x_3} = 0 \quad (7)$$

Taking into account (7), from (6) it turns out:

$$E'_i = \left(A \xi_{ik} k_e k_k + B_{ik} + \frac{cA'_{ik}}{\omega} k_e \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) E_k \quad (8)$$

$$\text{At } E'_i = \delta_{ik} E'_k, \delta_{ik} = \begin{cases} 1, i = k \\ 0, i \neq k \end{cases} \quad (9)$$

From (8) we obtain the following dispersion equations in tensor form

$$N_{ik} = A \xi_{ie} k_e k_k + B_{ik} + \frac{cA'_{ie}}{\omega} k_e \frac{\partial T}{\partial x_k} \quad (10)$$

$$A = \frac{ic^2}{4\pi\omega}, B = \frac{i\omega^2 - ic^2 k^2}{4\pi\omega}$$

Expanding by components (10) it turns out:

When obtaining (8) from (7), we assumed that $\vec{k} \perp \vec{\nabla} T$ i.e. the resulting thermomagnetic waves are transverse.

$$|(N_{ik} - \delta_{ik})| = (N_{11} - 1)(N_{22} - 1)(N_{33} - 1) + N_{31}N_{12}N_{23} + N_{21}N_{32}N_{13} - N_{31}N_{13}(N_{22} - 1) - N_{32}N_{23}(N_{11} - 1) - N_{21}N_{12}(N_{33} - 1) = 0 \quad (11)$$

Here:

$$\begin{aligned} N_{11} &= \frac{i\omega}{4\pi} \xi_{11}, N_{12} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{12} + 4\pi c A'_{11} k \nabla_2 T}{4\pi\omega}, N_{13} = \frac{i\omega^2 - ic^2 k^2}{4\pi\omega} \xi_{13}, N_{21} = \frac{i\omega}{4\pi} \xi_{21}, \\ N_{22} &= \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{22} + 4\pi c A'_{21} k \nabla_2 T}{4\pi\omega}, N_{23} = \frac{i\omega^2 - ic^2 k^2}{4\pi\omega} \xi_{23}, \\ N_{31} &= \frac{i\omega}{4\pi} \xi_{31}, N_{32} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{32} + 4\pi c A'_{31} k \nabla_2 T}{4\pi\omega}, N_{33} = \frac{i\omega^2 - ic^2 k^2}{4\pi\omega} \xi_{33} \end{aligned} \quad (12)$$

Putting (12) into (11), we obtain the following equation for the oscillation frequency inside an anisotropic body

$$\Phi_5 \omega^5 + \Phi_4 \omega^4 + \Phi_3 \omega^3 + \Phi_2 \omega^2 + \Phi_1 \omega + \Phi = 0 \quad (13)$$

Solution (13) in a general form is not possible and therefore we will not write out the expression $\Phi, \Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4, \Phi_5$.

To solve the dispersion equation (11), we will choose crystals satisfying the following conditions.

- 1) $N_{11} = N_{21} = N_{31}$,
- 2) $N_{21} = N_{32} = N_{22}$
- 3) $N_{13} = N_{23} = N_{33}$

(14)

A crystal satisfying conditions (14) is diagonal.

Taking into account (14), from (11) we easily obtain

$$N_{11} + N_{22} + N_{33} = 1 \quad (15)$$

If

$$\xi_{11} = \xi_{22} = \xi_{33} = \xi \quad (16)$$

from (15) we get

$$\frac{3}{4\pi} \xi \omega^2 - \frac{c^2 k^2}{2\pi} \xi + i\omega'_{21} = 0 \quad (17)$$

$$\omega'_{21} = -c A'_{21} k_1 \nabla_2 T$$

From (17) we get:

$$\omega = \omega_0 + i\gamma = \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{6\pi |\omega'_{21}|}{\xi} + c^2 k^2 \right)^{1/2} + i \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{6\pi |\omega'_{21}|}{\xi} - c^2 k^2 \right)^{1/2} \quad (18)$$

It can be seen from (18) that at $c^2 k^2 > \frac{6\pi \omega'_{21}}{\xi}$, the exciting wave is of a purely electromagnetic nature.

When $c^2 k^2 \xi < 6\pi |\omega'_{21}|$ the excited wave is growing thermomagnetic with a frequency

$$\omega_0 = \left(\frac{4\pi\omega'_{21}}{\xi} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{12\pi} \frac{c^2 k^2 \xi}{|\omega'_{21}|} \right) \text{ and increme } \gamma = \left(\frac{4\pi\omega'_{21}}{\xi} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{c^2 k^2 \xi}{12\pi|\omega'_{21}|} \right)$$

For $\vec{k} \parallel \vec{\nabla}T$ from (11), consider the case

$$1) N_{11} = N_{21} = N_{31}, \quad 2) N_{13} = N_{32} = N_{33} = N_{23} = N_{13} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} N_{11} &= \frac{i\omega}{4\pi} \xi_{11}, \quad N_{12} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{12} - 4\pi c \Lambda'_{12} \vec{k}_1 \vec{\nabla}_2 T}{4\pi\omega}, \quad N_{13} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{13} - 4\pi c \Lambda'_{12} \vec{k} \vec{\nabla} T}{4\pi\omega}, \\ N_{21} &= \frac{i\omega}{4\pi} \xi_{21}, \quad N_{22} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{22} - 4\pi c \Lambda'_{22} \vec{k} \vec{\nabla} T}{4\pi\omega}, \quad N_{23} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{23} - 4\pi c \Lambda'_{23} \vec{k} \vec{\nabla} T}{4\pi\omega}, \\ N_{31} &= \frac{i\omega}{4\pi} \xi_{31}, \quad N_{32} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{32} - 4\pi c \Lambda'_{32} \vec{k} \vec{\nabla} T}{4\pi\omega}, \quad N_{33} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{33} - 4\pi c \Lambda'_{33} \vec{k} \vec{\nabla} T}{4\pi\omega} \end{aligned} \quad (20)$$

Taking into account (19-20) from (11) we get:

$$N_{11} - 1 + 2N_{11}N_{22} = 0 \quad (21)$$

$$\omega_2 = \frac{i\pi}{\xi} + \left(\frac{2\omega'_{21}\xi}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\pi}{\xi} - \frac{i\pi}{\xi} \left(\frac{2\omega'_{21}\xi}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$\xi_{11} = \xi_{22} = \xi$$

$$\frac{i\omega\xi}{4\pi} - \frac{\xi^2\omega^2}{8\pi^2} + \frac{\xi^2 c^2 k^2}{8\pi^2} - \frac{i\omega'_{21}\xi}{2\pi} - 1 \quad (22)$$

From solution (22) we obtain

$$\omega_1 = \frac{i\pi}{\xi} - \left(\frac{2\omega'_{21}\xi}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\pi}{\xi} + \frac{i\pi}{\xi} \left(\frac{2\omega'_{21}\xi}{\pi} \right)^{1/2} \quad (23)$$

From (23) it can be seen that a wave with a frequency

$\omega_0 = -\left(\frac{2|\omega'_{21}|}{\pi\xi} \right)^{1/2}$ is increasing, a wave with a frequency

$\omega_0 = -\left(\frac{2|\omega'_{21}|}{\pi\xi} \right)$ can grow if $2|\omega'_{21}|\xi < \frac{\pi}{2}$

For an arbitrary orientation of the wave vector relative to the temperature gradient, from tensor (10), we obtain

$$\begin{aligned} N_{11} &= \frac{i\omega^2 \xi_{11} + \omega_{11}}{4\pi\omega}, \quad N_{12} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{12} - \omega_{11} + \omega_{12}}{4\pi\omega}, \quad N_{13} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{13} + \omega_{13}}{4\pi\omega}, \\ N_{21} &= \frac{i\omega^2 \xi_{21} + \omega_{21}}{4\pi\omega}, \quad N_{22} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{22} + \omega_{22}}{4\pi\omega}, \quad N_{23} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{23} + \omega_{23}}{4\pi\omega}, \\ N_{31} &= \frac{i\omega^2 \xi_{31} + \omega_{31}}{4\pi\omega}, \quad N_{32} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{32} + \omega_{32}}{4\pi\omega}, \quad N_{33} = \frac{(i\omega^2 - ic^2 k^2) \xi_{33} + \omega_{33}}{4\pi\omega}, \\ \omega_{ik} &= -4\pi c \Lambda'_{ik} (\vec{k} \vec{\nabla} T) \end{aligned} \quad (24)$$

Choosing a crystal.

From (11), taking into account (24), we obtain the following dispersion equation for determining the frequency and growth rate of the excited waves inside an anisotropic crystal

$$\frac{i\omega^2 \xi_{11} - \omega_{11}}{4\pi\omega} \left(\frac{i\omega^2 \xi_{12} - ic^2 k^2 \xi_{12} - \omega_{11} - \omega_{12}}{4\pi\omega} + 1 \right) = \frac{i\omega^2 \xi_{22} - ic^2 k^2 \xi_{22} + \omega_{22}}{4\pi\omega} \left(\frac{i\omega^2 \xi_{11} - \omega_{11}}{4\pi\omega} - 1 \right) \quad (25)$$

At $\omega_{12} = \omega_{11} + \omega_{22}$ and $\xi_{11} = \xi_{22} = \xi_{12}$ from (25) we get

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left(c^2 k^2 + i \frac{\omega_{12}}{\xi} \right) \quad (26)$$

Solution (26) gives

$$\omega = \frac{ck}{2} \left(\frac{\omega_{12}}{c^2 k^2 \xi} \right)^{1/2} (1+i) \quad (27)$$

or $\omega = \omega_0 + i\gamma$

$$\omega_0 = \left(\frac{\omega_{12}}{4\xi} \right)^{1/2}, \quad \gamma = \left(\frac{\omega_{12}}{4\xi} \right)^{1/2} \quad (28)$$

For any orientation of the wave vector with respect to the temperature gradient, the frequency and growth rate of the excited thermomagnetic are the same.

DISCUSSION OF THE RESULTS

In anisotropic conducting media of the electric type of charge carriers in an external electric field in the presence of a constant temperature gradient, longitudinal $\vec{k} \parallel \vec{\nabla}T$ and transverse $\vec{k} \perp \vec{\nabla}T$ waves of a thermomagnetic nature are excited. The frequency and growth rate of this wave depend on the conductivity

of the medium. The conductivity of a medium is easily expressed in terms of the diagonal values of the conductivity. This creates a favorable condition for experimental verification of the exciting waves. If the wave vector of the excited waves has an arbitrary direction relative to a constant temperature gradient, then the frequency and growth rate have the same values. When calculating, we choose crystals of different symmetry. Of course, the conditions for the excitation and growth of the wave will be different if we choose different symmetries from the tensor (11).

CONCLUSION

It is proved that in anisotropic conducting media of electric type of charge carriers, different waves of a thermomagnetic nature are excited. With the longitudinal $\vec{k} \parallel \vec{\nabla}T$ and transverse $\vec{k} \perp \vec{\nabla}T$ orientation of the wave vector relative to the temperature gradient, waves of a thermomagnetic nature with different frequencies and increments are excited.

-
- [1] E.R. Hasanov, A.V. Islamzade, H.Sh. Hasanov. Thermomagnetic Waves in Anisotropic Conductors International Journal On Technical And Physical Problems Of Engineering, March 2016, Vol.8, №1, pp. 50-54.
- [2] E.R. Hasanov, I.I. Mustafayeva. Non-linear fluctuations of concentration of charge carriers and an electric field in semiconductors 13th International Conference on "Technical and Physical Problems of Electrical Engineering", 21-23 September, 2017, №38, pp. 39-43.
- [3] E.R. Hasanov, F.F. Aliev. Nonlinear Oscillation Task for the Concentration of Field Carriers in Semiconductors with Deep Traps IOSR Journal of Applied Physics, Volume 10, Issue 1 Ver. II (Jan.-Feb. 2018), pp. 36-42.
- [4] E.R. Hasanov, Sh.G. Khalilova, E.O. Mansurova, N.M. Tabatabaei. Unstable thermomagnetic waves in anisotropic medium of electronic type of charge carriers. International Journal on "Technical and Physical Problems of Engineering" (IJTPE) Turkey, March 2020, Issue 42, Volume 12, №1, pp. 49-52.
- [5] E.R. Hasanov, Sh.G. Khalilova, Z.A. Tagiyeva, V.M. Hajiyeva, S.S. Ahadova. Excitation of thermomagnetic and recombination waves in impurity with two types of current carriers International Journal on "Technical and Physical Problems of Engineering"(IJTPE), march 2021, Issue 46, Volume 13, №21, pp. 57-61.

E.R. Həsənov, Ş.G. Xəlilova, G.M. Məmmədova, R.Z. Cavadova

QEYRİ-SABİT ANİZOTROP KEÇİRİCİ MÜHİTLƏRDƏ TERMOMAQNİT DALĞALARI

Göstərilmişdir ki, kristal simmetriya seçildikdə dalğanın dalğa vektoru və temperatur qradienti ixtiyari oriyentasiya edilərsə, eyni tezlikli və artımlı termomaqnit dalğaların həyəcanlanması mümkündür.

Э.Р. Гасанов, Ш.Г. Халилова, Г.М. Мамедова, Р.З. Джавадова

ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ВОЛНЫ В НЕУСТОЙЧИВЫХ АНИЗОТРОПНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СРЕДАХ

Показано, что при выборе симметрии кристалла, если волновой вектор волны и градиент температуры ориентируются произвольно, возможно возбуждаются волны термоманнитного характера одинаковой частоты и инкремента.

ABOUT UNUSUAL ANGLE DEPENDENCE OF HALL'S COEFFICIENT IN GaSb – V₂Ga₅ EUTECTIC COMPOSITION FROM THE ZADEH'S "FUZZINESS" POINT OF VIEW

E.A. ISAYEVA^{1*}, G.I. ISAKOV^{1**}, M.H. KAZIMOV^{2***}

¹Institute of Physics Azerbaijan National Academy of Sciences H. Javid av.33, Baku, Az -1143

²Nakhchivan Branch of ANAS AZ7000, Nakhchivan city, Haydar Aliyev prospect, 76

e-mail: *eaisaeva@mail.ru, **gudrat.isakov@gmail.com, ***mahbub.60@mail.ru

In the different cases of directions of current I , magnetic field H and metal inclusions X , $J \parallel X \perp H$, $J \perp X \parallel H$, $J \perp X \perp H$, the Hall's effect in InSb - NiSb and GaSb – V₂Ga₅ eutectic compositions has been investigated. It has been shown in the case $J \perp X \perp H$ the maximum of Hall's electromotive force ε is being observed when the direction of magnetic field and the straight line passing through the contacts coincide. This is due to the strong anisotropy of GaSb – V₂Ga₅ material.

Keywords: eutectic composition, Hall's effect, anisotropy

PACS: 72.20.My, 81.30.-t.

INTRODUCTION

The eutectic compositions InSb-NiSb and GaSb-V₂Ga₅ come out when NiSb is 1,8% in InSb-NiSb alloy and GaSb is 4,4 % in GaSb-V₂Ga₅ alloy. The samples are crystallized by the Bridgman method with velocity $v = 6\text{ sm / hour}$.

The metallographic investigations of these samples by *MIM-8I* microscopy have shown metal phase NiSb is as short needles but V₂Ga₅ is as long shaft (fig.1 and 2).

In this our paper we have investigated the dependence of Hall's coefficient on angle φ between direction of magnetic field H and axis Z passing through the contacts of InSb-NiSb and GaSb-V₂Ga₅ samples.

EXPERIMENTAL AND DISCUSSION OF THE RESULTS

It is well known the Hall's effect is the transverse effect. The maximum of Hall's electromotive force ε is observed when $\varphi=90^\circ$. When $\varphi=0^\circ$, the $\varepsilon=0$.

Our investigations have shown in the InSb-NiSb eutectic in all cases $J \parallel X \perp H$, $J \perp X \parallel H$, $J \perp X \perp H$ it was carried out (fig.2), i.e the normal behavior of Hall's coefficient.

But in GaSb-V₂Ga₅ eutectic in case $J \perp X \perp H$ we have observed opposite phenomenon, i. e. when $\varphi=90^\circ$, the $\varepsilon=0$ (fig.3). Let's explain this anomaly.

At preparing samples, during their longitudinal and transverse cutting and grinding it is possible non depending from us the mistakes $\delta=1-5^\circ$. Therefore, the cases $J \parallel X \perp H$, $J \perp X \parallel H$, $J \perp X \perp H$ take places with an error δ .

The dependence $R(\varphi) = R_{\max} \sin \varphi$ shows the Hall's effect, because when $\varphi=90^\circ$, the coefficient $R(\varphi) = R_{\max}$, when $\varphi=0^\circ$, the $R(\varphi)=0$. Considering the δ it can be written:

$$R(\varphi) = R_{\max} = R_{\max} \sin \varphi \cos \delta \pm R_{\max} \sin \delta \cos \varphi.$$

The $R(\varphi)$ is decomposed into 2 members which differently depend on angle φ .

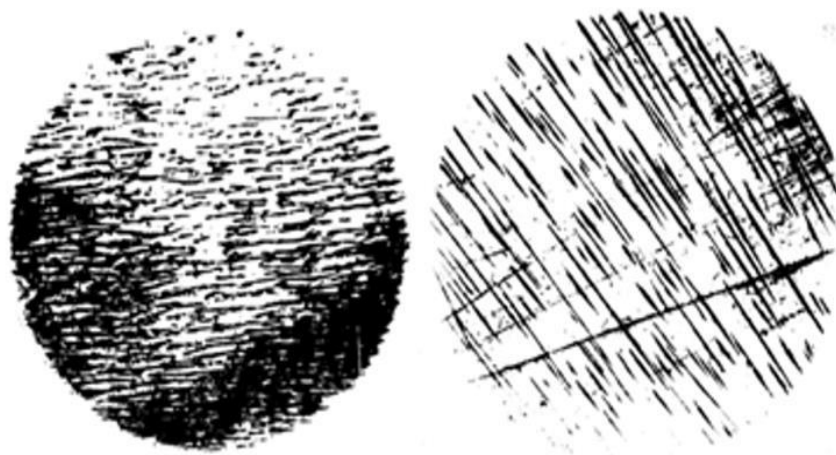


Fig.1. The sort needles in InSb-NiSb and long wires in GaSb-V₂Ga₅ eutectic compositions.

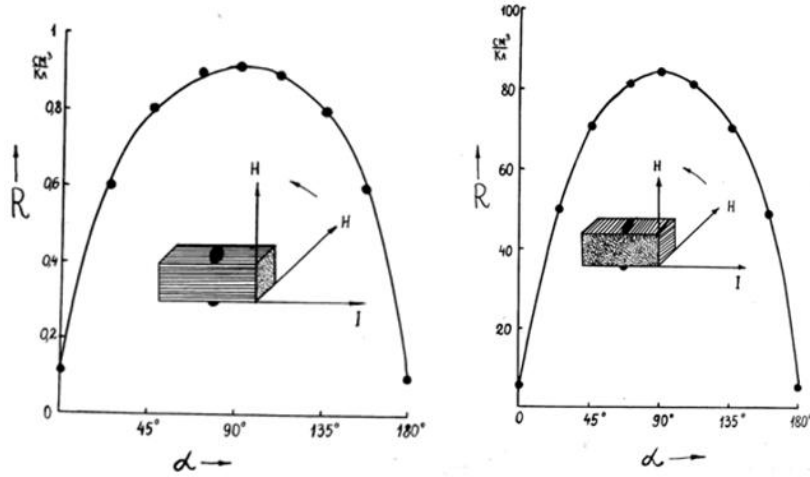


Fig. 2. Normal dependence of the Hall's coefficient on angle in the cases $J \parallel X \perp H$ and $J \perp X \parallel H$.

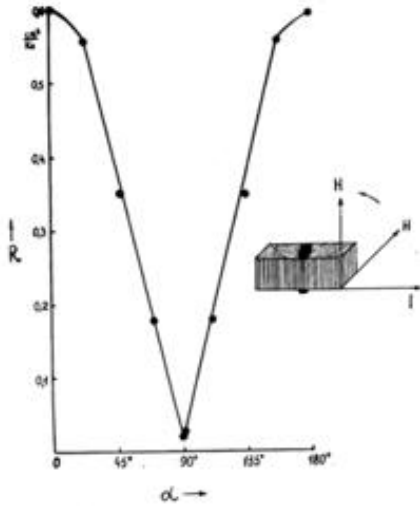


Fig.3. In the GaSb-V₂Ga₅ eutectic the unusual dependence of the Hall's coefficient on angle in the case $J \perp X \perp H$

The member $R_{max} \sin \varphi \cos \delta$ grows with growth φ . When $\varphi=90^\circ$ it equals to $R_{max} \cos \delta$. When $\varphi = 0^\circ$ it equals to 0, i.e., its behavior is the usual. Let's call it the usual Hall's coefficient A.

$$A = R_{max} \sin \varphi \cos \delta.$$

The second member $R_{max} \sin \delta \cos \varphi$, opposite, decreases with growth angle φ . When $\varphi=90^\circ$ it equals to 0. When $\varphi = 0^\circ$ it equals to $R_{max} \sin \delta$, i.e., its behavior $B = R_{max} \cos \varphi \sin \delta$.

Thus, the coefficient of Hall $R(\varphi)$ is the sum of usual and closing coefficients.

$$R(\varphi) = A + B \quad (1)$$

When $\delta=0$, $R(\varphi) = A$, i.e., the usual Hall's coefficient. It takes place in the isotropic materials because there is no conception of the error δ . Here we would like to see the conception of the error δ and

connect it with fuzziness of Lutfi Zadeh [4]. The error δ is little and it can be saying the δ is the least. We even can say that $\delta=0$. Then $\sin 0=0$ and $B=0$. In this case we say that we have deal with homogeny material where there no a conception of δ . But we have been investigating the anisotropic materials InSb-NiSb and GaSb-V₂Ga₅ and therefore $\delta \neq 0^\circ$. Here we have deal with the "fuzziness" medium inside our samples which can be by Zadeh's fuzzy logic and fuzzy sets [5].

At first, let's consider δ on the plane I and Z, i.e., $J \parallel X$, $J \perp X$ (fig.4).

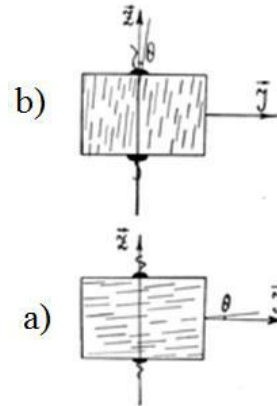


Fig. 4. The angle δ on the (J, Z) plane.

Magnetic field is not considered by us now. It is perpendicular to the plane (I, Z). Let's choose the current I as the direction of indication of δ in these two cases. In the case $J \parallel X$, $\delta = \delta$, but in the case $J \perp X$, $\delta = \delta + 90^\circ$.

Thus, in the case $J \parallel X$, $B = R_{max} \cos \varphi \sin \delta$, in the case $J \perp X$, $B = R_{max} \cos \varphi \sin(\delta + 90^\circ) = R_{max} \cos \varphi \cos \delta$.

As we see, in the closing Hall's coefficient B the $R_{max} \cos \varphi$ in the case $J \parallel X$ multiplies on $\sin \delta$, but the case $J \perp X$ multiplies on $\cos \delta$. We note $\delta = 1 - 5^\circ$. Therefore, $\sin \delta \rightarrow 0$ and $B=0$ in the case $J \parallel X$, but $\cos \delta \rightarrow 1$ and $B=R_{max} \cos \varphi$ in case $\perp X$.

Let's substitute this value in formula (1).

$B=0$, $R(\varphi) = A + B = A = R_{max} \sin \varphi$, in the case $J \parallel X$ and $B = R_{max} \cos \varphi$, $R(\varphi) = A + B = R_{max} \sin \varphi \pm R_{max} \cos \varphi$ in the case $J \perp X$.

Thus, in the case $J \parallel X$, $R(\varphi) = A$ – the usual dependence.

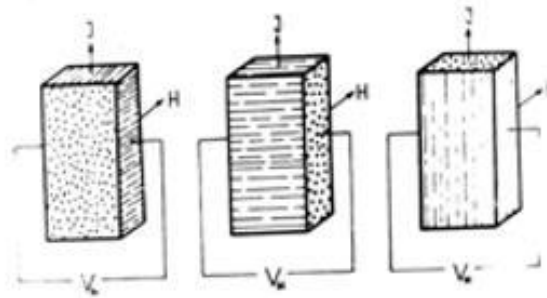


Fig. 5. All cases $J \parallel X \perp H$, $J \perp X \parallel H$, $J \perp X \perp H$

But in the case $J \perp X$, $R(\varphi) \neq A$ – the unusual dependence.

The case $J \perp X$ are realized in two cases $J \perp X \parallel H$ and $J \perp X \perp H$. Let's consider the angle δ on the plane of magnetic field and axis Z. In the fig. 4 we exchange I on H. All our conclusions are true for this case too.

$B=0$, $R(\varphi) = A + B = A = R_{max} \sin \varphi$, in the case $H \parallel X$ – the usual dependence and

$B = R_{max} \cos \varphi$, $R(\varphi) = A + B = R_{max} \sin \varphi \pm R_{max} \cos \varphi$ in the case $H \parallel X$ – the unusual dependence.

Uniting both consideration on the planes (I, Z) and (H, Z) we cross over into the space (I, Z, H) (fig.5).

We have seen in the case $J \perp X \perp H$ there is unusual dependence of the Hall's coefficient on angle, i.e., $R(\varphi) = R \sin \varphi \pm R \cos \varphi$. But why it is observed only in the GaSb-V₂Ga₅ eutectic compositions because of the metallic inclusions V₂Ga₅ are as long "wires" which close Hall's voltage on contacts, $V_H=0$ when $\varphi=90^\circ$. But in NiSb-GaSb the inclusions NiSb are short needles which cannot close Hall's voltage.

CONCLUSION

Is the Hall's effect wrong law of nature? It is not true. The Hall's effect is absolute truth showing physical law in nature in any situation. The observed by us unusual behavior of Hall's effect due to the geometry of the directions of current, magnetic field and metal inclusions. It is "geometric" effect. We could understand it due to the conception of "fuzziness" of Lutfi Zadeh too.

- [1] Muller, M. Wilhelm. Die binaren Eutektika GaSb-GaV₃Sb₅ and GaSb-V₂Ga₅. J.Physics and Chem.Solids, 1967, V.28, pp. 219-224.
- [2] H. Weiss, M. Wilhelm. Indiumantimonid mit gerichtet eingebauten elektrisch gut leitenden einschliessen: System InSb-NiSb. Zeitschrift für Physics, 1963, v.176, pp. 399-410.
- [3] A.R. Yavari, P.J. Desre, T. Benameur. Mechanically driven alloying of immiscible elements. Phys.Rev.Lett., 1992, V.68, №14, pp.2235-2238.
- [4] L.A. Zadeh. Fuzzy Sets as a Basis for a Theory of Possibility. Fuzzy Sets and Systems, 1978, v.1, pp. 3-28.
- [5] R. Hodge Key Terms in Fuzzy Logic: Deep Roots and New Understandings. Fuzzy Sets and Systems, 2001, v.2, pp.76-84.

E.A. İsayeva, G.İ. İsakov, M.H. Kazımov

ZADƏNİN "QEYRİ-SƏLİS" NÖQTEYİ-NƏZƏRİNDƏN GaSb – V₂Ga₅ EVTEKTİKASINDA HALL ƏMSALININ QEYRİ-ADİ BUCAQ ASILILIĞI

I cərəyanının istiqamətlərinin, H maqnit sahəsinin və X, metal daxilolmalarının müxtəlif $J \parallel X \perp H$, $J \perp X \parallel H$, $J \perp X \perp H$ hallarda InSb-NiSb и GaSb - V₂Ga₅ evtektik kompozisiyalarında Hall effekti tədqiq edilmişdir. $J \perp X \perp H$ halda, maqnit sahəsinin istiqaməti və kontaktlardan keçən düz xətt üst-üstə düşdükdə Hall elektrərhərəkət qüvvəsinin ε maksimumu müşahidə edilir. Bu, GaSb – V₂Ga₅ materialının güclü anizotropiyası ilə bağlıdır.

Э.А. Исаева, Г.И. Исаков, М.Г. Казымов

О НЕОБЫЧНОЙ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ХОЛЛА В ЭВТЕКТИКЕ GaSb – V₂Ga₅ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ «НЕЧОТКОСТИ» ЗАДЕ

В различных случаях направлений тока I, магнитного поля H и металлических включений X, $J \parallel X \perp H$, $J \perp X \parallel H$, $J \perp X \perp H$ исследован эффект Холла в эвтектических композициях InSb-NiSb и GaSb - V₂Ga₅. Показано, что в случае $J \perp X \perp H$ максимум электродвижущей силы Холла ε наблюдается при совпадении направления магнитного поля и прямой, проходящей через контакты. Это связано с сильной анизотропией материала GaSb – V₂Ga₅.

