**İSSN 0002-3108** 

# AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI AZERBAIJAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES

# FİZİKA-RİYAZİYYAT VƏ TEXNİKA ELMLƏRİ SERİYASI FİZİKA VƏ ASTRONOMİYA

# XƏBƏRLƏR TRANSACTIONS

# SERIES OF PHYSICAL-MATHEMATICAL AND TECHNICAL SCIENCES PHYSICS AND ASTRONOMY

CİLD VOLUME XXXI

<u>№</u>2

<<ELM>> NƏŞRİYYATI

<<ELM>>PUBLISHERS

BAKI – 2011 - BAKU

# REDAKSİYA HEYYƏTİ

A.Haciyev - baş redaktor, Ə.Abbasov, C.Allahverdiev, Ç.Qaçar, N.Quliyev, M.Əliyev, T.Əliyev, F.Əliyev, İ.İbrahimov, M.Kərimov, A.Mehdiyev, A.Paşayev, K.Ramazanov, F.Həşimzadə, E.Salayev, M.Şahtaxtinski.

# BURAXILIŞIN REDAKSİYA HEYYƏTİ

M.Əliyev - Fizika İnstitutu, baş redaktor, S.Mehdiyeva - Fizika İnstitutu, baş redaktorun müavini, C.Abdinov- Fizika İnstitutu, Ə.Quliyev – Şamaxı Astrofizika Rəsədxanası, H.Əjdərov – Fizika İnstitutu, B.Əsgərov-Bakı Dövlət Universiteti, E.Hüseynov- Fizika İnstitutu, Ş.Naqıyev- Fizika İnstitutu, A.Qəribov- Radiasiya Problemləri İnstitutu, A. Xəlilova- Fizika İnstitutu, məsul katib, İ.Məmmədyarova - Radiasiya Problemləri İnstitutu, baş texniki redaktor.

# MÜƏLLİFLƏRİN NƏZƏRİNƏ

"Azərbaycan MEA Xəbərləri" jurnalı fizika və astronomiyanın müxtəlif sahələrinə həsr olunmuş orijinal və qısa məlumatları qəbul edir. Məqalələr bütün dünya tədqiqatçılarından qəbul olunur.

Əlyazmalar azərbaycan, rus və ingilis dillərində qəbul edilir. Hər bir məqalənin əvvəlində məqalə yazilan dildə qısa xülasə çap edilir. Nəşr olunmaq üçün göndərilən məqalələr 210x297mm ölçülü ağ kağızın bir üzündə olmaqla, 1 intervalla lazımi sahə saxlanmasına əməl etməklə (yuxarından – 30mm, soldan - 20mm, aşağıdan – 30mm, sağdan -20mm), mətndəki şrift normal, düzünə 12, sərlövhə - yağlı – 12, müəlliflər – yağlı -12, müəssisə, poçt ünvanları, telefon, e-mail, faks – normal 12; 2 interval buraxmaqla çap edilir. Məqalənin həçmi 8 səhifəni keçməməlidir. Məqalələr 2 nüsxədə və CD compact diskdə (şrift-<u>Times New Roman</u>) təqdim olunmalıdır. Çapa qəbul olunmayan məqalələr geri qaytarılmır. Məqalələr işin yerinə yetirildiyi təşkilatın məktubu ilə redaksiyaya qöndərilməlidir.

## 1. TİTUL SƏHİFƏSİ.

Məqalənin titul səhifəsində 1 