INFLUENCE OF HEATING RATE ON THE PARAMETERS OF THERMO-LIGHTING METHOD IN $\text{EuGa}_2\text{S}_4: \text{Er}^{3+}$ CRYSTALS

G.S. HAJIYEVA¹, F.A. KAZIMOVA¹, T.Sh. IBRAHIMOVA¹, O.B. TAGIEV^{1,2}

¹*Institute of Physics of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, AZ1143, Azerbaijan*

²*Baku branch of M.V. Lomonosov Moscow State University, Baku, AZ1143, Azerbaijan*

e-mail: kazimova-f@mail.ru

The thermoluminescence of $\text{EuGa}_2\text{S}_4: \text{Er}^{3+}$ crystal was investigated in the temperature range 110–310K at various heating rates using thermo-lighting curves. The thermal ionization energy, frequency factor were determined and the parameters of thermo-lighting method (dispersion, resolution, light power) were calculated. It was shown that, the thermoluminescence intensity increases and the maxima of the emission curves shift toward higher temperatures with an increase in the heating rate of the samples.

Keywords: thermo-lighting method, heating rate, dispersion, resolution, light power.

PACS: 76.30; 78.55

1. INTRODUCTION

The luminescence of Er^{3+} ions has been studied in various crystal matrices. Of particular interest is the emission of Er^{3+} , due to the intra-center transitions of 4f electrons in the 1530–1560nm range [1], promising for use in fiber-optic communication. Materials containing Er^{3+} can be used to make planar optical amplifiers and lasers.

The $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ compound belongs to the extensive class of substances with the general formula $\text{AB}_2\text{C}_4\text{VI}$ (A=Eu, Yb, Sm; B=Al, Ga, In; C=S, Se, Te) and belongs to the tetragonal syngony (space group Fddd), with lattice parameters equal to: $a=20.716\text{\AA}$, $b=20.404\text{\AA}$ and $c=12.200\text{\AA}$ [2]. The results of photo- and thermoluminescence studies and the temperature dependences of the luminescence intensity in $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ crystals are presented in [3–8].

The presented work is devoted to the study of thermoluminescence (TL) in $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ crystals by using thermal glow curves, on the basis of which some parameters of the trap levels and the thermo-lighting method are calculated.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The EuGa_2S_4 crystals were synthesized from binary EuS and Ga_2S_3 compounds taken in stoichiometric ratios in evacuated to $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ torr quartz ampoules by the solid-state reaction method. The synthesis was carried out at 1400 K temperature for 10 hours, after which the sample was placed on H_2S medium, which contributed to an improved placement of Er^{3+} ions in the matrix. Thermoluminescence was investigated according to the method which described in [9]. The samples were excited with a PRK4 mercury lamp for 3 min at liquid nitrogen temperature. Thermoluminescence curves were recorded at various heating rates in the 110–310K temperature range.

3. RESULT AND DISCUSSION

TL spectrum of $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ crystals are given in fig.1, taken at different heating rates, and fig. 2 shows

the general view of this spectrum. It can be seen that the spectrum has a wide band and covers a temperature range of 110–310K.

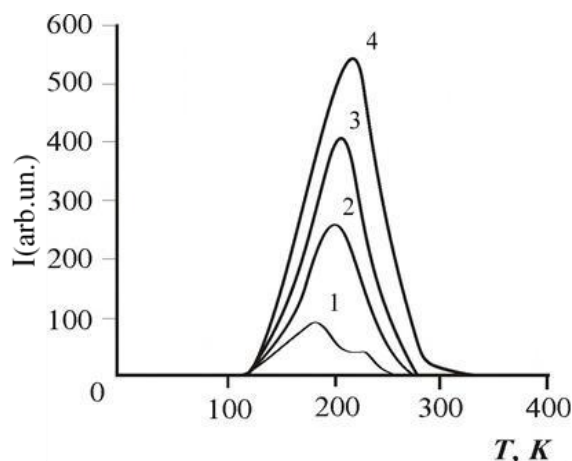


Fig.1. Thermoluminescence spectra of $\text{EuGa}_2\text{S}_4: \text{Er}^{3+}$ (Er=7at.%) at different heating rates β , K/s: 1–0.26, 2–0.67, 3–1.35, 4–1.96.

The position of the maximum temperature T_m of the spectrum depends on the heating rate β : T_m takes values of 184, 194, 202, 215K for heating rates of 0.26; 0.67; 1.35; 1.96 K/s, respectively. The obtained measurement results were analyzed on the basis of the theory and model described in [10–14], according to which the observed maxima are characteristic of ternary alkaline-earth and rare-earth chalcogenides belonging to the $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2\text{C}_4\text{VI}$ group. It has been established that the TL spectra are caused by electron traps with a quasicontinuous distribution of levels in the energy range of 0.1–0.3eV. Note that on the TL curve from the high temperature side at $\beta=0.26\text{K/s}$, a weak peak is observed at 221K, which is easily eliminated by the thermal purification method proposed in [15].

A number of very important parameters of trapping centers can be determined based on the obtained experimental results: thermal ionization energy (E), frequency factor (p_0), TL spectrum half-

width (δ_2), etc. From the equation of the thermo-lighting curve for intensity [9,16].

$$I = n_0 p_0 \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} - \frac{p_0}{\beta_0} \int_0^T \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right) dT \right\} \quad (1)$$

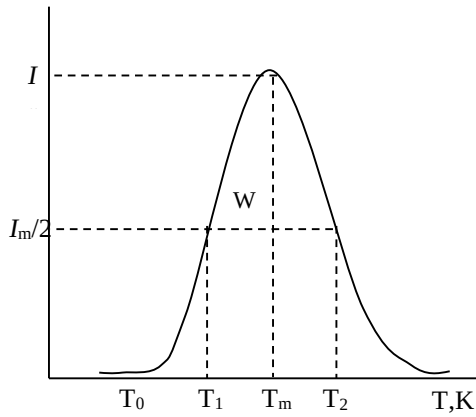


Fig. 2. General view of TL spectrum

Where n_0 is the total light sum stored at the capture levels of given depth; p_0 -frequency factor is proportional to the frequency of effective collisions capable of freeing electrons from trapping levels; E_t is thermal ionization energy (capture depth); k is the Boltzmann constant ($0.86 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$); T is absolute temperature.

Assuming the presence of levels of the same depth and without re-sticking of electrons (the monomolecular nature of the luminescence kinetics), we can calculate the values of the thermo-lighting method: dispersion, resolution and luminosity.

According to [9] the method for dispersion thermo-lighting accept value of $D = dT_m/dE_t$ which characterizes how far the maxima of thermo-lighting peaks T_m are located from each other.

Under the condition $dI/dT_{T=T_m} = 0$ from the expression (1) it turns out that

$$E_t = kT_m \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_t} \right) \quad (2)$$

replace in

$$\frac{kT_m^2}{E_t} = T_2 - T_m = \delta_2 \quad (3)$$

from (2) it follows that

$$E_t = kT_m \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right) \quad (4)$$

consequently

$$D = \frac{dT_m}{dE_t} \cong \frac{1}{k} \frac{1}{\ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right)} \quad (5)$$

Here T_2 is the temperature on the decreasing part of the thermo-lighting peak, at which, β_0 is the sample heating rate (K/s); δ_2 is the half-width of the spectrum from the high-temperature side.

Since p_0 is considered constant for a given phosphor [16] (it varies little with temperature), according to (5), the dispersion of the method is almost constant across the entire energy spectrum at constant β_0 and δ_2 .

The resolution of the thermo-lighting method is characterized by magnitude. Neglecting the asymmetry of the thermo-lighting peaks at and assuming $\delta \sim 2\delta_2$, from (3), (4) and (5), it is obtained that

$$R = \frac{1}{2E_t} \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right) \quad (6)$$

From (6) it follows that the resolution of the method is not constant in the energy spectrum: the resolution decreases with an increase in E_t .

For the luminosity of thermo-lighting take value $P = I_m/n_0$. From (3) and (4), neglecting the asymmetry of the thermo-lighting peaks, we have:

$$I_m = n_0 \beta_0 \frac{k}{2E_t} \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right) \quad (7)$$

accordingly,

$$P = \frac{I_m}{n_0} = \beta_0 \frac{k}{2E_t} \ln \left(\frac{p_0}{\beta_0} \delta_2 \right) \quad (8)$$

It follows that the luminosity of the method is not constant in the energy spectrum: with an increase in E_t , the luminosity decreases.

E_t and p_0 must calculating firstly to calculate the values of D , R , P , for which different independent methods were proposed, one of which is to find them at two different rates [11,16]. Indeed, having designated the sample heating rate in β_1 in one experiment and in β_2 in another, and T_{m1} the position of the maximum of the emission intensity at this velocity and, respectively, in β_2 and T_{m2} , the same values for the second experiment will be:

$$E_t = \frac{kT_{m1}^2}{T_{m1} - T_{m2}} \cdot \ln \frac{\beta_1 T_{m2}^2}{\beta_2 T_{m1}^2} \quad (9)$$

$$\ln p_0 = \ln \frac{E_t}{k} + 2 \frac{T_{m2} \ln T_{m2} - T_{m1} \ln T_{m1}}{T_{m1} - T_{m2}} + \frac{T_{m1} \ln \beta_1 - T_{m2} \ln \beta_2}{T_{m1} - T_{m2}} \quad (10)$$

Table 1.

The results of calculations using these formulas are given in table1.
Thermal ionization energy, frequency factor.

Параметры	$\beta_1=0,67; T_{m1}=194$ $\beta_2=0,26; T_{m2}=184$ $\beta, K/s; T_m, K$	$\beta_1=1,35; T_{m1}=202$ $\beta_2=0,26; T_{m2}=184$ $\beta, K/s; T_m, K$	$\beta_1=1,35; T_{m1}=202$ $\beta_2=0,67; T_{m2}=194$ $\beta, K/s; T_m, K$
E_t, eV	0,26	0,26	0,27
p_0, c^{-1}	$3,1 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$

In [16] and [17], other formulas are given for finding E_t and p_0 , namely: $E_t = AkT_m$, in which $A=15$ according to our calculations and $A=15 \div 30$ according to [18] and

$$\ln \frac{p_0 T_m}{\beta} = \frac{E_t}{kT_m} + \ln \frac{E_t}{kT_m} \quad (11)$$

The numerical values of E_t and p_0 determined from these formulas are given in Table 2.

Table 2.

Thermo-lighting parameters

$\beta, K/c$	T_m, K	δ_2, K	E_t, eV	p_0, c^{-1}	$D, K/eV$	R, eV^{-1}	P, c^{-1}
0,26	184	12	0,24	$1,0 \cdot 10^5$	758	32	$7,1 \cdot 10^{-4}$
0,67	194	13	0,25	$1,7 \cdot 10^5$	775	30	$1,7 \cdot 10^{-3}$
1,35	202	14	0,26	$3,3 \cdot 10^5$	775	29	$3,3 \cdot 10^{-3}$
1,96	215	15	0,28	$5,2 \cdot 10^5$	768	27	$4,5 \cdot 10^{-3}$

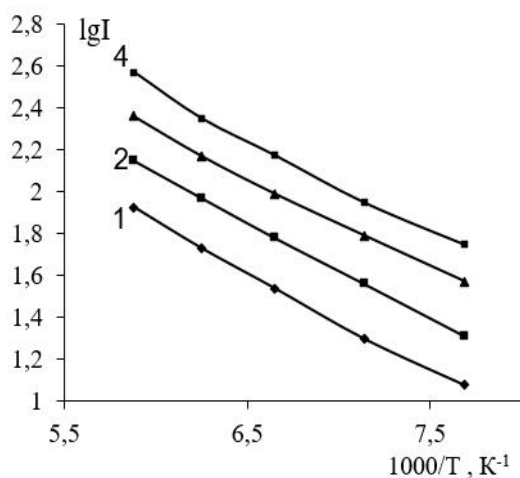


Fig.3. Temperature dependence of the intensity of thermoluminescence $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ ($\text{Er} = 7 \text{ at.}\%$), at various heating rates $\beta, K/s$: 1-0.26, 2-0.67, 3-1.35, 4-1.96.

The thermal activation energy E_t was also determined from the initial increase in the intensity of the TL curves, which varies with temperature according to the $I=I_0e^{-E_t/kT}$ law. The dependence of I on T plotted in $\ln I$ coordinates from $1/T$ is represented by a straight line (Fig. 3), the slope of which gives the value $E_t = 0.2-0.3eV$. The overlap of nearby trap levels, unfortunately, made it difficult to estimate the parameters of their capture cross section.

Finally, after the values of E_t and p_0 were calculated, as well as the half-width $\delta_2 = \frac{kT_m^2}{E_t}$ (3) for

which $I=0.5I_m$, the dispersion (D), resolution (R) and luminosity (P) were calculated using the above formulas (5), (6) and (8) (Table 2).

CONSLUSION

Thus, in $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ crystals, thermoluminescence was investigated at various

heating rates by using thermal emission curves. The thermal ionization energy, frequency factor were determined, the parameters of the thermal lighting method (dispersion, resolution, aperture) were

calculated. It is shown that the thermoluminescence intensity increases and the maxima of the emission curves shift toward higher temperatures with an increase in the sample heating rate.

- [1] A.N. Georgobiani, B.G. Tagiev, R.B. Jabbarov, S.A. Abushov, F.A. Kazimova, C. Bartou, P. Benalloul, V.M. Salmanov. Luminescence of crystals $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ (M^{II} -Eu, Yb, Ca). Jour.appl. spect., 2007, 74, 3, pp. 332-336.
- [2] R. Roques, R. Rimet, J.P. Declercq, G. Germain. Determination de la structure cristalline de EuGa_2S_4 . Acta. Cryst., 1979. B.35, pp.555-557.
- [3] Q.B. Abdullaev, O.B. Tagiev, Q.M. Niftiyev, O.M. Aliyev. Photoluminescence of EuGa_2S_4 single crystals. Jour.appl. spect., 1985, 53, №1, c.157.
- [4] O.B. Tagiev, G.M. Niftiev, I.M. Askerov. The Frenkel thermal-field emission EuGa_2S_4 . Phys.stat.sol.(a), 1983, 78, №1, k43-k46.
- [5] O.B. Tagiev, G.I. Ibragimova. Optical properties of EuGa_2S_4 . Phys. Stat. sol. (a), 1986, 97, №1, k 49-k 52.
- [6] A.N. Georgobiani, B.H. Tagiyev, O.B. Tagiyev, S.A. Abushov, F.A. Kazimova, T.Sh. Gashimova, S. Syun (Xu Xurong). Temperature Effect on the Photoluminescence Intensity and Eu^{2+} Excited State Lifetime in EuGa_2S_4 and $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$. Neorg. Mat., 2009, vol. 45, №2, pp. 152–158.
- [7] C. Barthou, P. Benalloul, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev et.al. Energy transfers between Eu^{2+} and Er^{3+} in $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$. J. of Physics: Condensed matter. 2004, 16, pp. 8075-8084.
- [8] A.N. Georgobiani, S.A. Abushov, F.A. Kazimova, B.G. Tagiev, O.B. Tagiyev, P. Benalloul, C. Bartou. Luminescence in $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$. Neorgan. Mat. 2006, vol. 42, №11, pp. 1304-1307.
- [9] C.B. Lushic. To the theory of thermal emission. Doc. Academy of Sciences of SSSR 1955, vol.101, №4, pp. 641-644.
- [10] D.R. Rao. On the Analysis of Thermoluminescence Glow Pattern. Phys. Stat. sol.(a), 1974, vol.22, pp. 337-340.
- [11] Yu.A. Qorohovatskiy, Q.A. Bordovskiy. Thermal activation current spectroscopy of high-resistance semiconductors and dielectrics. Moscow «Nauka», 1991, pp. 245.
- [12] A. Mentel. New Kind of Calculation of Thermoluminescence Parameters. J. Phys. Stat. sol. (a), 1992, 130, k169-k172.
- [13] A.N. Georgobiani, Yu.G. Emirov, A.G. Qruzintsev, E.M. Zobov and at all. Thermoluminescence of CaGa_2S_4 tiagalates activated Eu. Bulletin of the Lebedev physics institute. FIAN, №1, 2001, pp. 3-9.
- [14] E.G. Asadov, F.A. Kazimova, T.Sh. Ibragimova, K.O. Tagiev. Thermostimulated luminescence of $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ cristas. Technical Physics Letters, 2017, vol.43, №4, pp. 201-204.
- [15] K.H. Nikolas, J. Woods. J.Appl.Phys., 1964, 15, pp. 783.
- [16] I.A. Parfianovich. On the determination of the energy depth of the levels of electron capture in crystal phosphors. JETP, 1954, 26, №6, pp. 696-702.
- [17] J.T. Randall, M.N.F. Wilkins. Phosphorescence and electron traps. Proc. Roy. Soc. London, 1945, v.184, pp. 366-389.
- [18] K.W. Boer, S. Oberlander, J. Voigt. Über die Auswertung von leitfähigkeitsglowkurwen. Ann. Phys. (Germany), 1958, F.7, Bd.2, №3/4, pp. 130-145.

G.S. Hacıyeva, F.A. Kazımova, T.Ş. İbrahimova, O.B. Tağıyev

EuGa₂S₄:Er³⁺ KRİSTALLARINDA TERMO-İŞIQLANMA ÜSULUNUN PARAMETRLƏRİNƏ QIZMA SÜRƏTİNİN TƏSİRİ

110–310K temperatur intervalında və qızma sürətinin müxtəlif qiymətlərində EuGa₂S₄:Er³⁺ kristallarında termik işıqlanma əyrilərinin köməyi ilə termolüminessensiya hadisəsi öyrənilmişdir.

Termik ionlaşma enerjisi və tezlik faktoru hesablanmış, termik işıqlanma metodunun parametrləri (dispersiya, ayırdetmə qabiliyyəti, işıq şiddəti) təyin edilmişdir. Göstərilir ki, qızma sürətinin artması ilə nümunədə termolüminessensiyanın intensivliyi artır və lüminessensiya əyrilərinin maksimumu daha yüksək temperaturlara doğru sürüşür.

Г.С. Гаджиева , Ф.А. Казымова, Т.Ш. Ибрагимова, О.Б. Тагиев

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА КРИСТАЛЛОВ EuGa₂S₄:Er³⁺ НА ПАРАМЕТРЫ МЕТОДА ТЕРМОВЫСВЕЧИВАНИЯ

В диапазоне температур 110-310K при различных скоростях нагрева с помощью кривых термического высвечивания исследована термолюминесценция кристаллов EuGa₂S₄:Er³⁺. Определены энергия тепловой ионизации, частотный фактор, рассчитаны параметры метода термовысвечивания (дисперсия, разрешающая способность, светосила). Показано, что с увеличением скорости нагрева образцов интенсивность термолюминесценции растет и максимумы кривых свечения смещаются в сторону высоких температур.

MICROSTRUCTURE OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ FILMS ON FLEXIBLE SUBSTRATES FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONSV.F. GREMENOK^{1,2}, V.V. KHOROSHKO², A.N. PYATLITSKY³,
T.V. PIATLITSKAYA³, N. N. MUSAYEVA⁴¹Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus", Minsk, Republic of Belarus²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus³JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, Minsk, Republic of Belarus⁴Institute of Physics, ANAS, Baku, Azerbaijane-mail: nmusayeva@physics.science.az

Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films were obtained by selenization of electrochemically deposited and preliminary annealed metallic precursors on flexible Mo and Ta foil substrates. The films and their precursors were characterized by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Key words: kesterite, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, selenization, annealing, microstructure.**PACS :** 68.60.-p; 73.50.Pz

1. INTRODUCTION

In recent years kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZT(S,Se)) thin films have been extensively studied as a potential earth abundant alternative material for thin film solar cell technologies such as ones based on $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. There is an increasing interest in the development of solar cells on the flexible metal substrates for the industrial and space power application due to their light weight, high specific power density, and radiation hardness [1].

A number of methods have been used to obtain CZT(S,Se) thin films for photovoltaic applications, including vacuum [2-7] and non-vacuum methods [5-7]. Latter are more preferable due to their low cost and technological simplicity. The prevalent way to obtain a CZT(S,Se) film includes two steps: 1) formation of metallic Cu-Zn-Sn (CZT) precursor, 2) heat treatment of the precursor in S and/or Se presents to obtain the desired CZT(S,Se) film. In some cases, preliminary annealing step before selenization/sulfurization is applied. Among the non-vacuum methods for CZT precursor formation, electrochemical deposition is the most commonly used due to precise control of the precursor composition and thickness. The Cu-Zn-Sn precursor metals can be deposited simultaneously or sequentially. However, the CZT(S,Se) solar cells based on successively deposited stack metal precursor showed the best solar energy conversion efficiency of 12.6% [7] among the whole CZT(S,Se) thin film solar cells obtained by both vacuum and non-vacuum deposition methods.

Normally, Mo-coated glass is used as the substrate for CZT(S,Se) thin films. Using this type of substrates raises a number of issues. Thus, it's difficult to obtain high-quality single-layered substrates with high adhesion and electrical conductivity of the

molybdenum and, as the result, several layers of Mo deposited under different conditions are required, making the process difficult and expensive; 2) during electrochemical deposition of metals hydrogen evolution takes part, destroying the Mo layer and peeling off the precursor film. To solve the mentioned above problems we propose using flexible metal foils as the substrate and back contact material for CZT(S, Se) thin films and solar cells based on them.

The purpose of this work is preparation and characterization of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films on flexible substrates (tantalum and molybdenum foils).

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Flexible Mo and Ta foil substrates were mechanically polished and rinsed subsequently with 96% ethanol and deionized water. Electrochemical deposition of the metal layers in Cu/Sn/Zn and Cu/Sn/Cu/Zn sequences was performed in galvanostatic mode in a two-electrode cell with planar-arranged electrodes. The 99.999% pure metal plates were used as anodes. The Cu layers were deposited from aqueous solution containing 0.02M CuSO_4 and 0.25M sodium citrate with $\text{pH} = 6.3$ at $T = 25^\circ\text{C}$ and the cathodic current density of $J_c = 1 \text{ mA/cm}^2$. The Sn layers were deposited from aqueous solution of 0.02 M SnSO_4 and 0.25 M sodium citrate with $\text{pH} = 6.3$ at $T = 65^\circ\text{C}$ and $J_c = 6 \text{ mA/cm}^2$. The Zn layers were deposited from aqueous solution containing 0.75M ZnSO_4 , 0.5M Na_2SO_4 and organic additives ($\text{pH} = 3.7$) at $T = 60^\circ\text{C}$ and $J_c = 15 \text{ mA/cm}^2$.

The pre-annealing of CZT precursor layers was performed in a tube furnace in an Ar (N 6.0) 95 % + H_2 5 % gas mixture. The CZT metallic films pre-annealed at a temperature of 350°C for 0.5h was selenized in a home-made quartz container (volume 12.5 cm^3) with 5

mg of powdery Se under 1 bar of Ar gas pressure. Firstly, the tube was evacuated when filled with Ar gas, again evacuated, and afterwards filled with an Ar gas to 1 bar pressure. Selenization was performed at temperatures from 350 to 530°C. After the selenization samples were naturally cooled down inside the furnace [5,6].

The XRD studies were conducted using an x-ray diffractometer SmartLab (Rigaku) with a 9kW Cu rotating anode x-ray tube. The primary x-ray beam was conditioned by a multilayer Ni/graphite monochromator CBO (cross beam optics) in the case of grazing incidence (GI) XRD measurements. The SEM characterization of CZT and CZTSe film surface morphology were carried out in a dual beam system FESEM-FIB Helios Nanolab 650 (FEI Company).

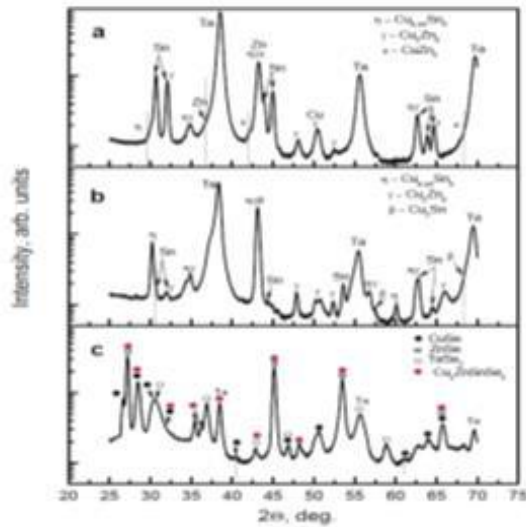


Fig. 1. Typical XRD patterns of CZT precursors (a – as deposited, b – annealed) and CZTSe thin films (c) on Mo foil substrate.

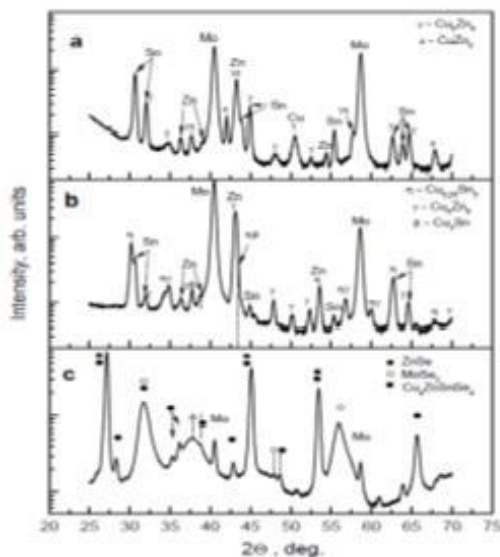


Fig. 2. Typical XRD patterns of CZT precursors (a – as deposited, b – annealed) and CZTSe thin films (c) on Ta foil substrate

3. RESULTS AND DISCUSSION

XRD measurements were performed to confirm the crystallinity and phase composition of the thin films. XRD measurements showed that phase formation in CZSSe films depends both on the composition ratio in the precursors and on the processing regimes. It has been determined that the as-deposited precursors besides the basic metals (Cu, Sn, Zn) contain a number of intermetallic metallic phases (Figures 1a, 2a).

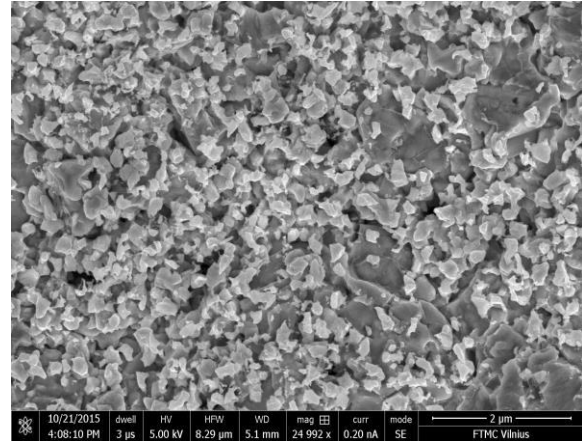


Fig. 3. A typical SEM image of the CZT thin film on Mo foil substrate

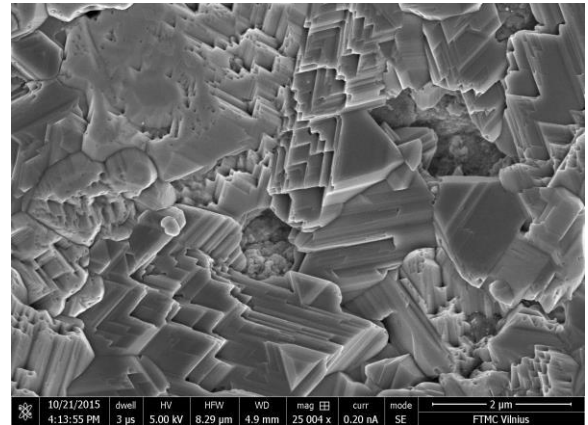


Fig. 4. A typical SEM image of the CZTSe thin film on Mo foil substrate

The pre-annealing of metallic films resulted in the formation of micro-meter size grains of the η -Cu_{6.26}Sn₅ and γ -Cu₅Zn₈ phases (Figures 1b, 2b). XRD studies of Cu-Sn-Zn and Cu-Sn-Cu-Zn precursor layers selenized at temperatures 500-550°C have shown the formation of crystalline CZTSe thin films. However, the selenized films contained additional ZnSe, CuSe and MoSe₂ (or TaSe₂) phases (Figures 1c, 2c) along with that of Cu₂ZnSnSe₄. The amount of ZnSe decreased with selenization temperature. The morphological analysis of as-deposited and annealed films has been done by SEM. The as-deposited metallic films showed non uniform distribution of agglomerated small particles with well-defined boundaries. The CZTSe thin films are densely packed with compact faceted grain

structure and without any voids on the surface (Figures 3, 4).

4. CONCLUSIONS

CZT metallic precursors were sequentially deposited on flexible Mo and Ta foil substrate, preliminary annealed and selenized leading to formation of CZTSe. Several intermetallic phases (Cu_6Sn_5 , Cu_5Zn_8 etc.) were observed both in as-deposited and annealed precursors. The CZTSe films contain undesired ZnSe and CuSe phases. Morphologically, the resulting CZTSe thin films are

densely packed with compact faceted grain structure and without any voids on the surface. The obtained results will be used to further improve the CZTSe-based thin-film solar cells technology.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The part of the work was financed by the Belarusian State Programme for Research «Physical Material Science, New Materials and Technologies». The authors would like to thank Dzmitry Zhyhulin from State center "Belmicroanalysis" JSC «INTEGRAL» for SEM images.

-
- [1] K. Ahn, S.-Y. Kim, S. Kim, D.-H. Son, S.-H. Kim, Seong Yeon Kim, JunHo Kim, S.-J. Sung, D.-H. Kim, J.-K. Kang. Flexible high-efficiency CZTSSe solar cells on stainless steel substrates. *J. Mater. Chem.* 2019, vol. A 7 (43), pp. 24891–24899.
 - [2] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota. Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1997, vol. 49, pp. 407–414.
 - [3] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials. *Thin solid films.* 2007, vol. 515, pp. 5997–5999.
 - [4] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro. Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique. *Appl. Phys Express.* 2008, vol. 1, pp. 041201.
 - [5] R. Juškėnas, S. Kanapeckaitė, V. Karpavičienė, Z. Mockus, V. Pakštas, A. Selskienė, G. Niaura. A two-step approach for electrochemical deposition of Cu–Zn–Sn and Se precursors for CZTSe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2012, vol. 101, pp. 277–282.
 - [6] R. Juškėnas, G. Niaura, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, R. Giraitis, R. Kondrotas, A. Naujokaitis, G. Stalnionis, V. Pakštas, V. Karpavičienė. XRD studies of an electrochemically co-deposited Cu–Zn–Sn precursor and formation of a $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ absorber for thin-film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds.* 2016, vol. 655, pp. 281–289.
 - [7] D.-H. Son, S.-H. Kim, S.-Y. Kim, Y.-I. Kim, J.-H. Sim, S.-N. Park, D.-H. Jeon, D.-K. Hwang, S.-J. Sung, J.-K. Kang, K.-J. Yang, D.-H. Kim. Effect of solid- H_2S gas reactions on CZTSSe thin film growth and photovoltaic properties of a 12.62% efficiency device. *J. Mater. Chem.* 2019, vol. A 7 (44), pp. 25279–25289.

NANOPARTICLE SIZE EFFECT ON WATER VAPOUR ADSORPTION BY
SS-(CuInSe₂)_{1-x} (MnSe)_x (x=0.1)

U.F. SAMADOVA, I.H. ZAKIYEVA, U.M. SAFARZADE, A.O. MAMEDOV

*Institute of Physics Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan**E-mail: uksamadova@beu.edu.az*

Based on the results, we can confidently state that SS-(CuInSe₂)_{1-x} (MnSe)_x (x=0.1) with nanosize reacts to both light and moisture. Because of these properties, chalcopyrite crystals can be used to create light-emitting diodes, photo detectors, solar cells, and humidity sensors. Humidity sensors utilize changes in the physical and electrical properties of a sensitive material (SS) when exposed to the atmospheric humidity conditions of a surrounding area.

Keywords: nanoparticle, vapor adsorption, humidity sensors, Schottky barrier.

INTRODUCTION

At present, researchers are showing particular interest in semiconductors that can compete with conventional photo converters based on silicon and gallium arsenide. At the moment, the CuInSe₂ ternary compound is the most promising among these semiconductors [1–12]; it can be used for solar cells and compete with silicon and gallium arsenide. CuInSe₂ is a semiconductor with a band gap of 0.96 eV; it falls into A¹B^{III} diamond like semiconductors that are characterized by the presence of a chalcopyrite structure. Intense interest in CuInSe₂ and solid solutions on its basis has been aroused owing to the fact that the complex electron energy spectrum and the anisotropy of the optical properties give the possibility to use chalcopyrite crystals for designing light emitting diodes, photo detectors, solar cells, and coherent and incoherent sources of polarized radiation [1].

Note that the possibility of varying the structure and chemical composition of CuInSe₂ and the synthesis and doping conditions provides for the controlled preparation of materials with a wide range of physical characteristics, such as their band gap, the energy position of the emission bands, the conductivity type, and the electric conductivity. This fact can be of interest, because chalcopyrite is a fairly cheap and available material [13].

In recent years, has become more urgent question of creating materials that would simultaneously possess magnetic, optical and semiconductor properties [1-5]. In our previous articles was shown that, the introduction of atoms of transition elements with unfilled 3d-shell in ternary semiconductor type A¹B^{III}C₂^{VI} results in new materials, saving the presence of a chalcopyrite structure that combine both semiconducting and magnetic properties [14]. In the literature is known that introduction of the manganese atoms in the compound A¹B^{III}C₂^{VI} made it possible to obtain materials with Curie temperature of 350 K [1-4]. Intensively also conducted research on the effect of manganese and iron atoms on the properties of ternary compounds A¹B^{III}C₂^{VI} for creating high-performance solar energy converters. However, despite high values

of efficiency ~20.3% of solar cells-based film Cu (In, Ga) Se₂ as compared with other semiconductor materials, this value does not match the theoretically expected ~30% for this class of materials. Reasons for this are multi-component chemical composition, the lack of accurate data on many important fundamental parameters of materials, limited and contradictory information about the nature of their own growth defects in these semiconductors and their energy levels in the forbidden zone, determining the recombination processes. Of course, the further development of the physics of semiconductors with the chalcopyrite structure can be an important step in improving technology and efficiency values approaching ~ to the theoretical 30%.

It has high absorption coefficient combined with excellent thermal stability in air [1]. Due to this fact, 90% of the photons are absorbed in a thickness of 1 μm, which makes a CIS film thickness of 1-3 μm good enough for thin-film solar cell applications.

Moreover, electrostatic charging is familiar to most persons, but knowledge on this topic is still rather empiric, 1-3 mainly because fundamental ideas on the structure of matter are not well connected to the phenomenology of insulator charging. [4-12]. Some work shows that water adsorption and desorption modify charge status of solids. The insufficiency of current knowledge on electrostatic charge mechanisms is not restricted only to the materials area: current geophysical research has not yet disclosed effective models for atmospheric cloud electrification, [15] but there is growing evidence on the ability of water to accumulate excess charge [16]. Thus, the rates of charge dissipation and accumulation are dependent on adsorption-desorption rates that in turn depend on the nature of the surface, on the atmospheric relative humidity, and temperature.

Creation of novel alternative energy generation processes is of major importance in nowadays conditions of extreme electricity consumption [1]. Water is the one of the main conventional sources of alternative energy used by mankind. Its liquid phase is traditionally used for the kinetic into electric energy conversion by so-called hydropower plants [17].

With the development of nanotechnology, the implementation of these ideas becomes potentially possible. Nowadays it is known that gas adsorption (including water vapor) can generate electric charges on metal surfaces [17]. Due to the interaction of gas molecule with a metal film of nanometer thickness <10nm the so-called “hot” electrons can occur and ballistically i.e., without the loss of energy reach a Schottky barrier, cross it through kinetic energy, and by entering into the semiconductor material create an electric current in the external chain. However, efficiency of the conversion method is limited by a low number of “hot” electrons (10^{-3} – 10^{-5}) generated per an interaction act.

Moreover, a small cross-section of free charge carriers in semiconductor crystals leads to a decrease of the conversion efficiency. Thus, the electric field (of heterojunction) decays drastically with an increase of the distance from the surface even for a few interatomic distances, therefore, only a small fraction of gas can act effectively at the heterophase process on the front surface of a semiconductor crystal. From this aspect it is of high interest to use dielectric materials with a developed surface area. We expect the electrostatic field of dielectric materials to exceed significantly the electric field of heterojunction and consequently leads to an increase of conversion efficiency.

EXPERIMENTAL DETAILS

Mikro-nano powder of SS-(CuInSe₂)_{1-x} (MnSe)_x (x=0.1) were mixed in magnetic stirrer during 20 min

with dissolved in water PVC (polyvinyl chloride), 1/20 ratio in order to obtain homogenous suspension. We take dielectric substrate with Pd-Cu electrodes. The distance between electrodes was 1 and 2mm (fig.2). Before dropping on it the suspension the substrates were cleaned in the ultrasonic bath machine during 10min in propyl alcohol solution. Synthesis of SS is the same as an article [14]. The reaction for humidity and light were verified using Digital-to-analog convertor. Electric properties of obtained humidity sensors were investigated using VICTOR-VC9808 multimeter on a direct current in the dynamic mode. Each measurement has been repeated three times. Related humidity was varied 20 ÷ 95%. For humidity measurement the CENTER 311 RS232 Meter was used. Mass fractions of humidity in samples under various conditions of saturation were measured using CPA225D (Sartorius) gravimetric balances on powder hinge plates of 1g.

RESULTS AND DISCUSSION

According to TEM microscopy the size of SS particles were around 50nm-1000nm (Fig.1) and from the X-Ray analysis [14] SS remain chalcopyrite structure of CuInSe₂ with different band gap energy~1.04eV.

The difference in the size of the particles can be explained by the fact that after the solid solutions were synthesized, they were grounded in a planetary mill, which caused agglomeration.

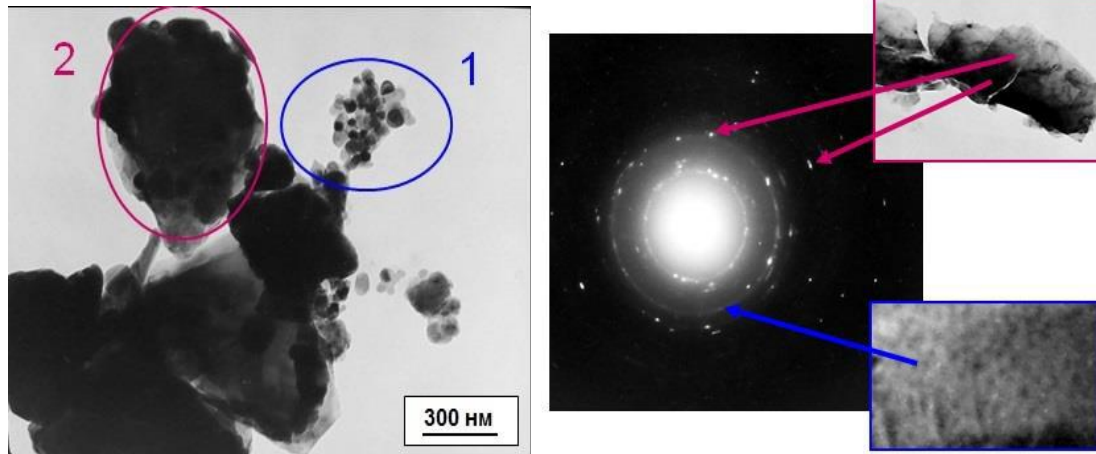


Fig.1. TEM image of SS
1-50nm; 2-1000nm

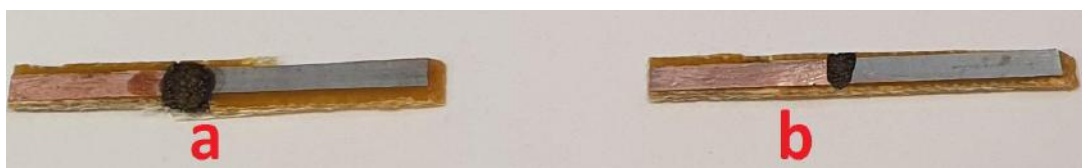


Fig.2. Investigated samples
a-Pd-Cu 1mm b-Pd-Cu 2mm

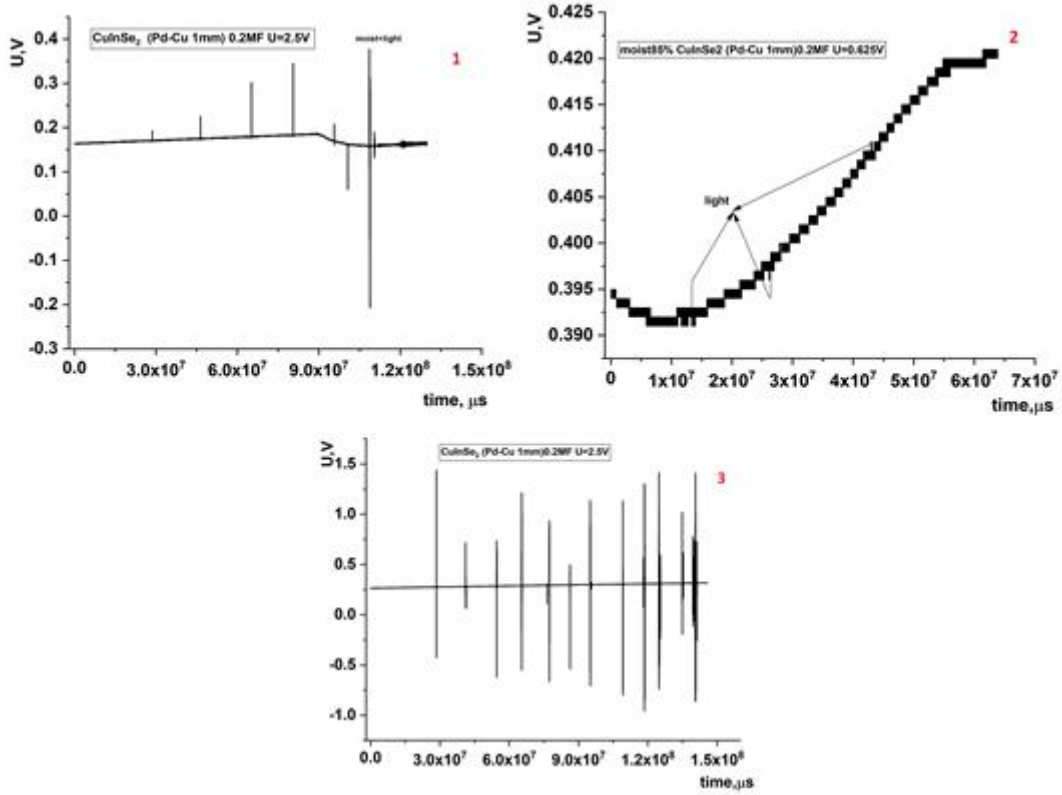


Fig.3. Reaction on light and moisture CuInSe₂
 1- CuInSe₂ (U=2.5V) with instant moisture and light; 2- CuInSe₂ (U=0.625V) 85% moisture and light;
 3- CuInSe₂ (U=2V) with instant moisture and light

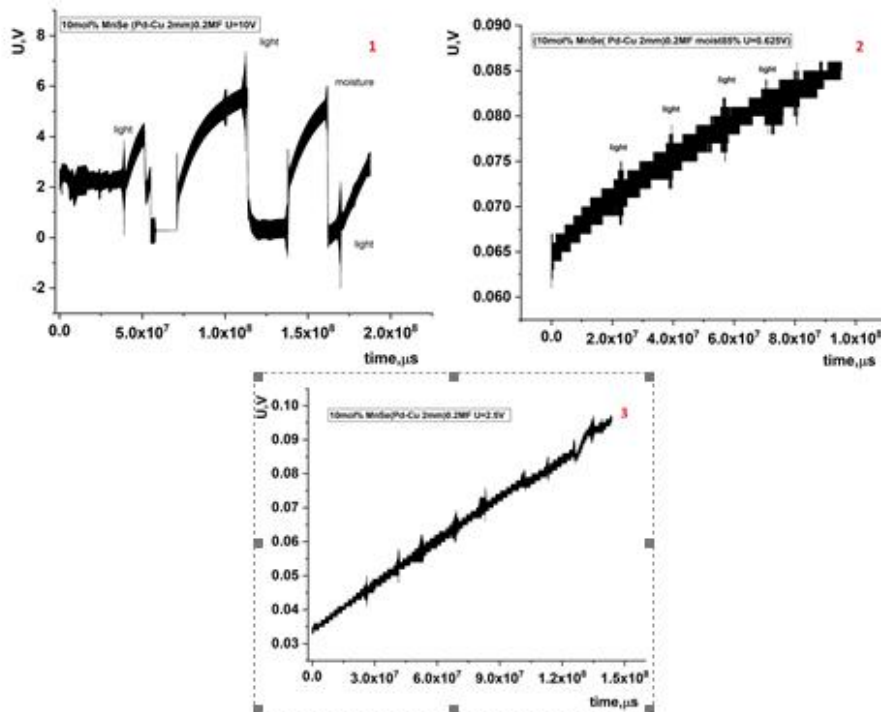


Fig.4. Reaction on light and moisture SS
 1-SS-(CuInSe₂)_{1-x} (MnSe)_x (x=0.1) (U=10V) with instant moisture and light; 2- SS-(CuInSe₂)_{1-x} (MnSe)_x (x=0.1) (U=0.625V)
 85% moisture and light;
 3- SS-(CuInSe₂)_{1-x} (MnSe)_x (x=0.1) (U=2.5V) with instant moisture and light

From the analysis of the figure 3 and 4 it is clear to say that both CuInSe₂ and solid solutions based on MnSe show reaction on light and moisture. Adding the 3d transition element Mn to CuInSe₂ chalcopyrite system does not change its characteristics due to the substitution process.

Generally, in the literature, there is no clear explanation for the observed phenomenon. According some authors gas adsorption (including water vapour) can generate electric charges on metal surfaces [8].

Due to the interaction of gas molecule with a metal film of nanometer thickness < 10 nm the so-called “hot” electrons can occur and ballistically *i.e.*, without the loss of energy reach a Schottky barrier, cross it through kinetic energy, and by entering into the semiconductor material create an electric current in the external chain. However, efficiency of the such conversion method is limited by a low number of “hot” electrons (10⁻³–10⁻⁵) generated per an

interaction act. Moreover, a small cross-section of free charge carriers in semiconductor crystals leads to a decrease of the conversion efficiency. Thus, the electric field (of heterojunction) decays drastically with an increase of the distance from the surface even for a few interatomic distances, therefore, only a small fraction of gas can act effectively at the heterophase process on the front surface of a semiconductor crystal. From this aspect it is of high interest to use dielectric materials with a developed surface area.

Obtained results can be explain with the fact that when materials consist of nano particles these particles show reaction to the humidity. In the [17] work it is shown handling and properties of nanoparticles strongly depend on processes that take place on their surface. Specific surface area and adsorption capacity strongly increase as the nanoparticle size decreases. A crucial factor is adsorption of water from ambient atmosphere.

-
- [1] E. Vallat-Sauvain, A.Shah, J.Bailat. Epitaxial thin film crystalline silicon solar cells on low cost silicon carriers, in: J.Poortmans, V.Arhipov (Eds.), *ThinFilm Solar Cells, Fabrication, Characterization and Applications*, Wiley, Chichester, 2006, pp.1–32.
 - [2] M.A. Green, K.Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version43), *Prog. Photov. Res.* 2014, Appl 22, pp.1–9.
 - [3] A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesh, C. Gretener, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, S. Nishiwaki, Y.E. Bilger, A.N. Tiwari. Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films, *Nat.Mater.* 2011, 10, pp.857–861.
 - [4] M. Powalla, P.Jackson, W.Witte, D.Hariskos, S.Paetel, C.Tschamber, W.Wischmann. High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells* 119, 2013, pp. 51–58.
 - [5] A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesh, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari. Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells, *Nat.Mater.* 2013, 12, pp. 1107–1111.
 - [6] P.M. Salome, V. Fjallstrom, P. Szaniawski, J.P. Leita, A. Hultqvist, P.A. Fernandes, J.P. Teixeira, B.P. Falcao, U. Zimmermann, A.F. da Cunha, M. Edoff. A comparison between thin film solar cells made from co-evaporated CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ using a one-stage process versus a three-stage process, *Prog. Photov. Res.Appl.* 2014.
 - [7] F. Pianezzi, A. Chirila, P. Bloesch, S. Seyrling, S. Buecheler, L. Kranz, C. Fella, A.N. Tiwari. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless steel foils with diffusion barrier, *Prog.Photov.Res.Appl.* 2012, 20253–259.
 - [8] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla. Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%, *Phys.StatusSolidiRRL*, 2014, 8, pp. 219–222.
 - [9] J. Chantana, M. Murata, T. Higuchi, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto. Determination of open-circuit voltage in Cu(In,Ga)Se₂ solar cell by averaged Ga/(InþGa) nearits absorber surface, *J.Appl.Phys.* 2013, 114, 084501-1–084501-6.
 - [10] J. Chantana, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto. Relationship between open-circuit voltage in Cu(In,Ga)Se₂ solar cell and peak position of (220/204) preferred orientation nearits absorber surface, *Appl.Phys.Lett.* 2013, 03, 223901-1–223901-4.
 - [11] J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto. Investigation of Cu(In,Ga)Se₂ absorber by time-resolved photoluminescence for improvement of its photovoltaic performance, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, 2014, 130, pp. 567–572.
 - [12] J. Chantana, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto. Multilayer precursor method for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells fabricated on flexible substrates, *Jpn. J.Appl.Phys.* 2014, 53, 05FW03-1-05FW03-5.
 - [13] Sh.M. Hasanli, U.F. Samadova. The electric and thermoelectric properties of CuInSe₂-based chalcopyrite. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2012, vol 48, No.5, ISSN 1068-3755, pp.439-443.
 - [14] U.F. Samadova, Sh.M. Hasanli. Magnetic Properties of composite Materials Based on a

- Solid Solution of Tipe $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ ($\text{Me}=\text{Mn,Fe}$). Technical Physics., 2018, Vol63, No.8, pp.1160-1166.
- [15] *Amit H. Munshi, Jason M. Kephart, Ali Abbas, Tushar M. Shimpi, Kurt L. Barth, John M. Walls, Walajabad S. Sampath.* Polycrystalline CdTe photovoltaics with efficiency over 18% through improved absorber passivation and current collection. Solar Energy Materials and Solar Cells., 2018, 176, pp. 9–18.
- [16] *Jakapan Chantana, Daisuke Hironiwa, Taichi Watanabe, Seiki Teraji, Kazunori Kawamura,* Takashi Minemoto. Controlled backs lope of Ga/(In ϕ Ga) profile in Cu(In,Ga)Se₂ absorber fabricated by multilayer precursor method for improvement of its photovoltaic performance. Solar Energy Materials&Solar Cells., 2015,133, pp. 223–228.
- [17] *E.A. GRIDINA et al.:* The effect of percolation electrical properties in hydrated nanocomposite systems based on polymer sodium alginate with a filler in the form nanoparticles ZrO₂-3mol% Y₂O₃. Advanced Physical Research., 2019, Vol.1, No.2, pp.70-80.

Ü.F. Səmədova, İ.H. Zəkiyeva, Ü.M. Səfərzadə, A.O. Məmmədov

NANOÖLÇÜ EFFEKTİNİN $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ ($x=0,1$) BƏRK MƏHLULUNDA SU BUXARININ ADSORBSİYASINA TƏSİRİ

Nəticələrə əsasən əminliklə deyə bilərik ki, nanoölçülü $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ ($x=0.1$) bərk məhlulu (BM) həm işıq, həm də nəmə reaksiya verir. Bu xüsusiyyətlərinə görə xalkopirit kristallarından işıq yayan diodlar, foto detektorlar, günəş batareyaları və rütubət sensorları almaq üçün istifadə edilə bilər. Rütubət sensorları ətraf mühitin atmosfer rütubəti şəraitinə məruz qaldıqda həssas materialın (BM) fiziki və elektrik xassələrindəki dəyişikliklərdən istifadə edərək işləyir.

У.Ф. Самадова, И.Х. Закиева, У.М. Сафарзаде, А.О. Мамедов

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ НА АДсорбцию паров воды в твердом РАСТВОРЕ $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ ($x=0,1$)

На основании полученных результатов можно с уверенностью утверждать, что твердый раствор (ТР) $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ ($x=0,1$) с наноразмерами реагирует как на свет, так и на влагу. Благодаря этим свойствам кристаллы халькопирита можно использовать для создания свето- излучающие диоды, фотодетекторы, солнечные элементы и датчики влажности. Датчики влажности используют изменения физических и электрических свойств чувствительного материала (ТР) при воздействии условий атмосферной влажности окружающей среды.

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF LITHIUM ADSORPTION ON SiC

S.S. HUSEYNOVA, S.O. MAMMADOVA, M.V. GOJAYEVA

*Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences,
AZ1143 Baku, Azerbaijan*

We present a study of electronic and magnetic properties of two-dimensional (2D), monolayer of silicon carbide SiC in honeycomb structure. In order to investigate the Li-adsorbed graphene supercells with single vacancies, we have used spin-polarized density functional theory (DFT). The effect of adsorption on 2D SiC monolayer magnetic properties is also investigated. The existence of adsorbents on SiC has an effect on its physical properties.

Keywords: SiC, Li adsorbed SiC, DFT, local spin density approximation

PACS: 68.43. Fg, z, 31.10. +z, 71.15. Mb

INTRODUCTION

Lately, the extensive research has been initiated toward the development of promising novel materials, which leads to successful syntheses of SiC [1,2]. Silicon (Si) and carbon (C) belong to group IV of the periodic table, and both of them have four valence electrons. It is possible to form layered structure by mixing C and Si owing to Si shows properties quite similar to that of C. Despite many intriguing properties, one of the biggest difficulties for graphene to be used as an electronic material is its lack of an energy bandgap in the electronic spectra. In experiment, it has been [3, 4] shown that a finite energy bandgap can be induced due to the role of SiC substrate which is an intrinsic property of epitaxial graphene.

Silicon carbide (SiC) crystallizes in either a cubic or a hexagonal form and exhibits interesting polytypism. Have [5] been performed the first successful exfoliation of true 2D SiC from bulk SiC. The 2D form of SiC will naturally benefit from these overall SiC properties. Furthermore, as a result of reduced dimensionality and quantum confinement, 2D SiC is predicted to exhibit exotic optical and electronic properties, that are very useful for various applications [6–8].

In this paper is developed by the first-principles calculations to explore the feature-rich properties of the Li-adsorbed on SiC. The effects of SiC adsorbed by Li on electronic structure are investigated. We also presented the results of calculations adsorption energy and magnetic moment.

COMPUTATIONAL METHODS

The electronic and magnetic properties of adsorption of lithium atom on face centered cubic structure of 2×1 SiC and hexagonal structure of 3×1 SiC are studied theoretically. These investigations are performed by DFT using local spin density approximation (LSDA) method by employing the ATK program package. In addition, the band structure and density of states are investigated for the SiC. First-principles calculations of SiC properties were carried out on the basis of the spin-polarized density functional theory. The local spin density

approximation in the Perdew–Zunger (PZ) parameterization was employed for the exchange–correlation functional. The kinetic cut-off energy was 150Ry. The primitive cell of SiC was relaxed and optimized with force and stress tolerances of $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ and $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}^3$, respectively. A $2 \times 2 \times 2$ point was used for geometry optimization and total energy calculations.

DISCUSSION

The calculated energy characteristics and magnetic moments of Li adsorbed on face centered cubic and hexagonal structure of SiC. The lattice constant for face centered cubic structure is $a = 9.22456 \text{\AA}$ and Si–C bond length is $1.883 \text{\AA}$, which are in good agreement with previous results [9]. In face centered cubic Si₈–C₉ bond length is $1.883 \text{\AA}$, Si₈–Li $1.545 \text{\AA}$, Li–C₉ $1.265 \text{\AA}$ respectively. The lattice parameter of hexagonal SiC is determined such as $a = b = 9.285 \text{\AA}$. In hexagonal structure for SiC structure Si₂₃–C₁₃ bond length is $1.896 \text{\AA}$, Si₁₁–C₁₃ $1.895 \text{\AA}$, Li–C₁₃ $2.189 \text{\AA}$, Si₂₃–Li $1.346 \text{\AA}$, respectively. Comparison between our calculated results of values of the total magnetic moments (μ_B) for Li adsorbed on different structures of SiC are given Table 1.

The Li adsorbed on different atomic structures of SiC are represented in fig.1.

The total magnetic moments were investigated for Li adsorbed on cubic SiC monolayer. In addition, adsorption is another promising way to modulate electronic and magnetic properties of 2D materials. The different values of magnetic moment Li adsorbed on SiC depend on the space groups of structure. The total magnetic moment of Li adsorbed on face centered cubic structure Si₉C₉ is $0.71 \mu_B$, hexagonal structure Si₁₈C₁₈ is $0.88 \mu_B$, respectively. The optical spectrum of cubic monolayer structure SiC have presented in fig.2. We can determine the static dielectric constant, $\text{Re}[\epsilon(\omega=0)] = 10$. Theoretical studies have also found that 2D SiC has very rich optical properties, such as strong photoluminescence, non-linear optical properties, and excitonic effects as a result of quantum confinement effects [14–16].

Table 1.

The value of magnetic moment for in Li atom adsorbed on SiC

Li adsorbed SiC	E_{ad} (eV)		d_{LiC} ($\text{\AA}$)		magnetic moments
Li adsorbed on 3×1 SiC (hexagonal)	7.2	6.67[10]	1.896(Si ₂₃ -C ₁₃) 2.189(Li-C ₁₃) 1.346(Si ₂₃ -Li)	1.758 (Si-C) [11], 2.27[7]	$0.88\mu_B$ $0.99\mu_B$ [13]
Li adsorbed on 2×1 SiC (face centered cubic)	-	-	1.545 (Si ₈ -Li) 1.883(Si ₈ -C ₉) 1.265(Li-C ₉)	1.89 (C-Si)[12]	$0.71\mu_B$

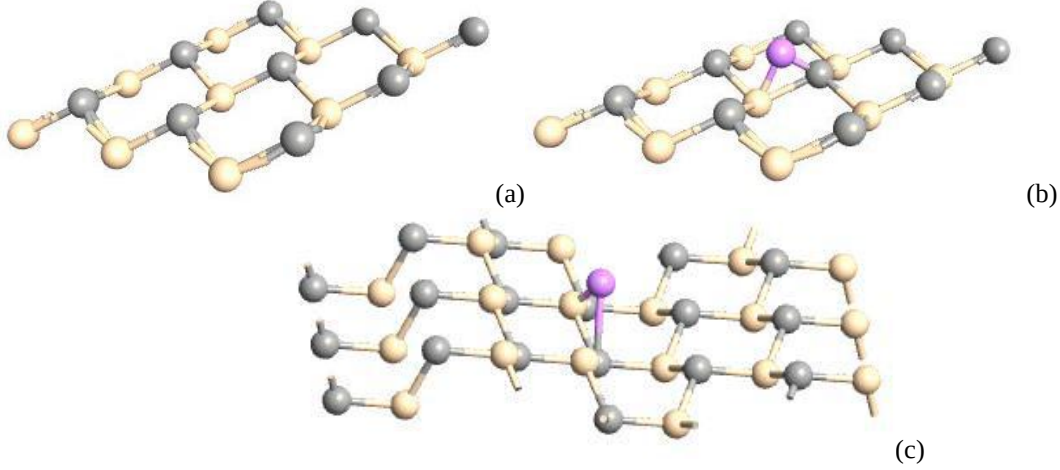
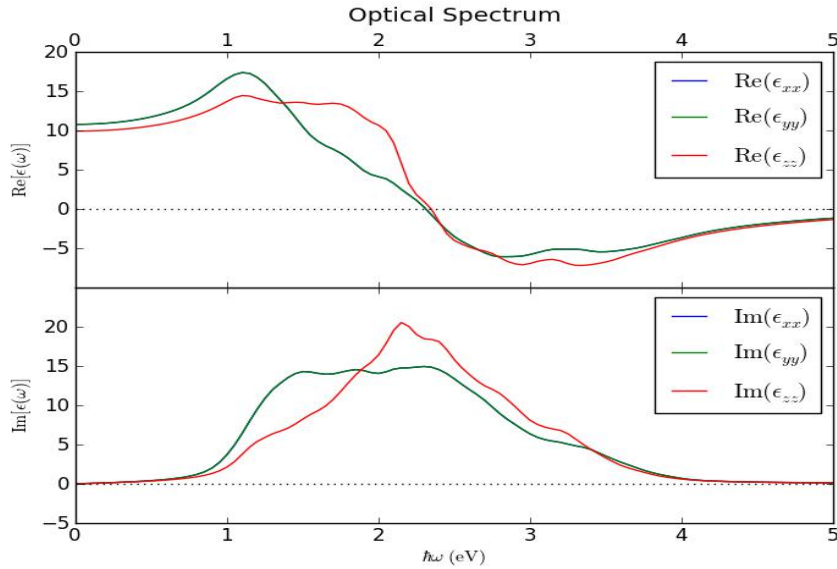
Fig.1. Atomic structure of (a) pristine cubic 2×1 SiC, (b) Li adsorbed on face centered cubic 2×1 SiC, (c) Li adsorbed on hexagonal 3×1 SiC.

Fig. 2. Optical spectrum of SiC

CONCLUSION

The use of spin-polarized *DFT* calculations of the properties of cubic and hexagonal SiC shows that the properties change due to edge states in the SiC structure. The magnetic properties of face centered cubic and hexagonal crystal structure of SiC were studied. In particular, the magnetic moments for different symmetric group of SiC differ from each other. First principle calculation of total spin

polarization shows that Li adsorbed on cubic ($0.71\mu_B$) and hexagonal ($0.88\mu_B$) SiC structure magnetic moment raises with altering of geometric ordering atoms. The atomic radius of face centered cubic SiC between Si and Li is $1.346\text{\AA}$, and between Si and Li is $1.545\text{\AA}$. In another structure, in hexagonal SiC the atomic radius between Li and C is $2.189\text{\AA}$ and between Si and C is $1.895\text{\AA}$ (Table 1).

- [1] X.-H. Sun, C.-P. Li, W.-K. Wong, N.-B. Wong, C.-S. Lee, S.-T. Lee, B.-K. Teo. *J. Am.Chem. Soc.* 2002, 124, pp. 14464–14471.
- [2] Z. Pan, H.-L. Lai, F.C. Au, X. Duan, W. Zhou, W. Shi, N. Wang, C.-S. Lee, N.-B. Wong, S.-T. Lee. *Adv. Mater.* 2000, 12, pp. 1186–1190.
- [3] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P.N. First, W. A. Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro and A. Lanzara. *Nat. Mater.* 2007, 6,770.
- [4] S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov, F.E. Gabaly, A. K. Schmid, A. H. Castro, D.H. Lee and A. Lanzara. *Nat. Mater.* 2008,7, 259.
- [5] S. Chabi, Z. Guler, A.J. Brearley, A.D. Benavidez and T.Sh. Luk. *The Creation of True Two-Dimensional Silicon Carbide Nanomaterials.*, 2021, 11, 1799. <https://doi.org/10.3390/nano11071799>.
- [6] S. Castelletto, B.C. Johnson, V. Ivady, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali, T. Ohshima. *A Silicon Carbide Room Temperature Single Photon Source.* *Nat. Mater.* 2014, 13, pp.151–156.
- [7] Z. Shi, Z. Zhang, A. Kutana, B.I. Yakobson. *Predicting Two-Dimensional Silicon Carbide Monolayers.* *ACS Nano* 2015, 9, pp. 9802–9809.
- [8] S. Chabi, K. Kadel. *Two-Dimensional Silicon Carbide: Emerging Direct Band Gap Semiconductor.* *Nanomaterials.*, 2020, 10, 2226, DOI: 10.3390/nano10112226.
- [9] B. Baumeier, P. Krüger, J. Pollmann. *Phys. Rev.* 2007, B 76, 085407.
- [10] W. Wang, Ch. Li, J. Cao and Ch. Fang. *Adsorption Behaviors of Cobalt on the Graphite and SiC Surface: A First-Principles Study*, Volume 2017, |Article ID 8296387 | <https://doi.org/10.1155,2017,8296387>.
- [11] N. Song, Y. Wang, Y. Zheng, J. Zhang, B. Xu, Q. Sun, Y. Jia. *New template for Li and Ca decoration and hydrogen adsorption on graphene-like SiC: A first-principles study,* *Computational Materials Science.*, 2015, 99 pp. 150–155, <http://dx.doi.org/10.1016, j.commatsci.2014,12,016>.
- [12] M. Bhatnagar, B.J. Baliga. *Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for Power Devices.* *IEEE Trans. Electron Devices* 1993, 40, pp. 645–655.
- [13] M. Luo, H.H. Yin, Y.H. Shen. *Magnetic Properties in Nonmagnetic Metal Atom Adsorption on SiC Monolayer: First-Principles Study.*, *J. Supercond Nov Magn* DOI 10.1007, s10948-017-4310-3.
- [14] H.C. Hsueh, G.Y. Guo, S.G. Louie. *Excitonic Effects in the Optical Properties of a SiC Sheet and Nanotubes.* *Phys. Rev. B* 2011, 84,085404.
- [15] C. Attaccalite, A. Nguer, E. Cannuccia, M. Grüning. *Strong Second Harmonic Generation in SiC, ZnO, GaN Two-Dimensional Hexagonal Crystals from First-Principles Many-Body Calculations.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, pp. 9533–9540.
- [16] C.H.Cheng, C.L Wu, Y.H. Lin, W.L Yan, M.H. Shih, J.H Chang, C.I.Wu, C.K. Lee, G.R. Lin. *Strong Optical Nonlinearity of the Nonstoichiometric Silicon Carbide.* *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, pp. 10164–10176.

S.S. Hüseynova, S.O. Məmmədova, M.V. Qocayeva

Li ATOMUNUN SiC SUPERQƏFƏSİ ÜZƏRİNDƏ ADSORBSİYASININ TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN ÖYRƏNİLMƏSİ

İkiölçülü Silikon karbid (SiC) strukturunun elektron və maqnit xassələrinin təməl prinsiplərdən tədqiqini təqdim etmişik. Li atomu ilə adsorbsiya edilmiş SiC strukturunu araşdırmaq üçün spin-polyarizasiya olunmuş sıxlıq funksional nəzəriyyəindən (DFT) istifadə edilib. Adsorbsiyanın ikiölçülü SiC monolayında yarana bilən maqnit xassələri və ona təsiri araşdırılıb. SiC-də adsorbentlərin olması onun fiziki xassələrinə təsir göstərir.

С.С. Гусейнова, С.О. Мамедова, М. В. Годжаева

ИЗУЧЕНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ АДСОРБЦИИ ЛИТИЯ НА SiC

Мы представляем исследование электронных и магнитных свойства двухмерного (2D) монослоя карбида кремния SiC в сотовой структуре. Чтобы исследовать Li-адсорбированные SiC суперячейки мы использовали спин-поляризованную теорию функционала плотности (DFT). Исследовано также влияние адсорбции на магнитных свойств монослоя двухмерной SiC. Наличие адсорбентов на SiC влияет на его физические свойства.

EFFECT OF GAMMA RADIATION ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF A
SOLID SOLUTION $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ <Te> MODIFIED WITH ZrO_2 I.A. ABDULLAEVA², G.D. ABDINOVA², T.I. PIRIEVA²,
H.F. ALIEVA², M.M. TAGIYEV^{1,2}¹Azerbaijan State Economic University, Baku city, Istiglaliyat str., 6²Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,

Baku, G. Javid Ave., 131,

e-mail: mail_tagiyev@mail.ru

The effects of gamma irradiation on the electrical properties of extruded $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ samples modified with ZrO_2 containing tellurium donor impurities in the temperature range $\sim 77\div 300\text{K}$ have been studied. It was found that radiation defects appear during irradiation, which play the role of donor centers, as a result of which the concentration of free electrons n , and, consequently, the electrical conductivity σ increases, and the thermopower coefficient α decreases. These defects, scattering current carriers, reduce their mobility μ . With an increase in the radiation dose, the concentration of defects also increases, and free carriers are captured at the level of the radiation defect. In modified $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}<\text{Te}>$ with radiative introduction of acceptor (negatively charged) centers, there is a partial neutralization of the ionic cores, a decrease in the efficiency of impurity scattering of charge carriers and, accordingly, some increase in mobility.

Keywords: Extrusion, electrical conductivity, alloying, modification, radiation, defects.**PACS:**72.15. Gd, 73 50 It

INTRODUCTION

Solid solutions of Bi-Sb systems are the most effective materials for creating various low-temperature thermo- and magnetothermoelectric energy converters [1,2]. Particularly promising in this direction are high-strength extruded materials based on these systems [3–5]. The method has a high productivity and open up wide possibilities for profiling thermoelement legs and obtaining a homogeneous matrix microstructure.

Thermoelectric cooling is the best technical solution for the problems of temperature reduction and thermal stabilization of elements of microelectronics, optoelectronics and lighting engineering. Thermoelectric fine-grained materials, which are mechanically stronger than materials obtained by crystallization from a melt, and an increase in thermoelectric efficiency in them can be achieved by reducing the lattice thermal conductivity, as a result of an increase in phonon scattering at grain boundaries [6]. An urgent task of thermoelectricity is the search for appropriate thermoelectric materials, which should have a high thermoelectric figure of merit (figure of merit) $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, where σ , α and χ are the coefficients of electrical conductivity, thermoelectric power and thermal conductivity, respectively. To obtain a material with the required parameters, it is necessary to establish the regularities of the influence of the composition, production mode, grain size, doping, charge carrier concentration and the conditions for scattering of electrons and phonons, leading to a sufficiently high ratio of current carrier mobility to lattice thermal conductivity μ / χ_p , which directly affects thermoelectric efficiency of the material. In recent years, the way to increase the efficiency of thermoelectric materials is reduced to the creation of two-dimensional and three-dimensional defects in the

crystal structure, the distance between which is commensurate with the mean free path of charge carriers or the wavelength of acoustic phonons responsible for heat transfer. This leads to a change in the parameters of the energy spectrum of charge carriers and to varying degrees affects the processes of scattering of charge carriers and phonons [7]. These assumptions are based on the possibility of creating conditions under which a section of a material with different physical properties scatters thermal vibrations more strongly than electrons and holes. The effect can be achieved, for example, by introducing a finely dispersed second phase into the substance matrix (similar to the introduction of the second phase into the material during its dispersion strengthening) [8].

One of the promising methods is also the development of a technology for increasing the efficiency of thermoelectric material through modification. The essence of the method is the introduction of a scattering phase matrix (modifier) with a thermal expansion coefficient (TEC) different from the TEC of the semiconductor substance (SPW) into a SPW . As a result of the difference in the TEC of the semiconductor and the modifier, after cooling, elastically stressed zones are formed in the pressed SPW . The creation of such strained zones in the lattice of a thermoelectric matrix leads to the fact that the thermal conductivity of the matrix decreases more than its electrical resistance increases [9].

The use of extruded samples of solid solutions based on the Bi-Sb system for the creation of electronic devices significantly improves the performance of electronic equipment. These devices are often used in radiation conditions. However, the radiation resistance of such electronic devices does not fully meet the needs of modern electronics, which are subject to the requirements of resistance to radiation

exposure. The formation of radiation defects in semiconductor materials, affecting their physical properties, changes the parameters of the device based on it [10], and insufficient attention was paid to the study of the effect of gamma radiation on the electrical and thermal properties of solid solutions of Bi-Sb systems.

Taking this into account, in order to elucidate the features of the influence of radiation defects (RD) on the electrical properties of solid solutions of Bi-Sb systems, we obtained extruded samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ doped with tellurium and modified with ZrO_2 , studied the patterns of changes in electrical conductivity, thermal emf coefficient, with. and Hall in extruded pure and tellurium samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ solid solutions modified with high-temperature zirconium oxides (ZrO_2) from a dose of gamma radiation in the temperature range $\sim 77\div 300\text{K}$. Non-irradiated samples and samples irradiated with 1 Mrad, 10 Mrad and 50 Mrad with gamma quanta were examined.

EXPERIMENTAL PART

Extruded samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}<\text{Te}>$ solid solutions modified with ZrO_2 were obtained in the following technological sequence: composition synthesis from initial components; mechanical grinding of the alloy in a porcelain mortar and selection of a fraction with a particle size of $\sim 0.5\text{mm}$; mechanical mixing of powders of the alloy and modifier ZrO_2 1 wt.%, production from it by cold pressing at room temperature of briquettes with a diameter of $\sim 30\text{mm}$ for extrusion; extrusion of fine billets. The introduction of modifier particles into the matrix is carried out during the annealing of the workpiece at temperatures between the liquidus and solidus temperatures of the PPV (melting). The modifier is evenly distributed from the liquid part of the volume, the proportion of which can be varied by the annealing temperature in accordance with the state diagram. The melting process has a positive effect on the properties of the thermoelectric material.

The technology under consideration makes it possible to obtain composite materials with dispersed structures - with particles of the second phase uniformly distributed in the bulk of the semiconductor. In order for the distance between the particles to be sufficiently small at a small amount of the dielectric phase in the semiconductor, the particle sizes must also be small. ZrO_2 particles were used as the modifying phase (ZrO_2 powder was obtained by the plasma-chemical method, the average particle diameter is $\sim 50\text{nm}$, the melting point is $\sim 2950\text{K}$).

Since the concentration of charge carriers and their mobility are critical parameters for a thermoelectric material, and modification should not lead to an uncontrolled change in the composition of the semiconductor matrix, it is necessary that the particles of the second phase be stable in contact with the matrix - there is no possibility of dissolution or interaction with the formation of new phases. These requirements are met by some high-temperature

compounds, in particular, oxides. Confirmation of the stability of the modifying phases is the invariability of the properties of the material during long-term testing.

Bismuth "VI-0000", antimony "SU-0000" and tellurium T-sCh, distilled (or doubly sublimated) were used as initial components. Impurities and starting components were weighed with an accuracy of $\pm 0.0001\text{g}$. Samples with a concentration of 0.0001 at.% Te were obtained by fusing an appropriate amount of a $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ sample doped with 0.1 at.% Te with a pure $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ sample.

The initial components in a stoichiometric ratio were placed in a quartz ampoule, previously etched in a chrompeak solution ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) and washed with distilled water. The synthesis was carried out at $\sim 673\text{K}$ for 2 hours, by direct fusion of the components, in quartz ampoules evacuated to $\sim 10^{-2}\text{Pa}$. During the synthesis, the ampoule with the substance was constantly subjected to rocking. The ampoule with the synthesized substance was abruptly cooled to room temperature by dipping into water.

Extrusion was carried out on an MS-1000 hydraulic press using special equipment. Technological parameters of extrusion were: $T_{\text{ex.}} = 475 \sim 3\text{K}$; $R_{\text{ex.}} = 480\text{ MPa}$, press travel speed $V_{\text{ts}} = 0.02\text{cm/min}$, drawing ratio -25.

It was found that polycrystals of Bi-Sb solid solutions obtained by extrusion have high mechanical properties compared to single-crystals of the same composition. In addition, by selecting certain modes of extrusion and subsequent annealing, it is possible to obtain a thermoelectric material with a quality factor close to the quality factor of single crystals, which makes it very promising for use in the field of thermoelectric energy conversion.

The texture and X-ray diffraction patterns were studied at the XR D8 ADVANCE X-ray unit, Bruker, Germany, using a D2 Phaser diffractometer, Bruker, using CuK radiation from the studied samples by the method described in [11].

The bending strength of the obtained extruded samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ solid solutions is ~ 3 times higher than the strength of single-crystal samples of this composition, measured by the method described in [12]. After extrusion, the samples were annealed at a temperature of $\sim 503\text{K}$ in evacuated quartz ampoules up to $\sim 10^{-1}\text{Pa}$. The samples were irradiated with gamma quanta (gamma radiation) in a ^{60}Co isotope source with different doses (1, 10 and 50 Mrad).

The absorbed dose of radiation in the systems under study was determined by comparing the electron densities of the dosimetric systems described in [13]. The electrical and thermal parameters of the samples were measured by the method described in [14] along the length of the sample (rod), i.e. in the direction of extrusion. The errors in the measurements of electrical parameters do not exceed $\sim 3\%$.

RESULTS AND DISCUSSION

In $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ samples doped with tellurium and modified with ZrO_2 , gamma radiation in various doses, changing the values of electrical conductivity

(σ) and thermoelectric power (α), does not significantly affect the course of the temperature dependence (except for the sample irradiated with 10 Mrad). Irradiation with gamma quanta at low doses increases the electrical conductivity σ , and the thermopower coefficient α almost does not change

(fig.1). As the dose increases, σ of modified irradiated samples decreases. Some increase (especially at 50 Mrad) of the total thermal conductivity is observed in the irradiated $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\langle\text{Te}\rangle$ modified ZrO_2 samples compared to the unirradiated sample.

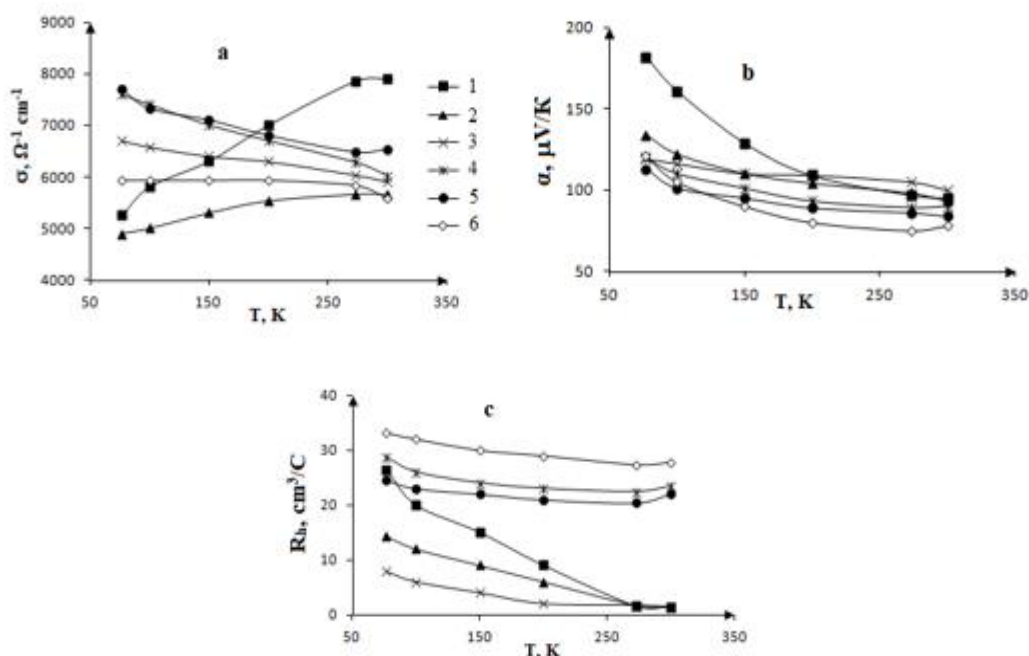


Fig.1. Temperature dependences of electrical conductivity σ (a), thermoelectric coefficients α (b) of Hall (R_H) (c) extruded samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\langle\text{Te}\rangle$ modified ZrO_2 solid solution. 1- $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ unmodified and non-irradiated sample; 2- $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}+1\%\text{ZnO}_2$ non-irradiated; 3- $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\langle\text{Te}\rangle$ modified with ZrO_2 ; 4-6 samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\langle\text{Te}\rangle$ modified ZrO_2 irradiated with gamma quanta of 1Mrad, 10Mrad and 50 Mrad, respectively.

The thermoelectric figure of merit (Z) of a material depends on the concentration of charge carriers, which is determined by the alloying level of the alloy and the structural state of energetically active self-superstoichiometric and impurity atoms.

Irradiation, as well as plastic deformation during extrusion, especially in the case of composite materials (modified samples), leads to a change in the structural state, i.e. to a change in the parameters of the energy spectrum of charge carriers near the Fermi energy and the electrical properties of intrinsic and impurity defects.

The optimal direction of growth of single crystals of Bi-Sb systems is the crystallographic direction [110] of the rhombohedral cell. However, the highest value of the thermoelectric figure of merit, as well as electrical conductivity, is observed in another crystallographic direction [111], which is perpendicular to the optimal direction of single crystal growth. In these single crystals, the most perfect plane is the [111]plane, along which a split always occurs [15].

During extrusion, due to plastic deformation, some polycrystal grains are oriented so that their trigonal axis becomes parallel to the extrusion axis, i.e. texture is formed. At the same time, as a result of

plastic deformation, various defects of the crystal lattice arise in individual grains. In this case, these structural defects are predominantly concentrated between the [111]cleavage planes. The degree of texture will depend on the technological parameters of the extrusion process, on the grain size and post-extrusion heat treatment. During heat treatment, the misorientation of grains due to thermal energy can also occur, i.e. change in the degree of texture of the extruded sample [5].

The introduction of the ZrO_2 modifier into extruded samples increases the dislocation density while increasing the uniformity of its distribution. This leads to a decrease in the scattering of electrons and phonons, i.e. to an increase in the mobility of charge carriers. Modification in all cases increases the proportion of the texture. By creating a microscopically homogeneous distribution of stoppers for moving dislocations, the modification increases the degree of uniformity of the strain distribution.

The effect of modification on the thermoelectric properties of extruded $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ samples can be explained both by the processes of structure formation during extrusion and post-formation annealing, and by the properties of the semiconductor matrix.

An analysis of the influence of modifying particles on the deformation textures allows us to say that the determining action of large particles is the blocking of dislocation slips in the basal planes, while small spherical particles activate pyramidal slips and, to a certain extent, block the basal slip. Pyramidal particles activate multiple sliding and, to a lesser extent than others, prevent basic sliding. The difference in the substructure of the deformed material determines the mechanisms of nucleation of recrystallization centers and the mobility of migrating boundaries. The possibility of growth of centers of dynamic recrystallization can be affected by stresses arising in the matrix in the presence of modifier particles due to the difference in their thermal expansion coefficients and deceleration of boundary motion by foreign particles. Scattering of charge carriers by dislocations and dislocation walls is greater along the basal planes than along the principal axis of symmetry in deformed extruded materials.

From the temperature dependence of the Hall coefficient of the modified extruded $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\langle\text{Te}\rangle$ samples, it can be seen that in all irradiated samples with a modifier, R_H exceeds the non-irradiated samples. It is assumed that this is due to the mobility of charge carriers. For all unirradiated samples, especially undoped unmodified samples, a strong change in the Hall coefficient, and hence the concentration of charge carriers, occurs in the temperature range of $77\div 200\text{K}$. In the temperature range of $200\div 300\text{K}$, the change in R_H slows down with increasing temperature. For all irradiated tellurium-doped $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ samples, the temperature dependence of R_H weakens.

Calculated $\mu = \sigma R_H$ from the experimental values of the electrical conductivity and the Hall coefficient, the mobility μ of all irradiated samples is much greater than in non-irradiated modified samples (Table.). At the same time, as the irradiation dose increases, the mobility of charge carriers decreases, except for the sample irradiated with 10 Mrad gamma rays. For all undoped and tellurium-doped $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ modified samples, the mobility μ , in the entire range of the studied temperatures, decreases with increasing temperature (fig. 2).

Doping with tellurium leads to a decrease in the absolute value of the mobility relative to the undoped sample. In extruded $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ samples, the mobility of charge carriers is largely determined by scattering on structural defects of deformation origin. Modification, creating large amounts of stoppers for moving dislocations, promotes the formation of dislocation structures with a lower concentration of nonequilibrium point defects (spatial inhomogeneity), leads to greater chemical homogeneity in composition, and the degree of deformation during extrusion of composite rods is significantly higher than in the case of deformation of a semiconductor matrix (unmodified) [8].

In samples doped with tellurium, the electrical conductivity increases in magnitude compared to an undoped sample, since the concentration of charge carriers increases

Modification and irradiation itself can be used as a tool for creating heterogeneous materials with desired structural properties.

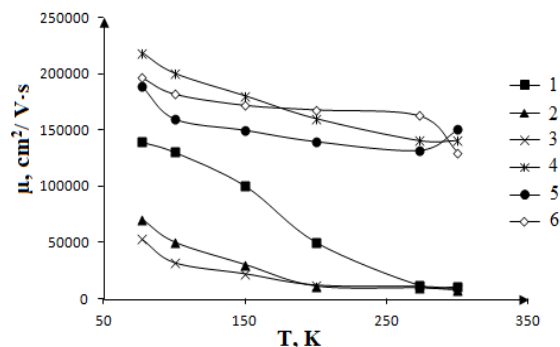


Fig. 2. Temperature dependences of the mobility (μ) of extruded samples of the $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\langle\text{Te}\rangle$ solid solution modified with ZrO_2 . The designations are the same as in Fig. 1

At low doses of irradiation (1Mrad), the electrical conductivity σ in the samples increases, while the thermoelectric coefficient α decreases. With an increase in the radiation dose, the concentration of defects also increases, and free carriers are captured at the level of the radiation defect. In this regard, the concentration of carriers of conditioned charged defects n and, consequently, σ of the sample fall, the Fermi level shifts to the depth of the band gap, the thermoelectric coefficient and mobility increase.

The irradiated samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ (semiconductor) are a material with a high degree of compensation. This is what makes it possible to consider the radiation modification of the properties of a semiconductor as a process "reverse" to doping with chemical impurities, as a result of which the initial electrical activity of the material decreases and the degree of its compensation increases.

The effect of radiation on the electrical properties of modified extruded samples of the $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ solid solution shows that a highly irradiated semiconductor is always a material with a low concentration of free current carriers, a high concentration of charge bound to defects, and a degree of compensation of radiation donors and acceptors close to unity.

Under irradiation, a process of lowering the initial electrical activity of the material occurs in the sample, as a result of which the Fermi level is shifted from its initial position and is fixed near a certain level position characteristic of a given semiconductor. The electronic parameters of the irradiated material depend on the features of the band spectrum of the semiconductor in the energy range near its minimum band gap, i.e. are determined by the position of the Fermi level relative to the nearest extrema of the conduction band or valence band [16].

In modified samples of the $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ solid solution, as in silicon crystals, silicon has the so-called low-dose effect, i.e. anomalous change (increase) in the mobility of current carriers during irradiation with gamma quanta in the region of mixed scattering. The

increase in mobility in the modified $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ is associated with the radiative introduction of acceptor (negatively charged) centers, which at low doses are generated mainly in the regions of positive ionic cores; as a result, the ionic cores are partially

neutralized, which leads to a decrease in the efficiency of impurity scattering of carriers. charge and partially neutralized centers and, accordingly, to some increase in mobility.

Table
Electrical and thermal parameters of extruded samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}<\text{Te}>$ solid solution modified with ZrO_2 .

Radiation doses	Compositions	At 77K				
		σ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	α $\mu\text{V/K}$	$R_h \cdot 10^{-8}$ cm^3/C	μ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	n cm^{-3}
0Mrad	$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$	5250	-182	-26,5	139125	$0,24 \cdot 10^{18}$
	$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}+1\%\text{ZrO}_2$	4899	-134	-14,33	70203	$0,44 \cdot 10^{18}$
	$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}+0,0001\text{Te}+1\%\text{ZrO}_2$	6704	-119	7,9	52962	$0,79 \cdot 10^{18}$
1 Mrad	$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}+0,0001\text{Te}+1\%\text{ZrO}_2$	7598	-120	8,7	218063	$0,22 \cdot 10^{18}$
10Mrad	$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}+0,0001\text{Te}+1\%\text{ZrO}_2$	7698	-113	4,5	188601	$0,26 \cdot 10^{18}$
50Mrad	$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}+0,0001\text{Te}+1\%\text{ZrO}_2$	5937	-121	3,1	96515	$0,19 \cdot 10^{18}$

Irradiation leads to a decrease in the concentration of structural defects resulting from plastic deformation of the crystal lattice in individual grains in extruded $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ samples, an increase in the electron mobility and an increase in the prevalence of current carrier scattering on lattice vibrations.

The results of the data obtained indicate that when irradiated with gamma quanta, not only the generation of radiation defects (centers) occurs, but it is also accompanied by their rearrangement. Restructuring significantly depends on the initial level of modification of the ingot, from which the corresponding samples for research were made.

The radiation-stimulated increase in charge mobility (due to the introduction of acceptor-type point defects and local mechanical stresses, which are certainly higher), is probably associated with the specifics of the interaction of radiation centers and with defects arising as a result of plastic deformation of the crystal lattice in individual grains.

Thus, modification makes it possible to obtain composite materials with disperse structures and charge carriers with higher mobility. Irradiation leads to a decrease in the concentration of structural defects arising as a result of plastic deformation, the crystal lattice in individual grains in extruded $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$

samples, and an increase in the mobility of current carriers.

CONCLUSION

It was found that, at low doses (1Mrad) of irradiation, in unmodified samples of the $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ solid solution, radiation defects appear that play the role of donor centers, as a result of which the concentration of free electrons n and consequently, the electrical conductivity σ increases, and the thermopower coefficient α decreases. These defects, scattering current carriers, reduce their mobility μ . With an increase in the radiation dose, the concentration of defects also increases and free carriers are captured at the level of the radiation defect. In modified $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}<\text{Te}>$ with radiative introduction of acceptor (negatively charged) centers, which at low doses are generated mainly in the regions of positive ionic cores, the ionic cores are partially neutralized, the efficiency of impurity scattering of charge carriers decreases and, accordingly, some increase in mobility occurs. When irradiated with gamma rays, not only the generation of radiation defects (centers) occurs, but also their rearrangement, which leads to a change in electrical parameters.

[1] L.A. Belozerova. Research of Bi-Sb alloys for thermoelectric cooling devices. Refrigeration technology and technology. Kiev: Technique. 1976, 23, pp. 52-54.

[2] D.Z. Grabko, Yu.S. Boyarskaya, M.P. Dyntu. Mechanical properties of semimetals such as bismuth. Chisinau: Shtiintsa. 1982, p.136.

[3] M.P. Banaga, O.B. Sokolov, T.E. Benderskaya, L.D. Dudkin, A.B. Ivanova, I.I. Fridman.

- Features of the structure and thermoelectric properties of extruded samples of $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorgan. Materials. 1986, 22, 4, p.619-622.
- [4] M.M. Tagiyev, Z.F. Agaev, D.Sh. Abdinov. Thermoelectric properties of extruded $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ samples. Inorgan. Materials. 1994, 30, 3, pp. 375-378.
- [5] M.M. Tagiyev. Influence of grain sizes and lead impurities on thermoelectric properties of extruded samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ solid solution. Inorgan. materials. 2021, 57, 2, p.119-124.
- [6] M.M. Tagiyev, S.Z. Dzhaferova, A.M. Akhmedova and G.D. Abdinova. Effect of grain size on the thermoelectric properties of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ solid solution. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz., 2019, 3, pp.104-109.
- [7] A.N. Dubrovina, L.A. Leonteva, G.A. Drozdova et al. Influence of the second phase on deformation and recrystallization of alloys based on Bi_2Te_3 . Inorganic Materials. 1981, 17, 4, 613-617.
- [8] K.I. Portnoy, B.N. Babich. Dispersion-strengthened materials. Moscow. Metallurgy. 1974, 199.
- [9] L.I. Zadorny, Yu. Goryachev. M. Powder. Metallurgy of thermoelectric materials. Abstracts of the All-Union seminar. Semiconductor materials for thermoelectric converter. L:LPTI. 1985, p.108-109.
- [10] I.A. Abdullaeva, G.D. Abdinova, M.M. Tagiyev, B. Sh. Barkhalov. Effect of Gamma Irradiation on the Electrical Properties of Extruded $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}<\text{Te}>$ Samples. Inorganic Materials. 2021, 57, 9, pp. 887-892.
- [11] D.M. Heiker, L.S. Zevin. X-ray diffractometry, M. Fizmatgiz. 1963, pp. 380.
- [12] N.A. Sidorenko, Z.M. Dashevsky. Effective Bi-Sb crystals for thermoelectric cooling at temperatures $T \leq 180$ K. FTP. 2019, 53, 5, pp. 693-697.
- [13] A.K. Pikayev. Dosimetry in radiation chemistry. Moscow: Nauka. 1975, pp. 232.
- [14] A.S. Okhotin, A.S. Pushkarsky, R.P. Borovikova, V.A. Smirnov. Methods for measuring the characteristics of thermoelectric materials and converters. M. Nauka. 1974, pp.168.
- [15] V.S. Zemskov, A.D. Belaya. Study of the influence of the conditions for growing single crystals from melts on the structure and properties of solid solutions based on bismuth with antimony. VINITI. Moscow. Institute of Metallurgy. A.A. Baikov. 1981, pp. 20.
- [16] G.P. Gaidar. Kinetics of electronic processes in γ -irradiated (^{60}Co) n-Ge single crystals. Physics and technology of semiconductors. 2014, 48, 9, pp.1171-1175.

G.D. Abdinova, T.I. Piriyeva, İ.A. Abdullayeva, X.F. Əliyeva, M.M. Tağıyev

ZrO₂ İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}<\text{Te}>$ BƏRK MƏHLULU EKSTRUZIYA NÜMUNƏLƏRİNİN ELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ QAMMA ŞÜALARININ TƏSİRİ

ZrO₂ ilə modifikasiya olunmuş, tellurla aşqarlanmış $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ bərk məhlulu ekstruziya nümunələrinin elektrik xassələrinə qamma şüalarının təsiri $\sim 80\div 300\text{K}$ temperatur intervalında tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, qamma şüalarının təsirindən donor mərkəzləri rolu oynayan radiasiya defektləri yarandığından sərbəst elektronların konsentrasiyası n , uyğun olaraq, elektirikkeçiriciliyi σ artır, termo – e.h.q. əmsalı α isə azalır. Yükdəşıyıcılar bu defektlərdən səpildiyindən onların yürüklüyü μ azalır. Şüalanma dozasının artması ilə defektlərin konsentrasiyası artdığından sərbəst yükdaşıyıcıların rasiyasiya defektlərində tutulması baş verir. Modifikasiya olunmuş $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}<\text{Te}>$ nümunələrində radiasiya şüalarının təsirindən akseptor (mənfi yüklü) mərkəzlərinin yaranması, ion “mərkəzlərinin” qismən neytrallaşması, yükdaşıyıcıların aşqarlardan səpilməsinin səmərəliliyinin azalması və müvafiq olaraq yürüklüyün müəyyən qədər artmasına baş verir.

Г.Д. Абдинова, Т.И. Пириева, И.А. Абдуллаева, Х.Ф. Алиева, М.М. Тагиев

ВЛИЯНИЕ ГАММА РАДИАЦИИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}<\text{Te}>$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ZrO₂

Исследованы влияния гамма-облучения на электрические свойства экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, модифицированных ZrO₂ содержащих донорные примеси теллура в интервале температур $\sim 80\div 300\text{K}$. Выяснено, что при облучении возникают радиационные дефекты, играющие роль донорных центров, в результате чего концентрация свободных электронов n , и следовательно, электропроводность σ растет, а коэффициент термоэдс α падает. Эти дефекты, рассеивая носители тока, уменьшают их подвижность μ . С ростом дозы облучения растет и концентрация дефектов, происходит захват свободных носителей на уровень радиационного дефекта. В модифицированные $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}<\text{Te}>$ с радиационным введением акцепторных (отрицательно заряженных) центров, происходит частичная нейтрализация ионных осов, снижение эффективности примесного рассеяния носителей заряда и соответственно некоторый рост подвижности.

EFFECTS OF ELECTRIC DISCHARGE PLASMA TREATMENT ON THE
POLYMER COMPOSITESF.N. TATARDAR^{1,2}

1. Khazar University, Mahsati Str. 41, AZ 1096, Baku, Azerbaijan

2. Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences,

H. Cavid Ave. 33, AZ1143 Baku, Azerbaijan

E-mail: farida.tatardar@khazar.org

The actual problems of developing nanocomposites using gas discharge plasma in a dielectric system-dielectric-air gap -dielectric cylinder with a polymer solution are considered. In the conditions of simultaneous action of electric discharge plasma, temperature and nanoparticle ejection into the polymer solution, immobilization of nanoparticles was carried out. The effects of the electric discharge plasma process and the filler content (volume fraction) on the thermal conductivity, volt-ampere characteristics, thermally stimulated depolarization current, as well as electrical and mechanical strength were investigated. The results of the study indicate that, with increasing filler volume fraction, the thermal conductivity of the samples also increased. Furthermore, the thermal conductivity, and electrophysical and mechanical properties of the high-density polyethylene +70% BN composite modified using the electric discharge plasma showed improvement when compared with that without electric discharge plasma treatment.

Keywords: Thermal conductivity, polymer-composites, electric discharge plasma.

PACS: 32.30.Rj, 33.20. Lg, 42.62.Fi.

INTRODUCTION

Nowadays, with the increasing use of microelectronic circuits, overheating of electronic components has become an important issue. Such overheating must be distributed efficiently and quickly, therefore requiring that materials such as packaging materials, the circuit board, heat exchangers, and machinery must have good thermal conductivity, in addition to their traditional physical and mechanical properties [1–3]. As electronic systems require fast and efficient signal distribution, these materials should have high thermal conductivity, high electrical resistance, and low dielectric permittivity and loss tangent values [4]. Polymers such as high-density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP), polyvinylidene fluoride (PVDF), and polyvinylchloride (PVC) are widely used in electronic systems, but their thermal conductivity and high thermal expansion coefficient limit their use in many applications. By addition of fillers to such plastics, their thermal behavior can be significantly improved. To produce polymers offering both thermal conductivity and electrical insulation, various thermally conductive fillers, such as diamond, boron nitride (BN), aluminum nitride (AlN), silicon carbide (SiC), and mica, have been used as doping materials to improve polymer-based composites [5–9]. The thermal conductivity of polymer-based composites is influenced by the filler packing density [10], particle size and size distribution, [11,12] surface treatment [13], and mixing method [14]. The degree of surface dispersion of the filler particles determines their interaction with the polymer, also determining the thermal conductivity of the system. Strong surface interaction between polymer and filler increases the thermal conductivity of the system while also reducing the interfacial thermal resistance value under a heat flux. Enhancing the

thermal conductivity coefficient through an increase of 50% in the volume content of the filler within a polymer-based composite contributes to the total thermal conductivity of the composite system. It may be possible to manufacture suitable thermally conductive dielectrics by using polymers with metal nitrides and carbides, which have unique structural, thermal, electrical, and mechanical properties. This approach relies on the structural, thermal, and electrophysical properties of the individual phases at the interface of the polymer with the metal nitride/carbide particles within such thermally conductive composites. To date, although these properties have not been fully investigated either theoretically or in terms of practical use, they have contributed to determining the thermal conductivity mechanism under an electric field. It is necessary to obtain reliable information regarding the electronic and electrical features of deep interfacial traps (localization centers of electric charge carriers) through phase interfaces in the polymer composite phase. Obtaining information about the above-mentioned phenomena could contribute to understanding of the thermal conductivity through the boundary between the polymer and the dispersant filler particles. The structure of the interphase boundary changes the thermal and dielectric properties of the polymer composite and improves the material production technology. Our aim in this work is to study the thermal, electrophysical, and mechanical properties of such polymer composites. The main goal is to obtain new information about the interfacial interactions, boundary effects, and electrical and electronic properties at the interfaces at the local level in the Quasi forbidden band of the polymer phase under electric discharge plasma treatment. One of the most important areas of investigation of the interface for both polycrystalline semiconductors and dispersed polymer

composites is the volt-ampere characteristics (VACs) obtained at different temperatures [15–17]. Analysis of posistors (thermistors) [18] and thermal activation [19] provides new opportunities to define high thermal and dielectric properties of the composite. VAC values thermally stimulated depolarization (TSD) currents, and thermistor effects allow one to identify thermal formation features that preserve the mechanical, electrophysical, and dielectric characteristics of the polymer + inorganic filler composite in a highly heterogeneous system. In this study, the heat-transfer features in the composite including a polymer with metal nitrides and carbides are defined under an electric discharge plasma, and a new thermally conductive composite with high thermal conductivity coefficient, and electrical and mechanical strength is also investigated.

MATERIAL AND METHODS

The polymer matrix was chosen based on its ability to form an interface layer with the inorganic fillers. The polarity of the polymer matrix and its preparation significantly affect the physical and chemical properties of the composite interface. Nonpolar polymers are characterized by strong covalent bonding and flexible macromolecules and have less interaction with the filler surface. Therefore, the physical structure of the polymer phase in the polymer + filler composite is not relevant. Polar and nonpolar polymers play very important roles in the thermal and electrical properties of composites. Furthermore, the polar or nonpolar nature of the polymer molecule allows the appearance of donor-acceptor bonds on the surface of the dispersed filler particles. The choice of the organic phase depends on the thermal conductivity and electronic conditions of its particle surface, which define the interfacial chemical bonding. In this study, thermally conductive composites were made with a structure containing at least two constituents. One of them is the matrix of a polymer such as *HDPE* or *PP*, while the other is the semiconductor or dielectric filler, such as aluminum nitride *AlN* (100W/mK), aluminum oxide Al_2O_3 (29W/mK), titanium carbide *TiC* (29W/m K), titanium nitride *TiN* (44 W/m K), boron nitride *BN* (300 W/m K), silicon nitride *Si3N4* (32W/mK) or titanium carbonitride *TiCN* (30W/mK). The polymers and fillers were chosen to improve the electrical, mechanical, and dielectric properties of the thermally conductive composites. The processing of the thermally conductive composites was as follows: 1. For composites whose powders were not modified by the electric discharge plasma process: Composites with 20% to 70% filler content were produced in disc and cylinder form with different dimensions by the hot-pressing method at high temperature (550K) and pressure (30MPa to 100MPa) by simultaneously mixing the polymer and filler with a pressing time of 15 min. The resulting thermally conductive composites were each polarized using the parameter values E_p 1MV/m to 6 MV/m, T_p 353K to 450K and t_p 30min. [20] 2. For composites whose powders were modified by the

electric discharge plasma process: Firstly, each powder was exposed to an electric discharge plasma process (*EDPP*) before composite formation. The electric discharge plasma process results in uniform surfaces of the polymer and filler particles. New thermally conductive composites were produced by using the resulting powder phases. Thereafter, these composites were polarized using the parameter values E_p 1MV/m to 6 MV/m, T_p 353K to 450K and t_p 30min. This resulted in two types of thermally conductive composites, i.e., those whose powders had been modified by an electric discharge plasma process and those whose powders were unmodified.

RESULTS AND DISCUSSION

The thermal conductivity of the composite results from a complex energy process occurring during heat transfer from one filler particle to another through the dielectric (polymer) interlayer between them. The interlayer thickness depends directly on the dispersion and concentration of the inorganic filler. Adhesive, adsorptive, and cohesive effects at the interface between the polymer matrix and inorganic filler can also influence the magnitude of the thermal conductivity coefficient of both the polymer + nitride and polymer + carbide composites. [24–26] The methods required to improve the production processes for polymer composites have not been fully described. It is necessary to take into consideration the electronic state, and the electrical characteristics of the interfaces between the phases [18,19,27]. Furthermore, *TSD* measurements were carried out to define the electronic interfacial characteristics of the composites. This result indicates that the polymer phase of the composite exhibits a wide spectrum of supramolecular formations. As the distribution of the generated crystalline particles throughout the phase boundary of the composite cooled with liquid nitrogen is better, this composite's thermal conductivity values are higher than for the others.

The changes in the *TSD* current of the *HDPE* +70 vol.% *BN* composite is shown in fig.1. The *HDPE*+70 vol.% *BN* composite was polarized using an electric field strength E_n of $3 \cdot 10^6$ 106V/m, temperature T_c of 370K, and polarization time t_n of 30min. Stabilizing the charge value allows one to estimate the charge and electronic state. The interfacial electric properties can then be defined according to the spectrum. Thus, the relationship between the thermal conductivity and specific features of the composites can be predicted. After application of the electric discharge plasma process, the spectrum of the *HDPE*+70-vol.% *BN* composite exhibits an increase in both the amplitude and width compared with its initial state without electric discharge plasma treatment. This indicates that the electric discharge plasma process increases the concentration of the composite charge location center. The amplitudes of both the first and second *TSD* peak currents and thermal conductivity coefficient k of the composite grow due to the increased concentration of polar (C–O–C, C=O, and OH) groups in the composite. The activation energy (E_{ac}) of the charge-trapping center obtained from the initial slope of the *TSD* current

spectra was found to depend on the polarization conditions and pretreatment applied. It was found that the E_{ac} value varied from 0.94eV to 1.2eV. The maximum temperature (T_m) variation, the activation energy (E_{ac}), and the half-width of the TSD current peaks depend on both the processing conditions and the polarization of the composite. Such changes in the temperature variation of the TSD current peak and activation energy of charge relaxation verify that the EDPP pretreatment leads to changes not only in the chemical structure of the polymer but also in the formation conditions of its supramolecular structure. These experimental results indicate that there are strong relationships among the electronic state of the phase boundary, the stabilized charge value, the interfacial interaction, the formation of polar groups, and the thermal conductivity of the composite after EDPP pretreatment. In this study, the intensity of the electric discharge plasma was changed by adjusting the amplitude of the applied AC (50Hz) voltage. The discharge power was determined by the current– charge

characteristic of the electric discharge plasma system (fig. 1).

It is known that the adhesion and mechanical strength of a composite are directly defined by the interfacial interactions [29]. Electric discharge plasma processing, electrothermal polarization, macromolecule oxidation, and electric charge accumulation at the interface (fig.2) result in improvement of such interfacial interactions. Therefore, the mechanical lifetime under tension (fig.3). The longer mechanical lifetime increased interfacial charge volume, posistor peak shift to the high temperature side and lower resistivity of the composite testify to an increase in the interfacial interactions and the formation of highly concentrated local levels in the quasiforbidden band of the polymer phase. The modification of the polymer phase of the composite increased the interfacial interactions. The thermal conductivity of the modified composite was considerably greater than that of the unmodified composite.

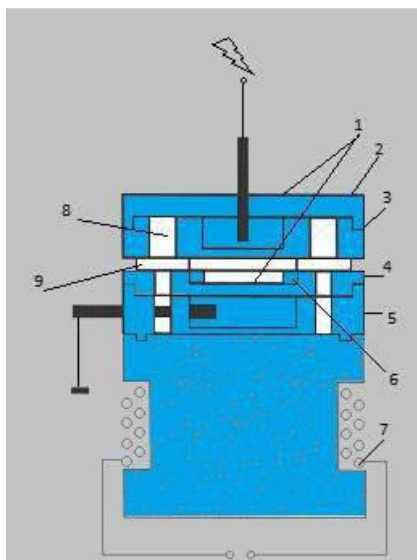


Fig. 1. A core proposed for nano structuring of polymer solution. The core consists of a metal - dielectric - gas – polymer solution - piezoelectric substrate - metal structure:
1-electrodes, 2–dielectric safety washer, 3-dielectric anode, 4-dielectric cathode, 5-insulator, 6-metallic cylinder, 7-heating element, 8-leading, 9 –limiters of dielectric distance: $T_p=383K$; $t_p=0.5$ hours.

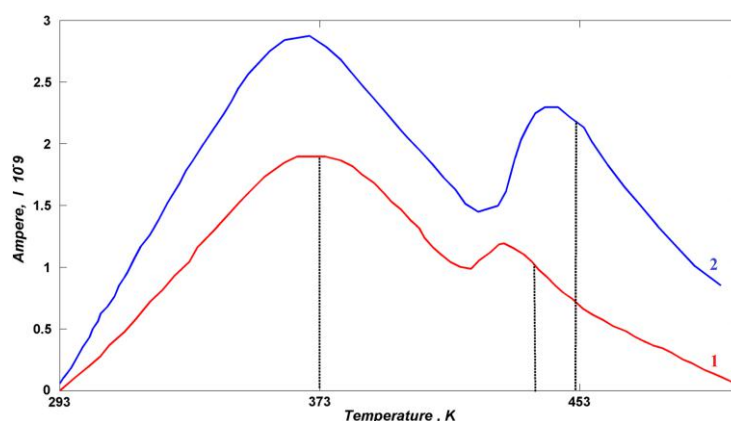


Fig. 2. TSD current spectrum for HDPE + 70% BN composite (1) without and (2) with EDPP treatment.

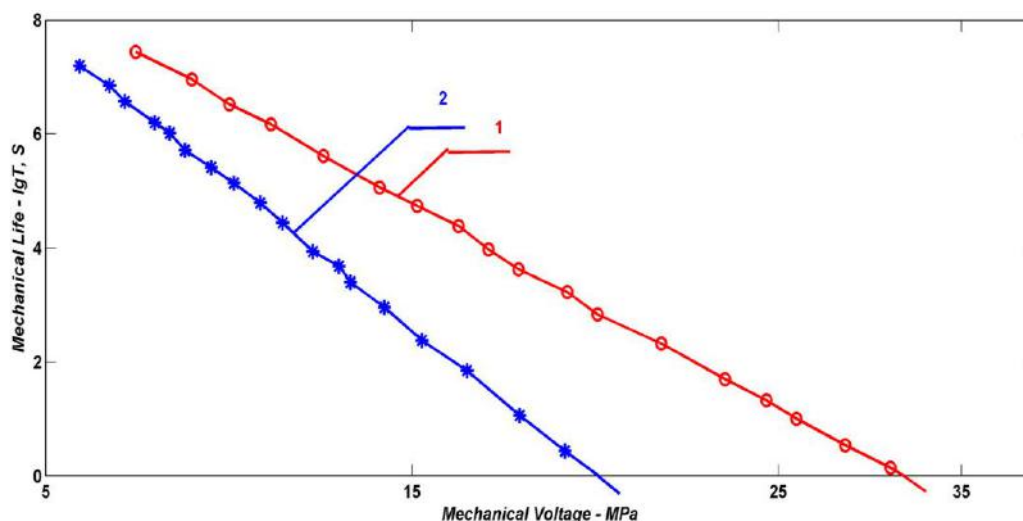


Fig. 3. Dependence of mechanical life of HDPE +70% BN composite on mechanical voltage (stress) for (1) HDPE +70% BN composite with EDPP (process time 1h, process voltage 8kV) and (2) HDPE + 70% BN composite without EDPP.

The modified composites had lower interfacial potential barriers, which define the electronic states and interfacial electric properties, compared with the unmodified composites, due to the formation of highly concentrated local levels in the quasiforbidden band during modification. EDPP caused macromolecule oxidation in the quasiforbidden band of the polymer phase between dispersant particles. Charge carrier creation in the direction of the temperature gradient at a certain local level concentration in the quasiforbidden band of the polymer phase contributed to transfer of thermal energy through the interface. The lower bulk resistance increased thermal conductivity and stabilized charge value at the interface (fig. 1) indicate generation of additional local levels in the quasiforbidden band of the polymer phase. The heat transfer process in the modified composites was linked to the combination of both electrons and phonons, leading to an increase in the thermal conductivity of the composites.

CONCLUSIONS

The thermal conductivity characteristics of polymer + metal nitride/carbide composites modified

by electric discharge plasma treatment were studied. Both sets of fabricated composites, i.e., HDPE+ - TiC, HDPE+TiN, HDPE+AlN, HDPE+BN and PP+AlN, with filler content ranging from 0% to 70%, were measured experimentally, and the results with and without electric discharge plasma treatment compared. Electric discharge modification of the polymer phase of the composites with metal nitrides and carbides resulted in higher thermal conductivity. The reason for this increased thermal conductivity of the composites is due to changes in the physicochemical structure of the polymer phase under the electric discharge plasma treatment. The electric discharge plasma process caused an increase in the interfacial interactions and the formation of highly concentrated local levels in the quasiforbidden band of the polymer phase. Charge carrier creation in the direction of the temperature gradient at a certain local level concentration in the quasiforbidden band of the polymer phase contributed to the transfer of thermal energy through the interface. These experimental results suggest that the fabricated HDPE+70% BN composites can find potential applications in the areas of electronics packaging, encapsulation, and printed board substrates.

- [1] R.R. Tummala. J. Am. Ceram. Soc. 1991, 74, 895.
- [2] S.Z. Yu, P. Hing and X. Hu. J. Appl. Phys. 2000, 88, 398.
- [3] Y. Zhou, H. Wang, L. Wang, K. Yu, Z. Lin, L. He and Y. Bai. Mater. Sci. Eng. 2012, B 177, 892.
- [4] S.H. Xie, B.K. Zhu, J.B. Li, X.Z. Wei and Z.K. Xu. Polym. Test. 2004, 23, 797.
- [5] P. Bujard. JP. Anserment., Proceeding Fifth IEEE SEMIT herm Symposium., 1989, pp. 126–130.
- [6] L. Li and D.L. Chung. J. Electron. Mater. 1994, 23, 557.
- [7] R.F. Hill. Proceedings of the Technical Program. National Symposium on Emerging Packing Technologies., 1996, pp. 125–131.
- [8] H. Ishida and S. Rimdst. Thermochim. Acta 1998, 320, 177.
- [9] H. Hatta, M. Taya, F.A. Kulacki and J.F. Harder. J. Compos. Mater. 1992, 26, 2.
- [10] M. Ohashi, S. Kawakami and Y. Yokogawa. J. Am. Ceram. Soc. 2005, 88, 2615.
- [11] S. Yu, P. Hing and X. Hu. Compos. Part A Appl. Sci. 2002, 33, 289.
- [12] Q. Mu, S. Feng and G. Diao. Polym. Compos. 2007, 28, 125.

- [13] *J. Gu, Q. Zhang, J. Dang, J. Zhang and Z. Yang.* Polym.Eng. Sci. 2009, 49, 1030.
- [14] *H. Zhou, S. Zhang and M. Yang.* Compos. Sci. Technol. 2007, 67,1035.
- [15] *G. Hass, M.H. Francombe and R.W. Hoffman.* Physics of Thin Films: Advances in Research and Development New York: Academic, 1975, pp. 359.
- [16] *M.H. Brodsky.* Amorphous Semiconductors, Topics in Applied Physics., New York: Springer., 1979, pp. 419.
- [17] *G. Harbeke.* Polycrystalline Semiconductors, Physical Properties and Applications., Berlin: Springer., 1985, pp. 341.
- [18] *W. Heywang.* Amorphe und Polykristalline Halbleiter., Berlin:Springer., 1984, pp. 160.
- [19] *G.M. Sessler.* Electrets., Berlin: Springer, 1980, pp. 486.
- [20] *M.K. Kerimov, M.A. Kurbanov, A.A. Bayramov, A.I. Mamedov.* Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods, 3rd ed. (INTECH Open Access Publisher, 2011), pp. 375–404.
- [21] *B. Eliasson and U. Kogelschatz.* IEEE Trans. Plasma Sci. 1991,19, 309.
- [22] *B. Eliasson, W. Egli and U. Kogelschatz.* Pure Appl. Chem. 1994, 66, 1275.
- [23] *L. Parali.* J. Electrostat. 2015, 76, 89.
- [24] *B.S. Kolupaev.* Relaxation and Thermal Properties of Filled Polymer Systems, Lviv: Vitsa School, 1980, pp. 200.
- [25] *A.G. Milnes and D.L. Feucht.* Heterojunctions and Metal– Semiconductor Junctions, New York: Academic, 1970, pp. 432.
- [26] *E. Plyudemana.* The Interface in Polymer Composite., Peace,Moscow, 1976, pp. 299.
- [27] *E.H. Roderick.* Metal–Semiconductor Contact., Oxford:Clarendon, 1982, pp. 208.
- [28] *P.A. Tipler and G. Moscaj.* Physics for Scientists and Engineers, 6th ed. New York: Worth, 2008, pp. 434.
- [29] *A.S. Freidin, R.A. Trusov.* Properties and Calculation of Adhesive Joints., M. Chemistry, 1990, pp. 255 (in Russia).

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE KINETIC COEFFICIENTS OF Bi_{0.94}Sb_{0.06} ALLOY

A.A. MUSAYEV¹, E.R. YUZBASHOV²

¹National Aviation Academy, Mardakan av. 30, Baku, Azerbaijan

²Institute of Physics NAS Azerbaijan, H.Javid av. 131, AZ1143, Baku, Azerbaijan,

e-mail: eltaj100@yahoo.com

The temperature dependence (in the 78K–300K range) of the following components of the tensor of electric resistance in low magnetic field—two components of specific resistance (ρ_{11} and ρ_{33}), two components of Hall effect (R_{231} and R_{123}) and, five components of magnetoresistance ($\rho_{11,11}$, $\rho_{11,22}$, $\rho_{11,33}$, $\rho_{33,11}$, $\rho_{33,33}$) – for the alloy of Bi_{0.94}Sb_{0.06} were measured. Due to the calculations the following kinetic parameters were determined: carrier densities of electrons N and holes P ; their mobilities μ_1 , μ_2 , μ_3 and v_1 , v_3 , correspondingly; and the tilt angle of electronic isoenergetic ellipsoids to the bisectrix axis (φ_e). Calculations were carried out for two- (L electrons and T holes) and three-band (L electrons, T and L holes) models.

Keywords: semimetals, galvanomagnetic properties, kinetic coefficients of Bi-Sb alloys

PACS:72.15. Gd, 73.50.Jt

INTRODUCTION

Investigation of solid solutions of Bi_{1-x}Sb_x displays that those solutions are perspective materials system for fundamental materials science, condensed matter physics, low temperature thermoelectrics, infrared applications, and beyond. Moreover, those materials are of broad interest from the theoretical aspect. Due to the smallness of the characteristic energetic parameters of solid solutions of Bi-Sb, those materials are very sensitive to the external impacts (temperature, pressure, presence of electroactive impurities, defects, etc.). By varying external influence in comparatively small range, it is possible to investigate topology of Fermi surface, various phase transitions, alter the statistics of charge carriers in rather broad range etc. That is why these materials are still being investigated as bulk materials, thin films and nanoscale structures [1]. Since then, different types of nano-structured Bi_{1-x}Sb_x materials, have notably drawn the attention of researchers, including nanowires [2], thin films [3], and nano-particles [4]. Also, it was predicted that different kinds of Dirac cone systems can be synthesized based on the single crystal Bi_{1-x}Sb_x thin films materials, including single-Dirac-cone, bi-Dirac-cone, tri-Dirac-cone, exact-Dirac-cone, semi-Dirac-cone, and quasi-Dirac-cone, and also including Dirac cones with different anisotropic degrees [5]. Fu and Kane predicted the topological insulator phase in Bi_{1-x}Sb_x surface states [6], which is experimentally proved by Hsieh et al. [7]. These discover in Bi_{1-x}Sb_x surface states directly leads to the intensively focused area of topological insulator [8], which promises potential applications in spintronics, superconductivity, quantum computing, etc.

In the early years, researchers found that the variation of the electronic band structure of bulk Bi_{1-x}Sb_x provided a remarkable richness of electronic properties, when considered as a function of stoichiometry, temperature, strain, pressure, etc.

Semimetals, direct band gap semiconducting and indirect band gap semiconducting behaviors have all been observed in this materials class. Furthermore, both parabolically and non-parabolically dispersed charge carriers can be found in this materials class. The high degree of anisotropy in their transport properties also distinguishes the Bi_{1-x}Sb_x materials from other systems.

The electronic transport properties of bulk Bi_{1-x}Sb_x have been studied in great detail. The most interesting phenomenon for bulk Bi_{1-x}Sb_x materials is that when $x < 0.04$ the L -point band gap decreases with antimony composition x , while when $x > 0.04$ the L -point band gap increases with antimony composition x (fig.1). At $x = 0.04$ the conduction band edge and the valence band edge exchange their symmetries at the L points, and the L -point band gap E_{gL} becomes zero, which leads to the formation of three symmetrical three-dimensional (3D) Dirac points [9].

In itself studying the transport phenomena in the system of Bi-Sb represents a powerful tool for investigating energetic zone structure and mechanisms of scattering of charged carriers in these materials. But studying galvano- and thermomagnetic effects in these materials at intermediate (77K-300K) and high (more than room temperature) temperatures become irreplaceable, because the best powerful methods for investigating energetic zone structure and mechanisms of scattering of charged carriers, as oscillation and resonance methods, are effective only at ultra- and low temperatures.

EXPERIMENT

Investigation of temperature dependence of low-field galvanomagnetic coefficients of the alloy of Bi_{0.94}Sb_{0.06} at the temperature range of 78÷300K was carried out in the paper. Single crystals of Bi_{0.94}Sb_{0.06} were grown by the method of Chokhralsky in the experimental equipment [10] using solid replenishment.

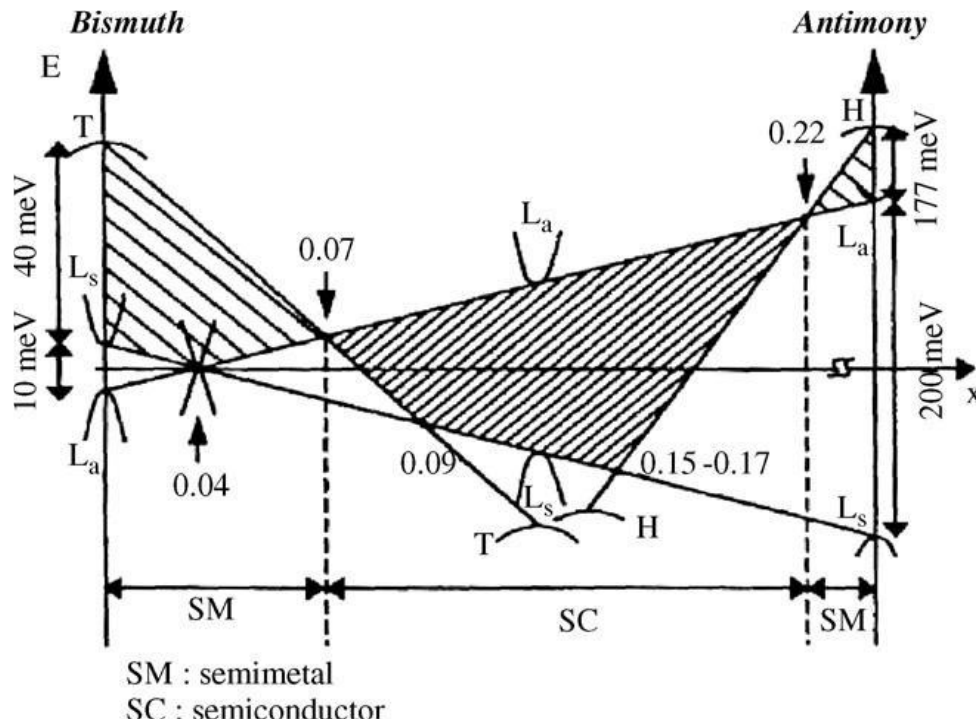


Fig. 1. Schematic representation of the energy bands near the Fermi level for $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys as a function of x at $T=0\text{K}$.

Two types of rectangular samples were cut from the single crystal ingot by electrosark method; large edges of the first group of samples were parallel to binary axis, but the second group ones were aligned parallel to trigonal axis. For diminution of influence of parasite thermomagnetic effects on the precision of measurement of isothermal galvanomagnetic coefficients, the measurements were carried out in special module filled with helium. Due to the precautions the temperature gradient between contact points was reduced up to $0.03 \div 0.05 \text{ K}$. For reducing of thermal leakage over measuring wires and thermocouples were used thin ones (having diameter less than 0.1mm). All measuring wires and thermocouples were thermostated. Calculation of the wires' length was carried out according to the work [11]. As known during the measurement of specific resistance of a thermoelectrical specimen an additional error makes its appearance due to the Peltier effect. But using a fast-acting, precious digital voltmeter allows to make this error negligible. The measurement of other galvanomagnetic coefficients were conducted by the high-precious D.C. Potentiometer. In every case the fulfillment of the low-field condition ($\mu B \ll 1$) were tested, because this varies in the rather broad range depending on temperature and orientation of magnetic field with respect to main crystallographic axes (usually its magnitude not exceeds $0.02 \div 0.04 \text{ Tesla}$ at nitrogen temperatures).

The following components of the tensor of electric resistance in low magnetic field for the alloy of $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ - two components of specific resistance (ρ_{11} and ρ_{33}), two components of Hall effect (R_{231} and R_{123}) and, five components of magnetoresistance

($\rho_{11,11}$, $\rho_{11,22}$, $\rho_{11,33}$, $\rho_{33,11}$, $\rho_{33,33}$) - were measured. These coefficients are defined conveniently with respect to the usual orthogonal coordinate system used for the trigonal semimetals Bi, Sb, having 1 along the binary (x) axis, 2 along the bisectrix (y) axis and 3 along the trigonal (z) axis (fig. 2).

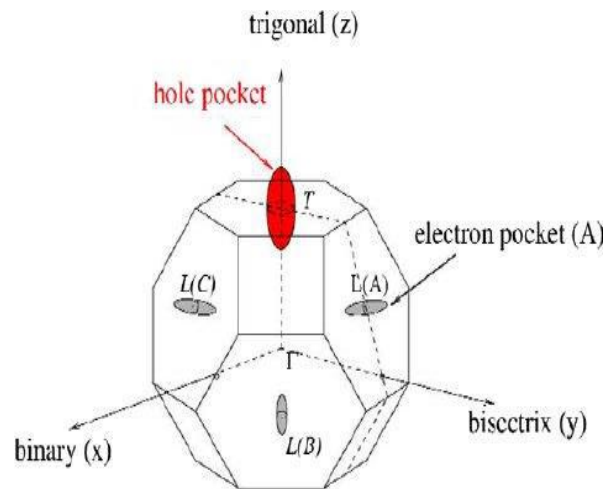


Fig. 2. The Brillouin zone of Bi and Bi-rich alloys showing three L -point electron pockets and one T -point hole pocket.

The dependence of components of specific resistance (ρ_{11} and ρ_{33}) on temperature at the investigated temperature range showed metallic character (fig.3). The temperature dependences of the Hall and magnetoresistance coefficients are shown in the figures 4 and 5, correspondingly.

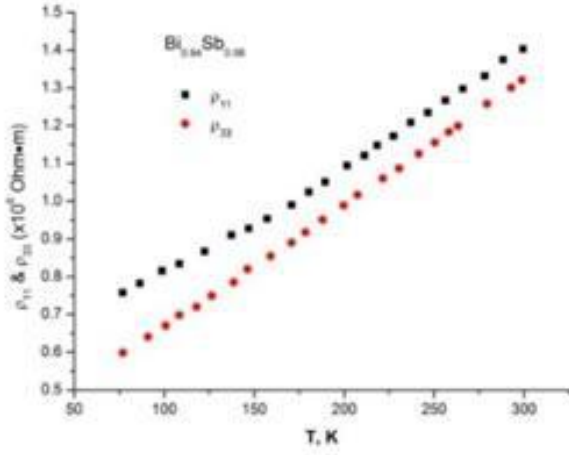


Fig. 3. Temperature dependence of isothermal specific resistivities ρ_{11} and ρ_{33} .

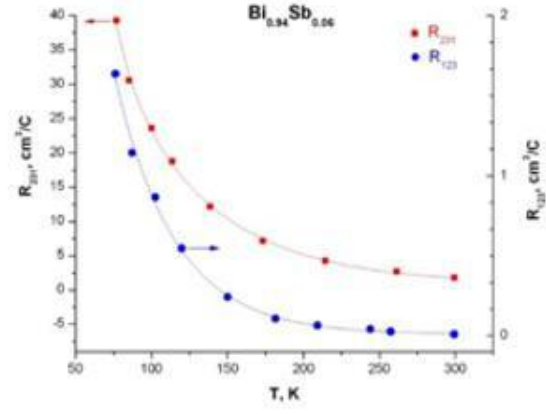


Fig. 4. Temperature dependence of Hall coefficients R_{231} and R_{123} .

From the figure 4 it is clear that both Hall components greatly decrease with temperature. Such decreasing may be caused by increasing of the concentration of charge carriers. However, as the conductance of Bi-Sb alloys is intrinsic at the given temperature range, the changes of Hall coefficients may be related to the alteration of ratio of mobilities

of electrons and holes. Therefore, the temperature dependence of Hall coefficients cannot quantitatively characterize alteration of the concentration of current carriers and more complicated calculations considering of adopted model of energetic spectra must be conducted.

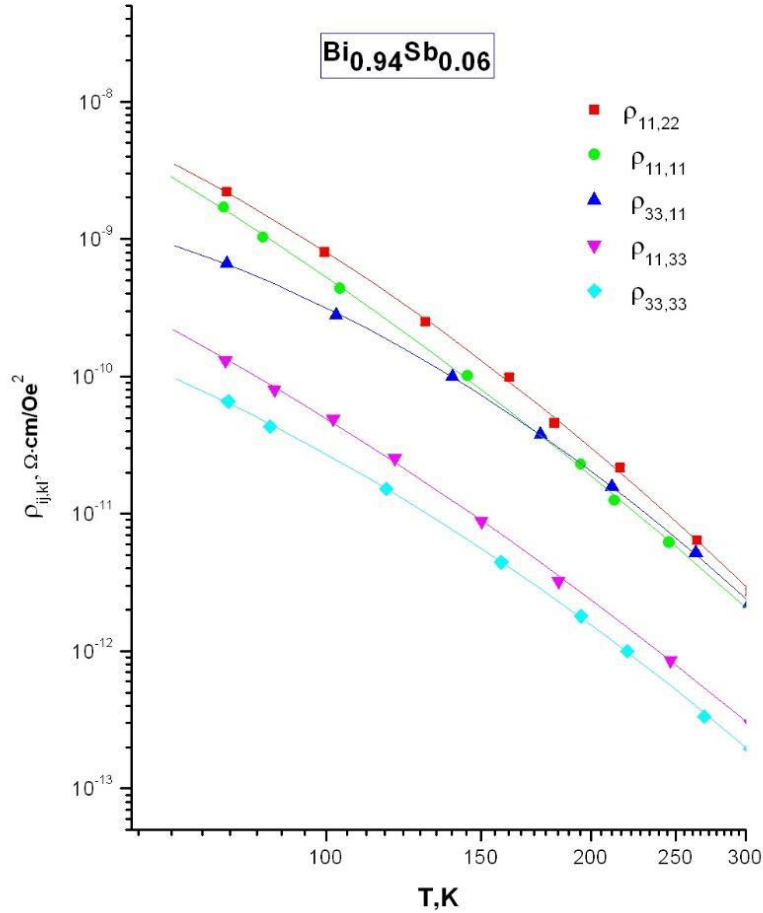


Fig. 5. Temperature dependence of five components of magnetoresistance in double-logarithmic scale.

From the figure 5 it is clear that common features of the temperature dependences of all measured components of magnetoresistance are identical. Each line representing the dependence of $\lg \rho_{ij,kl}$ on $\lg T$ may be considered as two nearly linear sections: low-temperature section (from 78K to 120÷160K) which monotonically turn into high-temperature section (from 160 ÷ 200K to 300K). These dependences bear exponential character ($\rho_{ij,kl} \sim T^P$), and index of power P is greater at the high-temperature section than at low-temperature one, and its value depends on the direction of a component.

RESULTS AND CALCULATIONS

For the quantitative interpretation of the obtained experimental results, it is needed to adopt appropriate models for energetic band structure and theoretical approximations for calculation kinetic coefficients for BiSb alloys. It is known that in anisotropic mediums, such as Bi, Sb and their solid solutions, with point-group symmetry $R\bar{3}m$, the fundamental equation for the conduction of electricity in a magnetic field B is

the generalized form of Ohm's law relating the current density J to the applied field E :

$$J_i = \sigma_{ij}(B)E_j \quad \text{or} \quad E_i = \rho_{ij}(B)J_j \quad (1)$$

where the resistivity tensor $\rho_{ij}(B)$ is the reciprocal of the conductivity tensor $\sigma_{ij}(B)$; both are general functions of B and obey the Onsager relation [$\rho_{ij}(B) = \rho_{ij}(-B)$].

Transport phenomena are expressed by the Boltzmann equation. If $\mu B \ll 1$ (μ is the carrier mobility) the solution in the form of power series in B will converge rapidly and only terms to B^2 are required to explain the galvanomagnetic effects in low magnetic fields. Accordingly, $\rho_{ij}(B)$ is defined as follows:

$$\rho_{ij}(B) = \rho_{ij} + R_{ijk}B_k + \rho_{ijkl}B_kB_l \quad (2)$$

While the magnetoresistivity tensor is measured experimentally, theory is more conveniently handled in terms of magnetoconductivity tensor. The formulae that transform from one tensor to the other are the following:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{11} &= \frac{1}{\rho_{11}}; & \sigma_{33} &= \frac{1}{\rho_{33}} \\ \sigma_{123} &= \frac{R_{123}}{\rho_{11}^2}; & \sigma_{231} &= \frac{R_{231}}{\rho_{11}\rho_{33}} \\ \sigma_{1111} &= \frac{\rho_{1111}}{\rho_{11}^2}; & \sigma_{1122} &= \frac{\rho_{1122}}{\rho_{11}^2} + \frac{R_{231}^2}{\rho_{11}^2\rho_{33}}; & \sigma_{1133} &= \frac{\rho_{1133}}{\rho_{11}^2} + \frac{R_{123}^2}{\rho_{11}^3} \\ \sigma_{3333} &= \frac{\rho_{3333}}{\rho_{33}^2}; & \sigma_{3311} &= \frac{\rho_{3311}}{\rho_{33}^2} + \frac{R_{231}^2}{\rho_{33}^2\rho_{11}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

The magnetoconductivity tensor components of a semimetal of crystal class $R\bar{3}m$ with a many-valley band structure are related to the principal carrier mobilities μ_i and v_i (where i is 1, 2, 3) of electrons and holes respectively by a set of equations. The concrete kind of the set of equations depends on the considered model of energetic band structure extrema laid near Fermi level. In our case according to the Fermi surface peculiarities (fig. 2) of charge carries we have taken into the account 3 electron and hole ellipsoids (pockets) localized at L point of the BZ and heavy holes localized at T point. The important assumptions are independent contribution to electric current from each valley and an isotropic relaxation time in k-space. So, $\sigma(\vec{B}) = \sum_s \sigma_s(\vec{B})$. Here $\sigma_s(\vec{B})$ is the contribution of s valley to the common electrical

conductivity. In our calculations we considered two models for the $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ alloy:

$$\sigma(\vec{B}) = 3\sigma_s^e(L) + \sigma_s^h(T) \quad (4)$$

and

$$\sigma(\vec{B}) = 3\sigma_s^e(L) + \sigma_s^h(T) + 3\sigma_s^h(L) \quad (5)$$

The set of the equations connecting the magnetoconductivity tensor components with kinetic parameters in our case may be expressed for one ellipsoid as the following:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \frac{1}{2}Ne[\mu_1 + C^2\mu_2 + S^2\mu_3] \\ \sigma_{33} &= Ne[S^2\mu_2 + C^2\mu_3] \\ \sigma_{231} &= \frac{1}{2}Ne[\mu_2\mu_3 + \mu_1(S^2\mu_2 + C^2\mu_3)] \\ \sigma_{123} &= Ne[\mu_1(C^2\mu_2 + S^2\mu_3)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{1133} &= \frac{1}{2}Ne[\mu_1(\mu_1 + C^2\mu_2 + S^2\mu_3)(C^2\mu_2^2 + S^2\mu_3^2)] \\ \sigma_{3311} &= \frac{1}{2}Ne[(S^2\mu_1 + C^2\mu_3) + [\mu_2\mu_3 + \mu_1(S^2\mu_2 + C^2\mu_3)]] \\ \sigma_{1111} &= \frac{1}{8}Ne[S^2\mu_2(\mu_1 - \mu_3)^2 + C^2\mu_3(\mu_1 - \mu_2)^2 + 3S^2C^2\mu_1(\mu_2 - \mu_3)] \\ \sigma_{1122} &= \frac{1}{8}Ne[3S^2\mu_2(\mu_1^2 + \mu_3^2) + 3C^2\mu_3(\mu_1^2 + \mu_2^2) + C^2S^2\mu_1(\mu_2 - \mu_3)^2 + 2\mu_1\mu_2\mu_3] \\ \sigma_{3333} &= Ne[C^2S^2\mu_1(\mu_2 - \mu_3)^2]\end{aligned}$$

Here: $S=\sin \varphi$, $C=\cos \varphi$; φ is the tilt angle of the energetic ellipsoid to the basis surface; for L -type charge carriers $\varphi_e(L)=\varphi_h(L)$; for T -holes $\varphi_h(T)=0$. So, for heavy holes $S=0$ and $C=1$ and $v_1=v_2$, because T -ellipsoid is an ellipsoid of revolution.

To obtain a fairer assessment of the experimental data, a computer program producing a least-mean-squares best fit to all nine coefficients were devised. Due to the calculations the following kinetic parameters were determined: carrier densities of electrons N and holes P ; their mobilities μ_1 , μ_2 , μ_3 and

v_1 , v_3 , correspondingly; and the tilt angle of electronic isoenergetic ellipsoids to the bisectrix axis (φ_e). It should be noted that not all of these parameters were determined with the same accuracy. The most preciously were determined N , (P), μ_1 , μ_3 and v_1 . The contribution of μ_2 is small and is almost swamped by μ_1 , and μ_3 . The solution shown in the Table 1 was obtained for the case of equality the carrier densities of electrons N to carrier densities of holes P , localized at T -point of the Brillouin zone.

Table 1.
Calculated kinetic parameters of Bi_{0.94}Sb_{0.06} alloy obtained for model $N_L=P_T$

T (K)	$N=P$ (m^{-3})	φ_e (deg)	μ_1 ($m^2/V \cdot s$)	μ_2 ($m^2/V \cdot s$)	μ_3 ($m^2/V \cdot s$)	v_1 ($m^2/V \cdot s$)	v_3 ($m^2/V \cdot s$)
78	$1.10 \cdot 10^{23}$	6.41	119	0.65	82.3	9.44	14.6
90	$1.43 \cdot 10^{23}$	6.58	94.3	0.54	55.0	7.60	12.9
110	$2.04 \cdot 10^{23}$	7.08	62.9	0.38	34.3	5.31	8.0
130	$2.85 \cdot 10^{23}$	6.75	45.6	0.24	22.2	3.75	5.27
150	$3.74 \cdot 10^{23}$	7.29	32.3	0.16	15.1	2.80	4.1
170	$4.89 \cdot 10^{23}$	6.99	23.9	0.1	10.2	2.11	3.1
190	$6.26 \cdot 10^{23}$	6.99	17.8	0.076	7.4	1.60	2.2
210	$7.75 \cdot 10^{23}$	7.62	13.5	0.055	5.5	1.31	1.8
250	$1.23 \cdot 10^{24}$	7.67	7.6	0.036	3.1	0.76	0.95
270	$1.48 \cdot 10^{24}$	7.9	6.0	0.031	2.4	0.62	0.77
300	$1.99 \cdot 10^{24}$	7.9	4.0	0.024	1.7	0.45	0.46

The result of calculations for the case of equality carrier densities of electrons N to the sum of carrier densities of heavy holes localized at T - and light holes at L - points of the Brillouin zone (i.e. $N_L=P_L+P_T$) is shown in the table 2.

Table 2.
Calculated kinetic parameters of Bi_{0.94}Sb_{0.06} alloy obtained for model $N_L=P_T+P_L$

T (K)	N (m^{-3})	P_T (m^{-3})	P_L (m^{-3})	R (%)	μ_1 ($m^2/V \cdot s$)	μ_2 ($m^2/V \cdot s$)	μ_3 ($m^2/V \cdot s$)	v_1 ($m^2/V \cdot s$)
78	$1.19 \cdot 10^{23}$	$1.14 \cdot 10^{23}$	$0.05 \cdot 10^{23}$	4.4	114.2	0.47	83.1	6.61
90	$1.56 \cdot 10^{23}$	$1.47 \cdot 10^{23}$	$0.08 \cdot 10^{23}$	5.6	82.9	0.46	58.6	5.80
110	$2.25 \cdot 10^{23}$	$2.10 \cdot 10^{23}$	$0.15 \cdot 10^{23}$	6.5	53.7	0.36	37.7	4.21
130	$3.11 \cdot 10^{23}$	$2.88 \cdot 10^{23}$	$0.23 \cdot 10^{23}$	7.34	37.1	0.25	24.5	3.12
150	$4.07 \cdot 10^{23}$	$3.75 \cdot 10^{23}$	$0.32 \cdot 10^{23}$	7.9	27.3	0.18	17.1	2.50
170	$5.31 \cdot 10^{23}$	$4.85 \cdot 10^{23}$	$0.46 \cdot 10^{23}$	8.66	19.9	0.13	11.7	1.91
190	$6.77 \cdot 10^{23}$	$6.16 \cdot 10^{23}$	$0.61 \cdot 10^{23}$	9.0	14.9	0.096	8.4	1.40
210	$8.37 \cdot 10^{23}$	$7.57 \cdot 10^{23}$	$0.80 \cdot 10^{23}$	9.6	11.5	0.079	6.3	1.11
250	$1.31 \cdot 10^{24}$	$1.18 \cdot 10^{24}$	$1.27 \cdot 10^{23}$	9.7	6.7	0.052	3.5	0.70
270	$1.58 \cdot 10^{24}$	$1.43 \cdot 10^{24}$	$1.51 \cdot 10^{23}$	9.6	5.4	0.047	2.7	0.58
300	$2.09 \cdot 10^{24}$	$1.92 \cdot 10^{24}$	$1.71 \cdot 10^{23}$	8.2	3.9	0.035	1.9	0.44

In this calculation the tilt angle of electronic isoenergetic ellipsoids to the bisectrix axis (φ_e) was chosen as a constant equaled to $6^\circ 40''$. This assumption is valid, because in the temperature range studied the alteration of φ_e does not greatly affect to the result of the calculation. Further the calculations indicated that as the temperature increases the results of the calculation are less sensitive to the value of ν_3 . So, the data for ν_3 is not cited, because an accurate value of it cannot be obtained.

The table 2 shows that a contribution of light holes P_L into the total hole conductivity ($P=P_L+P_T=N$) increases as the temperature rises, but a relative contribution of light holes to the total hole conductivity $R [R=P_L/(P_L+P_T)]$ has a maximum at the temperature about 250K. Such dependence may be explained, if we take into account that in the narrow-gap semimetals as Bi-Sb the energetic gap E_g , in the first approximation, is increasing in quadratic law [12], but activation thermal energy in linear law by the increasing of temperature. Therefore, a contribution of light holes P_L decreases as the temperature rises in the range of high temperatures.

Taking into the account that formulas connecting $\rho_{ij,kl}$ with kinetic coefficients in each concrete case contain different combinations of μ_i , ν_i and the temperature dependencies of above mentioned parameters, strictly speaking, do not expressed as exponential functions, then there is good reason to believe that determined temperature dependencies of kinetic parameters are reasonable.

One of the factors leading to the strong temperature dependencies of the magnetoresistivity coefficients is the strong temperature dependence of mobility ($\mu \sim T^{-3}$). Such strong dependence of mobility

cannot be explained only by scattering of current carriers on intravalley acoustic phonons. It is possible that intervalley scattering by optical phonons may play active role at high temperatures. It should be noted that alteration of the effective mass of current carriers might make contribution to the strong temperature dependency of the mobility.

It is clear that to calculate the temperature dependences of all kinetic parameters of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solutions in more precious manner, taking into account the complex nature of the energy band structure, dispersion law of charge carriers, a sharp temperature dependence of the energy gaps and the effect effective masses of charge carriers, features of energy ellipsoids and scattering mechanisms (anisotropic case), is very difficult task. But, due to the lack of reliable parameters for estimation purposes are commonly used simple models. In addition, when looking for suitable materials for thermoelectric converters, it is often enough to know the average kinetic parameters for single crystals or parameters for polycrystalline samples of the same composition.

Hence, the use of polycrystalline materials might be more suitable for practical applications (because single crystals are weak in mechanical strength and require dedicated techniques for synthesis). But there are very limited reports on transport property study of polycrystalline Bi-Sb alloys [13,14].

In our case, to estimate the values of some kinetic coefficients, it is sufficient to use the average value of the measured galvanomagnetic coefficients.

For this, we used the following general formulas for resistivity, Hall effect and magnetoresistance, respectively [15]:

$$\rho = \frac{1}{3}(2\rho_{11} + \rho_{33}); R = \frac{1}{3}(2R_{231} + R_{123}); \frac{\delta\rho}{B^2} = \frac{1}{15}(\rho_{1111} + 5\rho_{1122} + 4\rho_{1133} + 4\rho_{3311} + 5\rho_{3333}) \quad (7)$$

Based on the obtained averaged values, it is possible to estimate the concentration and mobility for charge carriers in that alloy. For this, the following simple formulas are used:

$$\frac{1}{\rho} = eN\mu\left(\frac{1+b}{b}\right); R = \frac{1}{eN}\left(\frac{1-b}{1+b}\right); \frac{\delta\rho}{R^2 B^2} = \frac{b^2}{(b-1)^2} \quad (8)$$

Here N is the electron concentration; μ and ν are the electron mobilities and holes, respectively; b denotes the ratio of the electron-mobility to the holes one, that is, μ/ν . Of course, these formulas correspond to the case degeneracy of charge carriers and $N=P$. More realistic formulas which cause the nondegeneracy of charge carriers in our case, there are

for example, in [16]. The results of calculations by formulas (8) are given in the Table 3.

It should be noted that the data given in table 3 are in fairly good agreement with the corresponding data obtained for thick ($\approx 1\mu\text{m}$) polycrystalline $\text{Bi}_{0.944}\text{Sb}_{0.056}$ thin films [1].

Table 3.

Kinetic coefficients of Bi_{0.94}Sb_{0.06} alloy in the temperature range 78-300K.

T	N	μ	ν
(K)	(m^{-3})	($m^2/V \cdot s$)	($m^2/V \cdot s$)
78	2.1×10^{23}	37.09	4.63
90	2.57×10^{23}	29.02	3.63
110	3.62×10^{23}	19.39	2.42
130	5.00×10^{23}	13.21	1.65
150	6.81×10^{23}	9.12	1.14
170	9.27×10^{23}	6.29	0.95
190	1.21×10^{24}	4.52	0.67
210	1.51×10^{24}	3.39	0.49
230	1.85×10^{24}	2.61	0.33
250	2.27×10^{24}	2.02	0.25
270	2.71×10^{24}	1.60	0.20
290	3.36×10^{24}	1.23	0.15
300	3.78×10^{24}	1.07	0.13

-
- [1] S. Tang and M.S. Dresselhaus. J. Mater. Chem. 2014, C, 2, pp. 4710-4726.
- [2] A. Nikolaeva, L. Konopko, T. Huber, P. Bodiul, I. Popov E. Moloshnik. Journal of Electronic Materials., 2012, pp. 1- 4.
- [3] S. Tang and M. S. Dresselhaus. Physical Review., 2012, B, 86, 075436.
- [4] B. Landschreiber, E. Gunes, G. Homm, C. Will, P. Tomeš, C. Rohner, A. Sesselmann, P. Klar, S. Paschen, E. Muller and S. Schlecht. Journal of Elec. Materials, 2013, pp. 1-6.
- [5] S. Tang and M. S. Dresselhaus. Nanoscale., 2012, 4, 7786-7790.
- [6] L. Fu and C. L. Kane. Physical Review., 2007, B, 76, 045302.
- [7] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. Cava and M. Z. Hasan. Nature., 2008, 452, pp. 970-974.
- [8] F. Nakamura, et al., 2011, Physical Review B, 84, 235308.
- [9] E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, O.N. Nashchekina, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Applied Physics Letters., 2009, 94, 202111-202113.
- [10] A.A. Musayev. Galvanomagnetic effects, dispersion of helicon waves and scattering of charge carriers in the Bi-Sb alloys at 77÷300K. Dissertation thesis, Baku.,1981.
- [11] J. G. Hust. Rev. Sci. Instrum., 1970, 41, pp. 622–624.
- [12] M. Vecchi, E. Mendez, M.S. Dresselhaus. “Physics of semiconductors”, Proceedings of the 13-th International Conference., Rome. 1976, pp. 459-462.
- [13] K. Malik et al. Journal of Applied Physic., 2012, 112, 083706.
- [14] E.I. Rogacheva, A.N. Doroshenko & O.N. Nashchekina. Materials Today: Proceedings., 2021, 44, pp. 3458-3462.
- [15] A.A. Musayev, E.R. Yuzbashov. Micro- and nanotechnologies in electronics. Proc. XI International scientific-technical conference. Nalchik, 3-8 June 2019. Nalchik: Kab.Balk. University., 2019, pp.126-130.
- [16] B.M. Askerov. Electron transport phenomena in semiconductors. Moscow: “Nauka”, 1985

PHOTOELECTRICAL AND LUMINESCENT PROPERTIES COMPOSITES BASED ON SEMICONDUCTOR CdIn_2S_4 AND POLYMER

ZAFAR KADIROGLU

*Azerbaijan National Academy of Sciences, Institute of Physics,
H. Javid ave.131, AZ-1143, Baku,
zafark@mail.ru*

The current-voltage and spectral characteristics of a composite based on the semiconductor CdIn_2S_4 and polypropylene have been studied. It has been established that the polypropylene composite exhibits photoconductivity and photoluminescence in the visible region of the spectrum.

Keywords: semiconductors ternary compound, CdIn_2S_4 , photoconductivity, photoluminescence, composites

PACS: 72.20. Jv, 72.80. Jc, 72.80. Tm, 72.40. +w, 71.55.-i, 71.20. Nr

INTRODUCTION

The CdIn_2S_4 compound belongs to the class of ternary diamond-like semiconductor compound with the general formula $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, crystallizes in the cubic spinel structure $\text{Fd}3\text{m}$ (O_h^7) space group, has an indirect band gap energy $E_g^{\text{ind}}=2.28\text{eV}$ at 300K [1]. This compound has high photosensitivity and bright luminescence in the visible region of the spectrum. Interest in CdIn_2S_4 is associated with the possibility of practical application in optoelectronics [2–5]. Nowadays, there have been actively investigated CdIn_2S_4 -based thin-film structures [6–12].

The creation of materials based on polymers and inorganic is a promising direction for organic electronics. Recently, polymer composite materials, in which the insulating polymer matrix contains semiconductor particles, have attracted considerable interest. In this work, the current-voltage and spectral characteristics of the CdIn_2S_4 semiconductor dispersed in a polymer matrix were studied in order to determine the effect of the of the polymer phase on the physical properties of CdIn_2S_4 .

COMPOUND SYNTHESIS AND SAMPLE PREPARATION

The CdIn_2S_4 compound was synthesized from initial high-purity components In, Cd and S, which were loaded into a quartz ampoule in a stoichiometric ratio and pumped out up to 10^{-2} Pa. The obtained CdIn_2S_4 ingots were colored bright red. X-ray diffraction analysis revealed the spinel structure with a lattice constant: $a=10.79\text{\AA}$.

We have developed a method for producing a composite in the polymer–semiconductor CdIn_2S_4 system. The preparation method we use consists of introducing pre-ground compound into the polymer. To do this, polycrystals of the CdIn_2S_4 compound are crushed in a ball vibrating mill for an hour. In this case, a powder is obtained, the particle size of which does not exceed 2-3 microns. The resulting powder is mixed with dissolved benzene polypropylene (PP). The weight fraction of CdIn_2S_4 particles in the composite was 90%. Stirring was carried out in a ball

vibrating mill for an hour. This process provides a uniform distribution of CdIn_2S_4 particles in the polymer and partly further grinding. The composite was applied to horizontal substrates (glass). The working area of the samples is determined by the size of the substrate on which the material is applied. In the manufacture of structures with a conductive SnO_2 – CdIn_2S_4 – SnO_2 coating, the resulting emulsion was deposited on a conductive SnO_2 glass.

Then glass with a conductive SnO_2 coating was pressed against the emulsion. In this case, benzene, which is part of the emulsion, quickly evaporated, and the other components of the emulsion CdIn_2S_4 particles in the polymer matrix are fixed between the conductive glasses. After that, the resulting structure was dried. During measurements, the samples were placed in a cryostat with an optical window. A vacuum of 0.1Pa was maintained in the cryostat. Experiments were carried out in constant electric field mode. Samples were illuminated with unmodulated monochromatic light. The photoconductivity spectra were taken on a setup formed by the system «incandescent lamp SI-6-300 - spectrometer SF-4A». The current was recorded by a direct current recorded. The graph is plotted point by point in sequential excitation mode. The measurements were carried out according to a stationary technique in the wavelength range of $400\div 2000\text{nm}$.

The photoluminescence (PL) spectra were recorded on a DFS-12 setup. During luminescence studies, the samples were irradiated with a 365nm line of a DRSH-1000 mercury lamp.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

On figure 1 shows the dark and light current–voltage characteristics (CVC) of the PP– CdIn_2S_4 composite. It can be seen that the I–V characteristics are nonlinear and the resistance of the composite decreases with increasing electric field strength. The spectral distribution of the photoconductivity of the PP– CdIn_2S_4 composite at temperatures of 77 and 300K was also studied (fig.2). As can be seen from the figure, at room temperature, the structure has

photosensitivity in a wide wavelength range of $450\div 1200\text{nm}$ (fig.2, curve 1), with an impurity centers to the conduction band of CdIn_2S_4 . At liquid nitrogen temperatures, the structure becomes sensitive in the wavelength range of $450\div 800\text{nm}$, and the photocurrent maximum shifts towards short wavelengths $540\div 560\text{nm}$ (fig.2, curve2). This maximum in the photoconductivity spectrum is due to the transition of electrons from the valence band to the conduction band.

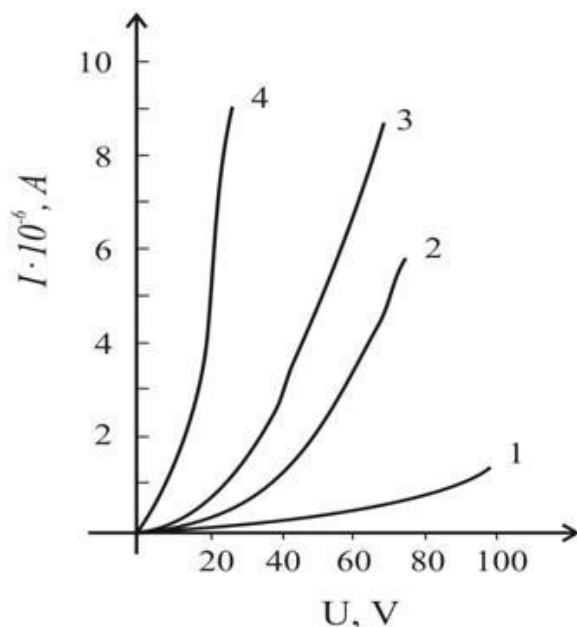


Fig. 1. Current-voltage characteristics of the PP- CdIn_2S_4 composite: 1-in the dark; 2, 3 and 4 at different intensities (L) of the exciting light ($L_4 > L_3 > L_2$).

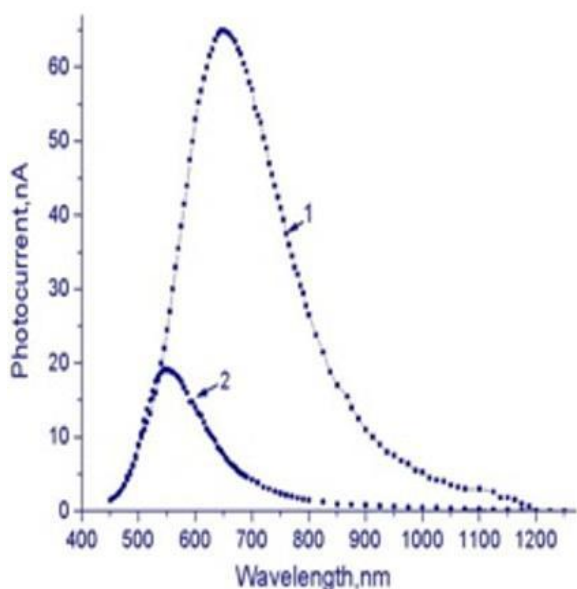


Fig. 2. Photoconductivity Spectrum of PP- CdIn_2S_4 composite at 300K (1) and 77K (2).

We studied the PL spectra of both polycrystalline CdIn_2S_4 samples and CdIn_2S_4 dispersed in polymer

maximum in the range of $640\div 660\text{nm}$, due to the transition of electrons from the photosensitivity matrices (fig.3). Studies have shown that the obtained samples have PL in the visible region of the spectrum. PL spectrum polycrystalline CdIn_2S_4 has a wide maximum in the wavelength range of $655\div 660\text{nm}$. It was established earlier that the PL spectrum of CdIn_2S_4 is complex and consists of four individual PL bands with maxima at about 1.89, 1.67, 1.45 and 1.35 eV. PL spectrum CdIn_2S_4 dispersed in PP matrix has a maximum in wavelength of 640nm . As can be seen from the figure 3 PL spectra polycrystalline CdIn_2S_4 and CdIn_2S_4 dispersed in the polymer matrix are different. The luminescent characteristics of such materials are directly dependent on the nature of the semiconductor, particle size, and may have characteristic emission bands in a wide spectral region.

It should be noted that the polymer matrix and filler can actively interact. The degree of interaction depends on the concentration and size of the filler, the type of polymer, and the conditions for the formation of the composition. Potential barriers are formed between spherical semiconductor particles dispersed in a polymer [13, 14]. It is natural to assume that the value of the boundary potential barrier in composites is determined by the properties of the phases: polymer and semiconductor. The barrier height changes under the action of an electric field.

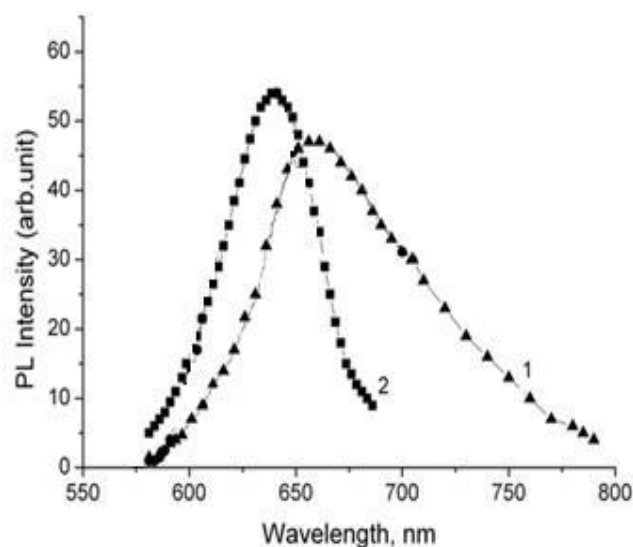


Fig. 3. Photoluminescence Spectrum of polycrystalline CdIn_2S_4 (1) and CdIn_2S_4 dispersed in a polymermatrix (2) at 100K.

Primary experimental results indicate the promise of PP- CdIn_2S_4 composite materials as photoactive and luminescent material. A good choice of component ratios can provide a sufficiently high photosensitivity of the specified composite. Considering also the technological simplicity of manufacturing materials based on semiconductor compound CdIn_2S_4 dispersed in a polymer matrix, one can count on their practical application in various photo- and optoelectronic devices.

- [1] *H. Nakanishi*. Fundamental Absorption Edge in CdIn_2S_4 . Jap. J. Appl. Phys., 1980, Vol.19. №1, pp.103-108.
- [2] *Д.Т. Гусейнов, Т.Г. Керимова, Зафар Кадыроғлы*. Эффекты, обусловленные отталкивающим барьером в соединении CdIn_2S_4 . ФТП, 1996, т.30, в.6, стр. 974 -979.
- [3] *З.Кадыроғлы*. Оптическое гашение фототока в монокристаллов CdIn_2S_4 . Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, 2021, т. XLI, №5, с. 121-127.
- [4] *З. Кадыроғлы*. Кинетика релаксации оптического гашения фотопроводимости в монокристаллах CdIn_2S_4 легированных Cu. Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, 2022, т.XLII, №2, с. 85-90.
- [5] *Z. Kadiroğlu, T.G .Kerimova*. Photoelectronic and electrical properties of CdIn_2S_4 single crystals. Defects in Semiconductors ISDS-25, Book of abstracts, St Peterburg, Russia, 2009, pp.310-311.
- [6] *A.V. Kokate, L.V. Gavalli, S.I. Mulla, P.P. Hankare, B.K. Chougull*. Photoelectrochemical properties of electrochemically deposited CdIn_2S_4 thin films. J. Phys. Chem. Solids, 2006, Vol.67, №11, pp.2331-2336.
- [7] *Зафар Кадыроғлы, Д.Т. Гусейнов, Т.Г Керимова., М.А. Алиев*. Фоточувствительная структура на основе соединения CdIn_2S_4 . Fizika, 2008, т.14, №3, с.78-80.
- [8] *Kwang Joon Hong*. Growth and optoelectrical properties of CdIn_2S_4 epilayers by hot wall epitaxy. Journal of Ceramic Processing Research, 2005, Vol.6, №3, pp. 201-204.
- [9] *Alaa.-Al-jubory*. Structural and optical properties of CdIn_2S_4 :Cu thin film prepared by chemical spray pyrolysis . J.of univcrity of anbar for pure science, 2012, V.6, №3, pp.91-96.
- [10] *Y. Li, R. Dellert, D. Bahnemann*. Preparation of porous CdIn_2S_4 photocatalyst films by hydrothermal crystal growth at solid/liquid/gas interfaces. Thin Solid Films, 2008, 516, pp. 4388-4392.
- [11] *I. Zhao, X. Liu, P. Huo, J. Yan, L. Wang, Ch. Ltao, P. Huo, Ch. Liu*. Interface engineering of $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{CdIn}_2\text{S}_4$ for efficient photocatalytic H evolution under visible light. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 600, pp.794-803.
- [12] *L.K. Dhandole, M.A. Mahadik, H-S Chung, W.S. Chae, J.S. Jang*. CdIn_2S_4 chalcogenide / TiO_2 nanorod heterostructured photoanode: An advanced material for photoelectrochemical applications. Applied Surface Science, 2019, 490, October, pp.18-19.
- [13] *А.Д. Стадник, Г.К. Курик*. Полимерные композиты и нанокompозиты в магнитных полях, 2005, р. 239.
- [14] *R.H. Bube*. Photoelectronic Properties of Semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, p.72.

Zəfər Qədiroğlu

YARIMKEÇİRİCİ CdIn_2S_4 VƏ POLİMER ƏSASINDA KOMPOZİTLƏRİN FOTOELEKTRİK VƏ LÜMİNESSENSİYA XASSƏLƏRİ

CdIn_2S_4 yarımkeçiricisi və polipropilen polimeri əsasında alınmış kompozitlərin volt–amper və spektral xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, CdIn_2S_4 –polipropilen kompoziti spektrın görünən hissəsində fətohəssaslığa və fotolüminessensiyaya malikdir.

Зафар Кадыроғлы

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКА CdIn_2S_4 И ПОЛИМЕР

Изучены вольт-амперные и спектральные характеристики композита на основе полупроводника CdIn_2S_4 и полипропилен. Установлено, что композит CdIn_2S_4 –полипропилен обладает фоточувствительностью и фотолюминесценцией в видимой области спектра.

FLUORESCENT INDUCES OF PLANT LEAVES TREATED WITH HEAVY
METAL CHLORIDES

OLESYA KALMATSKAYA ALEKSEEVNA, ZAHRA ALIYEVA JAFAR

e-mail: zakhra.aliyeva2001@gmail.com

Photosynthesis is one of the most important processes in the biosphere that ensures the ubiquity and diversity of life on our planet. Current photosynthesis research is largely inspired by the call for sustainable agriculture and the harmonization of food, feed and energy production with each other. Photosynthesis is important for living organisms because it is the number one source of oxygen in the atmosphere. Green plants, like other organisms capable of oxygenic photosynthesis, obtain organic compounds from sunlight, water and carbon dioxide in the atmosphere.

Keywords: fluorescence indices, photosynthesis, chlorophyll fluorescence methods.

Violation of photosynthetic processes can cause significant damage to the biodiversity of our planet and destroy existing food chains. There is pollution with heavy metals, which disrupts naturally formed phytocenoses, accumulating in the organs and tissues of plants, heavy metals have a negative impact on the physiological processes of plants. Rocks, Volcanoes, Cosmic dust, soil erosion, evaporation from the surface of the seas and oceans, their release by vegetation are natural sources of heavy metals.

Heavy metals such as Hg, Pb, Cd, Cu, As are common and highly toxic pollutants. They are widely used in various industrial productions, therefore, despite the treatment measures, the content of heavy metal compounds in industrial wastewater is quite high. Most of all, metals are of interest, which are most widely and in significant volumes used in production activities and, as a result of accumulation in the external environment, pose a serious danger in terms of their biological activity and toxic properties. These elements include Pb, Hg, Cd, Zn, Bi, Co, Ni, Cu, Sn, Sb, V, Mn, Cr, Mo and As.

Many heavy metals are trace elements. This means a chemical element present in organisms in low concentrations.

The state of plant communities is one of the main indicators of the ecological situation. The photosynthetic apparatus is primarily exposed to stress factors. Of particular interest in this situation is the role of photosynthetic pigments-components of photosynthetic structures (photosystems I and II and light-harvesting complexes) -chlorophyll a, chlorophyll b and carotenoids. Environmental pollution also negatively affects plant productivity. The main amount of pollutants accumulates in the vegetative organs, but the reproductive system is also exposed to a significant negative impact.

With an increase in the content of metals in the soil, the overall biological activity also decreases, and this sharply affects the growth and development of plants, and different plants react to an excess of metals in different ways.

The metal is distributed unevenly throughout the plant organs. To the greatest extent, metals accumulate in the leaves. This is due to many reasons, one of which is the local accumulation of metals as a result of their transition to a low-mobility form. For example, in the

case of copper intoxication, the color of some leaves in plants changes to red and brown, which indicated the destruction of chlorophyll.

The toxicity of heavy metals is associated with their physicochemical properties with the ability to form strong compounds with a number of functional groups on the surface and inside cells. symptoms of heavy metal damage to plants are externally manifested in a slowdown in their growth and development, discoloration and wilting of leaves, ugliness and underdevelopment of the root system.

Heavy metals in most cases inhibit the absorption of both cations and anions by root cells. Inhibition of the absorption of macro- and microelements may be due to competition with heavy metals for carriers, which can lead to the development of a plant deficiency, for example, iron or copper. Another reason for the disturbance of ion homeostasis in cells is the outflow of ions (for example, potassium) from the roots due to changes in the activity of membrane enzymes under the action of heavy metals and membrane damage.

Growth is most sensitive to the action of heavy metals. Moreover, root growth is more sensitive than shoot growth. Cadmium and lead inhibit the growth of the main root of the seedling more strongly than the formation of lateral roots, as a result, the root system acquires a compact form. Seed germination is most resistant to heavy metals, which is due to the low permeability of the seed coat for them. Growth inhibition by heavy metals is a consequence of a decrease in the rate of both division and cell elongation. This phenomenon may be based on a decrease in tissue hydration, an elongation of the mitotic cycle, a violation of the elasticity of cell walls and the formation of microtubules.

Thus, almost all physiological processes in the plant are subject to the negative effect of heavy metals. Nevertheless, plants are able to grow in areas contaminated with heavy metals using special adaptive mechanisms.

Chlorophyll fluorescence analysis has become one of the most powerful and widely used methods available to biophysicists, plant physiologists and ecophysiologists. Chlorophyll *a* fluorescence kinetics can be an important source of information about the physiological state of a plant and the functional state of

its photosynthetic apparatus. A set of fluorescence indices measured using a pulse amplitude modulation fluorometer (PAM-fluorometer) makes it possible to evaluate the contributions of photo- and non-photochemical fluorescence quenching to excitation energy utilization, as well as the efficiency of the photosynthetic apparatus. These indicators include the maximum fluorescence quantum yield (F_v/F_m), the effective fluorescence quantum yield (F_{PSII}), and the

non-photochemical quenching coefficient (NPQ). All of them can be quickly measured both in the laboratory and in the field, which allows them to be used as an express method for environmental monitoring or for predicting crop yields.

This work aims to study the fluorescent and physiological parameters of plants exposed to salts of heavy metals that have a negative effect on plant growth and development.

NEUTRALIZATION AND PURIFICATION OF NATURAL WATERS FROM
HEAVY METALS IN COASTAL ARAZ RIVER

T.K. NURUBEYLI, S.I. HASANOVA, N.Sh. CEFER

Institute of Physics of Azerbaijan National Academy of Sciences
ave. G. Javida, 131, Baku, Az-1143, kamilnuri@rambler.ru

By mass spectroscopy with inductively coupled plasma, data on the content of heavy metals in the Araz River in the villages of Bajiravan, Karavelli, Karalar and Otuzikiler of the Imishli district of the Republic of Azerbaijan were studied. The ecological condition of arable soils, pastures and agricultural plants grown in these places has been studied. Increased content of molybdenum, copper, manganese and other metals in soil and water samples was revealed. And also investigated and developed the process of cleaning and neutralizing the soil from heavy metals, through the influence of strong electric fields and discharges. The possibility of cleaning the soil from a certain name of heavy metals by exposure to ozone water has been identified.

Keywords: heavy metals, contaminants, bottom deposits, arable soils, mass spectrometry, ICP-MS.

INTRODUCTION

Pollution of river waters and bottom sediments is mainly due to releases of sewage and wastewater from industrial plants and human settlements. The Araz River is the main water source of the Imishli region of Azerbaijan. It originates from the mountains of Turkey. Flowing through the mountainous regions of Armenia, it connects in Azerbaijan with the Kura River. In the upper reaches of the river in Armenia, for many years the dumping of mining enterprises of Kajaran, Meghri and Kafan into the Araz River has continued. According to the Monitoring Department of the Ministry of Ecology and Natural Resources of Azerbaijan, hundreds of thousands of tons of solid acid water, salts of heavy metals and other waste of mining enterprises Megri, Kajaran, Kafan and Dastakert are thrown into the tributary of the Araz Okchuchay River. Individual times, the amount of copper in water was 25-50 times higher than normal and phenols 6-15 times. As a result of the activities of the Metsomor NPP, 12-16 thousand tons of wastewater are emitted into the river per day [1]. It should be noted that the population of the coastal villages of the Imishli district uses the waters of the Araz River both for drinking purposes and for irrigation of arable land. Various pollutants, entering the soil in water, pass through environmental links from one chain to another; at the end they enter the human body. Heavy metals are the most common toxic substance in natural and wastewater inlets. They accumulate in microorganisms of introductory objects and soil in plants, and then enter the feed of domestic animals and along the natural food chain into the human body [2].

Although heavy metals may have a positive effect on the viability of algae in a certain balance in an introductory environment, exceeding their concentrations in reservoirs leads to problems directly related to human health. Therefore, the number of scientific publications on the study of the composition of reservoirs and their purification methods is growing so rapidly. This article is devoted to the study of the composition of water, arable soils irrigated by the

water of the Araz River. The main goal of the research was not only to study the elemental composition of water and soil with an inductively coupled plasma mass spectrometer and to identify sources of contamination with heavy metals, as well as a detailed description of the process of cleaning soil and water from heavy metals by ozonation.

RESEARCH MATERIALS AND
METHODOLOGY

Field studies of the chemical composition of the bottom sediments of the Araz Rivers were carried out in the period 2020-2021. Sampling of bottom sediments and soil was carried out from the upper 10-20cm sediments. Field studies of the chemical composition of the bottom sediments of the Araz River were carried out in the villages of Badzhirevan, Karalar, Karavelli and Otuzikiler of the Imishli district. During the studies, samples of bottom sediments were taken in the river. Araz on the segment between Bajiravan-Otuzikiler at a distance of 60km. The number of samples was calculated based on the area of the area under study based on 1 sample per 1ha. Studies were carried out in the "standard mode" of operation of a mass spectrometer with inductively coupled plasma from Agilent-Technologies 7700 ICP-MS (USA), which has a high low range of detections (ng/l) of elements and their isotopes in wide (up to 10 orders) dynamic ranges of linearity of calibration dependence (tab.1.2). There is a lot of information in the literature on various aspects of the use of ICP-MS, a large number of articles are published [3-7]. The sample preparation procedure was as follows. The samples were treated with 65% nitric acid (HNO₃) at a temperature of 700C for 24 hours with constant stirring. Samples of 0.1, 0.5, 1, 5 and 10 vol% HNO₃ were then prepared by filtration. An internal standard (BC) solution with a concentration of 25mg/l was prepared by dilution with 1 vol.% HNO₃ of the corresponding one-element standard with 1000mg/l Rh. In all test samples, a BA concentration of 25mg/L was created by adding the required volume of prepared solution.

Table 1.

Metal content in the waters of the Araz River and wells

Compound	Mass	Conc	Units	Quant by	Det	Ratio	ISTD
Cr	52	0,329	ppb	Area	Pulse	2,995E-02	Sc
Mn	55	2,240	ppb	Area	Pulse	6,728E-02	Sc
Co	59	0,088	ppb	Area	Pulse	1,233E-02	Sc
As	75	7,626	ppb	Area	Pulse	1,068E-01	Ge
Mo	95	215,906	ppb	Area	Pulse	8,862E-02	Rh
Th	232	25,923	ppb	Area	Pulse	7,761E-06	Lu
U	238	13,210	ppb	Area	Pulse	1,484E-02	Lu

Table 2.

The value of the operating parameters of the devices in the "standard mode"

Parameter	Range
RF generator power	1400-1500 W
Flow rate of argon through the sprayer	1.15-1.25 l/min
Sampling depth	7.5-8.5 mm
Potential on the extractor lens	2-4 V

RESULTS AND DISCUSSION

Studies of the composition of the Araz River in the villages of Bajiravan and Karalar in the Imishli region showed that the content of heavy metals is increased. The content of Mn, Mo, Cu, Al in the waters of the Araz River also exceeds the maximum permissible concentrations (MPC). The presence of Fe, Mn and Mo in groundwater and wells was above normal. In some wells, the content of molybdenum in water is 50-100 times higher than MPC.

Although iron is not a toxic substance, its presence in water leads to a deterioration of its organoleptic and taste properties and the appearance of brown precipitate on the surfaces that come into contact with water. Manganese is a pollutant that is classified as a hazardous substance.

Both pollutants shall be removed from the water up to the level specified in the standards. In particular, for drinking water, the norm for manganese and iron content is specified in SanPiN 2.1.4.1074-01 "Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems" and SanPiN 2.1.4.1116-02 "Drinking water. Hygienic requirements for the quality of water packed in containers."

Often, iron and manganese are contained in water as organic compounds, which greatly complicate the filtration process. Standard methods of deiron and demanganation of water (aeration, liming, cation) in this case are ineffective. In Azerbaijan, this problem is especially relevant in oil-bearing areas, where water almost always contains a large amount of impurities of organic substances (petroleum products) and dissolved gases, has increased chromaticity and turbidity.

Currently, the problem of increasing concentrations of molybdenum in water bodies that significantly exceed the permissible values is being updated. The participation of this element in biological processes in certain quantities is necessary for the functioning of plants, animals and humans, but even at low levels of admission it is prone to accumulation in biogeocenoses, and its concentration can reach dangerous values. In addition, molybdenum has recently become one of the controlled indicators; with the high cost of environmental charges for its discharge, the interest of enterprises in treating waste water from molybdenum increased. Neutral and slightly alkaline waters are less favorable for migration of most metals, which in such waters precipitate in the form of insoluble hydroxides, carbonates and other salts, anionic elements, to which molybdenum belongs, migrate relatively easily [8].

Soil analyses carried out in the agricultural lands of the villages of Bajiravan, Caravelli, Karalar and Otuzikiler showed that the content of heavy metals and radionuclides is mainly in accordance with regulatory indicators. In the village of Bajiravan, in a pasture located 50-100 meters from the Araz River, the iron content on some soil samples, the presence of Cu and Fe exceeded the norm by 2-3 times. Analyses of some water samples of the Araz River also showed an excess of MPC by 5-10 times (table 3). During the work, we investigated the aluminum content in the waters of the Araz River and in the waters of the wells of residents.

It is known that mining and processing plants, metallurgical plants, mines can be sources of water contamination with a high content of copper and molybdenum. We observed an increased content of molybdenum in the bottom sediments of the river in the Bajiravan and Karalar villages. Bottom deposits are capable of depositing metals in the form of various compounds. Heavy metals in bottom sediments are in

the process of constant migration, at which their continuous exchange occurs through the geochemical barrier system "water medium - bottom sediments" [9]. Increased molybdenum content can be observed in rivers that are located near metal enrichment plants. At low concentrations, molybdenum helps the normal development of the body (both plant and animal). It

falls into the category of micronutrients. Excess molybdenum in water leads to disruption of normal metabolism. Increased molybdenum content was observed in almost all bottom sediment samples and well waters. In some samples, the concentration of Mo exceeded MPC tens and hundreds of times.

Table 3.
The content of heavy metals in the bottom sediments of the Araz River and Pasture soil in the Bajiravan area (Imishli region)

Heavy metals	Araz bottom sediments -1 <i>mq/kq</i>	Araz bottom sediments -2 <i>mq/kq</i>	Arable soils <i>mq/kq</i>	Pasture soil <i>mq/kq</i>
Fe	38.2	28.7	11.5	9.6
Mn	37.9	27.4	14.22	13.88
Zn	1.24	0.68	1.35	0.97
Cu	12.98	5.14	6.19	6.39
Mo	23.4	39.2	3.1	12.6
Sn	0.21	0.12	0.02	0.03
Cr	0.15	0.12	0.06	0.05

In samples of arable soils and pastures of the village of Badzhiravan, the copper content exceeded the MPC by 4 times. Manganese enters rivers mainly during leaching of minerals and ores that contain manganese [10]. The manganese content in some samples of the water of the Araz River and in the waters of the well exceeded the MPC by 3-5 times.

In the above cases, the pre-oxidation of organic compounds by ozone is necessary. By oxidizing complex compounds, ozone causes precipitation of iron and manganese. After that, it remains only to filter water from precipitated metals using coal and sand filters or by prolonged settling.

Ozone is very useful for the oxidation of iron or manganese in complex connection with anionic groups and substances giving higher chromaticity to water. By oxidizing these complex compounds, ozone eliminates the chromaticity of water and causes iron and manganese deposition. The oxidation process converts soluble salts to insoluble salts, so subsequent filtration or settling of water is necessary to free it from precipitation. Oxidation of metals by ozone is effective at any values of pH found in natural waters.

The amount of ozone required for dehydration and demanganation is selected experimentally. Typically, the ratio is as follows: 1 mg ozone per mg iron and 4 mg ozone per 1 mg manganese. More precise values can be obtained by conducting experiments with water samples and starting a pilot plant. The study of the process of cleaning and neutralizing the soil from heavy

metals by the influence of the electric field of the barrier discharge was carried out on the installation shown in figure 1.

Consider the chemistry of the interaction of ozone with iron and manganese.

Ozone production:

1. Atmospheric air is cleaned of strong pollutants and particles using a pre-treatment filter.

2. Purified air enters the oxygen concentrator, where it is converted into a gas mixture with 85-95% oxygen content.

3. Oxygen is supplied to the ozone generator. Ozone is produced in its cells under the influence of corona discharge from oxygen.

Explanation of the figure:

- Water with a high content of iron and manganese enters the contact vessel.

- Water bubbling occurs in the contact vessel (gas bubbles are passed through the liquid bed). As a result, iron and manganese are oxidized to insoluble compounds.

- Some of the connections are seated directly in the contact container. Periodically, the contact vessel is flushed to remove sludge.

- Another part of the compounds exists as water-suspended particles. After the contact vessel, the ozonated water undergoes mechanical purification in coal and sand filters, where metal residues are removed from it.

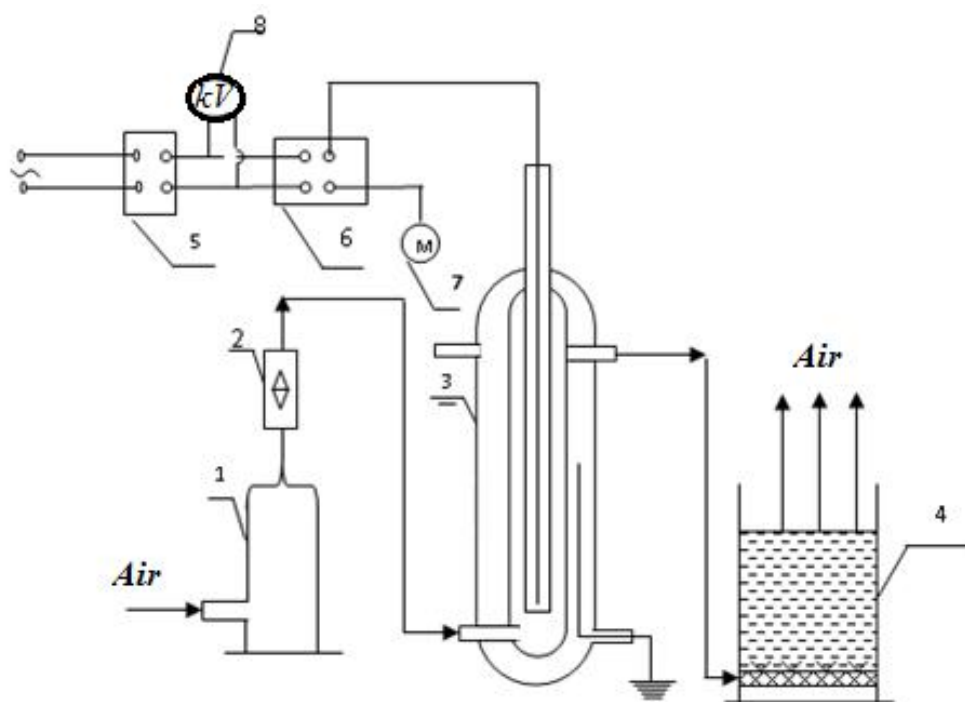


Fig. 1. Laboratory plant for cleaning and neutralization of soil from heavy metals, by means of electric field of barrier discharge: 1 - compressor for air supply; 2 - rheometer-flowmeter; 3 shows a reactor for creating a barrier discharge; 4 - bubbling absorber with water; 5 - AI-80 high-voltage transformer; 6 - LATR-9A avtotransformator; 7 is a milliamperimeter; 8 - kilovoltmeter.

Tables 4 show the results of quantitative analysis of soil samples, and bottom sediments of the Araks River purified before and after ordinary water. As the analysis of these tables shows, the content of heavy metals in the source soils exceeds the maximum permissible concentration (MPC).

Studies of the composition of water taken from the Araks River and wells showed that the content of heavy metals is increased (Table 5). The content of Mn, Mo, Cu, Al in the waters and bottom sediments of the Arax River also exceeds the MPC. The presence of

Fe, Mn and Mo in groundwater and wells was above normal. In some wells, the content of molybdenum in water is 50-100 times higher than MPC.

Treatment of samples with ozonated water at different voltages of 8kV and 14kV is shown in Figures 2 and 3. As can be seen from the figures after treatment with ozonated water, at voltages of 8kV and 14kV, in soils at different depths of 0-10cm and 10-20cm, a decrease in the concentration of elements Ni, Pb, Mo and Al by 80-98% is observed.

Table 4.
The content of heavy metals in bottom sediments and pasture soils taken in villages near the Araks River.

Heavy metals	Bottom deposits Arax - 1 mg/kg		Bottom deposits Arax - 2 mg/kg		Arable soils mg/kg		Pasture soil mg/kg	
	Analysis of the outcome sample	Cleaning with normal water,	Analysis of the outcome sample	Cleaning with normal water,	Analysis of the outcome sample	Cleaning with normal water,	Analysis of the outcome sample	Cleaning with normal water,
Fe	38.2	37,3	28.7	26,22	11.5	10	9.6	8,13
Mn	37.9	36,7	27.4	25,45	14.22	13,8	13.88	12,5
Zn	1.24	1,18	0,68	0,5	1.35	1,2	0.97	0,89
Cu	12.98	11,33	5.14	5,12	6.19	5,9	6.39	5,78
Mo	23.4	22,4	39.2	38,98	3.1	2,41	12.6	11,3
Al	12,15	11,55	12,95	11,86	14,98	13,73	8,15	7,1

Table 5.

Heavy metal content in the waters of the Araks River and drinking water wells.

Compound	Mass	Conc.	Units	Quant by	Det	Ratio	ISTD
Al	27	2,329	ppb	Area	Pulse	2,995E-02	Sc
Mn	55	212,240	ppb	Area	Pulse	6,728E-02	Sc
Fe	56	100,088	ppb	Area	Pulse	1,233E-02	Sc
Cu	64	79,626	ppb	Area	Pulse	1,068E-01	Ge
Mo	95	215,906	ppb	Area	Pulse	8,862E-02	Rh
Th	232	25,923	ppb	Area	Pulse	7,761E-06	Lu
U	238	13,210	ppb	Area	Pulse	1,484E-02	Lu

Concentrations of heavy metals Mn, Mo, Cu, Al in arable and pasture soils and bottom sediments of the Araks River treated with ozonated water decreased by 50-60% at stresses of 8 kV (a and b), 14 kV (c and d) (fig. 2).

What explains this change in metal concentrations after soil treatment with ozonated water at 8-14 kV.

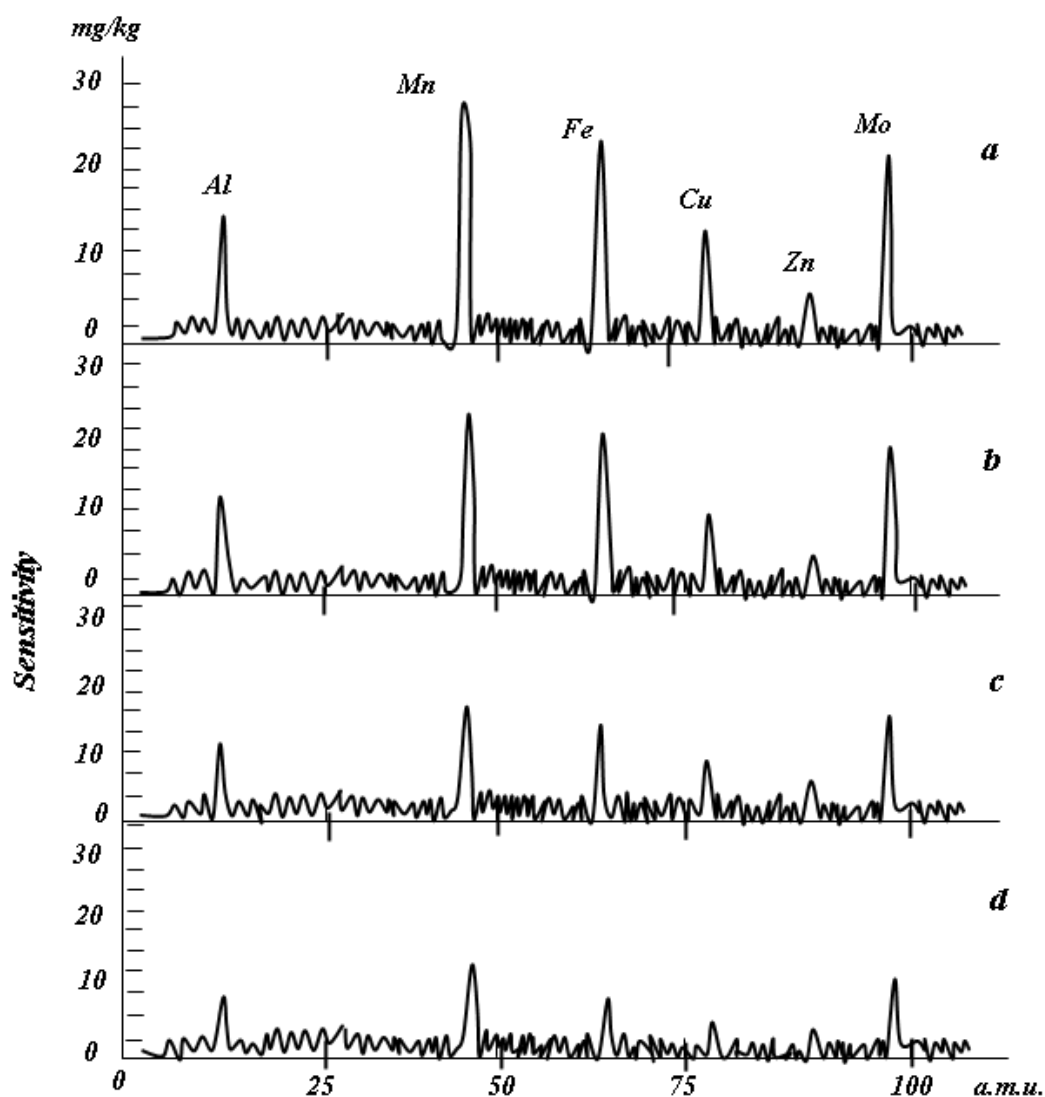


Fig. 2. The dependence of the sensitivity of the mass spectrometer on the mass of heavy metal ions in the bottom sediments of the Araks River, arable and pasture soils. Soil treatment with ozonated water: U = 8 kV at 15 min. (a), at 30 min. (b); U = 14 kV at 15 min. (c), at 30 min. (d).

Process of chemical oxidation of pollution in soils, soil, an underground and surface water is based on return of electrons from an external not steady layer of an electron shell of atoms of substances and elements that leads to transition of pollutant to less toxic and reactive form. Atoms of elements that have a small number of electrons in the outer electron layer are prone to electron recovery. The process is an integral part of the redox interaction of the contaminant and the chemical or reactive surface.

Ozone is formed from ordinary oxygen under the influence of smoldering electric discharge or ultraviolet radiation. Ozone, being one of the strongest oxidizers, has strong disinfectant properties. Ozone has a very high electron affinity (1.9 eV), which determines its properties as a strong oxidant, superior in this regard only to fluorine. Despite the high oxidative potential of ozone, it interacts extremely selectively. The reason for this selectivity is the polar structure of the ozone molecule, or more precisely, a positively polarized oxygen atom, which gives the entire molecule an electrophilic character. Therefore, molecules with high electron density are the most preferred reactive elements. In ozonation, unlike chlorination, oxidation reactions take place, such as with phenol and derivatives thereof, which lead to the opening of the aromatic ring and the production of non-toxic end products. These products are easily removed by filtration.

With metals, ozone forms non-reactive oxides (iron, manganese, aluminum oxide, etc.). The oxides precipitate and are easily eliminated by filtration. Organic substances containing iron and manganese are first destroyed by ozone, and then metals form oxides [11]. Ozone readily oxidizes iron and manganese salts to form insoluble substances, which can then be removed mechanically. If iron and manganese are contained in the form of organic compounds or colloidal particles (with a size of 0.1-0.01 microns), then the de-gelation and demanganation of water by

conventional methods is ineffective. In this case, it is necessary to pre-oxidize complex organic compounds with ozone, leading to their cleavage, after which it becomes possible to remove iron and manganese by one of the usual methods. By oxidizing complex compounds, ozone converts soluble salts to insoluble salts, which are subsequently easily removed.

CONCLUSIONS

The ecological state of water, and soils in coastal settlements of the Araks River of the Republic of Azerbaijan were investigated. It was revealed that the content of Mo, Cu, Al, Mn in the studied samples of waters and soils in the studied areas is higher than the normative indicators. The level of molybdenum concentration in the waters of the Araks River and in wells with drinking water has been recorded many times higher than the MPC.

It has also been found that the presence of heavy metals in wastewater reduces the efficiency of treatment and does not fully take advantage of intensive technologies.

The process of soil treatment and neutralization from heavy metals by exposure to ozone water has been investigated and developed.

It was found that in soil treated with water, ozonized 15 and 30 minutes at both 8kV voltage and 14kV voltage, a significant decrease in the concentration of Ni, Pb, Mo, Cu and Al was observed.

The use of the ICP-MS method in the analysis of waters, soils and other environmental objects provides a unique opportunity to use stable isotopic labels to control the dissolution stage of each analyzed sample.

According to studies, it can be considered that further pollution of the Araks River in the studied territories can cause irreparable harm not only to the health of the population, but also to livestock.

-
- [1] M.V. Dabakhov. Heavy metal soil pollution of urbanized landscapes and industrial zones//Modern soil pollution problems: Mater. II International. scientific. conf. M.: MOSCOW STATE UNIVERSITY., 2007. T. 2. pp. 38-42.
 - [2] P.M. Chapman, Feiyue Wang, C.R. Janssen, R.R. Goulet, C.N. Kamunde. Conducting Ecological Risk Assessments of Inorganic Metals and Metalloids: Current Status // Human and Ecol. Risk Assess. 2003. vol. 9. pp. 641697. <https://doi.org/10.1080/713610004>
 - [3] T.C. Nurubeyli, Z.K. Nurubeyli, K.Z. Nuriev, H.N. Akhmedova, Atrafi M. Giyashi. Mass spectrometric studies of the composition of hydrocarbon gases and trace elements/Physics and chemistry of material processing 2020, №1, pp. 69-74. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2020-1-69-74>
 - [4] T.C. Nurubeyli. Some features of analysis of waters, soils and bottom sediments in mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS)., Physics and chemistry of materials processing., 2021, №5, pp. 70-78. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47324462>
 - [5] T.C. Nurubeyli. The Effect of Plasma Density on the Degree of Suppression of Analyte Signals in ICP-MS., Technical Physics, 2020, v.65, №12, pp. 1963–1968. <https://doi.org/10.1134/S1063784220120166>
 - [6] T.C. Nurubeyli. The role of the spectral matrix effect in the element analysis of biological fluids in ICP-MS/ T.K. Nurubeyli, Kh.N. Ahmadova. Singapore: International Journal of Modern Physics B., 2020, <https://doi.org/10.1142/S0217984921500949>
 - [7] T.C. Nurubeyli. Coefficient of Relative Sensitivity in Inductively Coupled Plasma Mass

- Spectrometers (ICP-MS) Inorganic Materials: Applied Research., 2020, vol.11, №3, pp.552–557. <https://doi.org/10.1134/S2075113320030351>
- [8] *D.Johnson, D. MacDonald, W. Hendershot.* Metals in northern forest ecosystems: Role of vegetation in sequestration and cycling, and implications for ecological risk assessment // Human and Ecol. Risk Assess. 2003, Vol. 9., № 4. pp. 723-747, <https://doi.org/10.1080/713610007>
- [9] *S. Koptsik, G. Koptsik, S.Livantsova, L.Eruslankina, T. Zhmelkova, Zh. Vologdina.* Heavy metals in soils near the nickel smelter: chemistry, spatial variation, and impacts on plant diversity., J. Environ. Monit. 2003. vol. 5, pp. 441-450. <https://doi.org/10.1039/b210397b>
- [10] *L.P. Sulimenko, L.B. Koshkina, T.A.Mingaleva, D.V. Makarov, V.A. Masloboev.* Study of molybdenum migration in aquatic landscapes of the Khibinsky massif in order to develop environmental measures Vestnik MSTU, 2015, vol. 18, №2, pp. 345-355
- [11] *M.K. Annelies, Van de Moortel, E. Meers, De Pauw N., F.M.G. Tack.* Effects of vegetation, season and temperature on the removal of pollutants in experimental floating treatment wetlands., Water, Air, Soil Pollut. 2010, v. 212, pp. 281–297, <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0342-z>

CONTENTS

1.	Electricity and heat transfer in tin telluride single crystals with different cation vacancy concentration G.Z. Bagiyeva, G.D. Abdinova, T.D. Aliyeva, N.M. Akhundova, D.Sh. Abdinov	3
2.	Electret properties of compositions $PE+xvol.\%TlInSe_2$ and $PE+xvol.t\%TlInSe_2+yvol.\%Al$ Kh. R. Akhmedova	7
3.	Sonar based on piezocomposite transducers A.I. Mammadov, S.A. Mammadov, R.Z. Mehdiyeva, B.A. Baykulov, R.R. Safarov, L.A. Ismailzade	9
4.	Dynamics of the current stage of evolution of the universe in the generalized basic model of chaplygin gas A.E. Mammadova	18
5.	Influence of uv irradiation and biofillers on the Ir spectrum of LDPE Sevinj S.Osmanova, Shujayat A. Zeynalov, Sharafkhanım V. Aliyeva, Eldar M. Gojaev	21
6.	Plasmonic behaviors of $MnBi_2Te_4 \cdot n(Bi_2Te_3)$ in ultraviolet (uv) ranges Elvin Alizade	25
7.	Structural and optical properties of electrochemically fabricated TiO_2 thin films Sh.O. Eminov, Kh.D. Jalilova, S.A. Aliyev, N.N. Musayeva, A.A.Rajabli, G.H. Mammadova, J.A. Guliyev, S.H. Abdullayeva, I.I. Gurbanov	27
8.	Electron diffraction study of the temperature-time dependences of crystallization of nanothick amorphous $CuIn_5Te_8$ films G.E. Dashdamirova	33
9.	Influence of uv irradiation on the electrical properties of a high-density polyethylene film modified with phthalimide additive E.M. Godzhaev, F.Sh. Kerimov, A.M. Alekperov	38
10.	Thermomagnetic waves in unstable anisotropic conducting media E.R. Hasanov, Sh.G. Khalilova, G.M. Mammadova, R.Z. Javadova	41
11.	About unusual angle dependence of hall's coefficient in $GaSb - V_2Ga_5$ eutectic composition from the zadeh's "fuzziness" point of view E.A. Isayeva, G.I. Isakov, M.H. Kazimov	45
12.	Influence of heating rate on the parameters of thermo-lighting method in $EuGa_2S_4: Er^{3+}$ crystals G.S. Hajiyeva, F.A. Kazimova, T.Sh. Ibrahimova, O.B. Tagiev	49
13.	Microstructure of $Cu_2ZnSnSe_4$ films on flexible substrates for photovoltaic applications V.F. Gremenok, V.V.Khoroshko, A.N.Pyatitsky, T.V. Piatlitskaya, N.N. Musayeva	53
14.	Nanoparticle size effect on water vapour adsorption by $SS-(CuInSe_2)_{1-x}(MnSe)_x$ ($x=0.1$) U.F. Samadova, I.H. Zakiyeva, U.M. Safarzade, A.O. Mamedov	56
15.	First-principles study of lithium adsorption on SiC S.S. Huseynova, S.O. Mammadova, M.V. Gojayeva	61
16.	Effect of gamma radiation on the electrical properties of a solid solution $Bi_{0.85}Sb_{0.15} <Te>$ modified with ZrO_2 I.A. Abdullaeva, G.D. Abdinova, T.I. Pirieva, H.F. Alieva, M.M. Tagiyev	64
17.	Effects of electric discharge plasma treatment on the polymer composites F.N. Tatardar	70

18.	Temperature dependence of the kinetic coefficients of $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ alloy A.A. Musayev, E.R. Yuzbashov	75
19.	Photoelectrical and luminescent properties composites based on semiconductor CdIn_2S_4 and polymer Z. Kadiroglu	82
20.	Fluorescent induces of plant leaves treated with heavy metal chlorides Olesya Kalmatskaya Alekseevna, Zahra Aliyeva Jafar	85
21.	Neutralization and purification of natural waters from heavy metals in coastal araz river T.K. Nurubeyli, S.I. Hasanova, N.Sh. Cefer	87



www.physics.gov.az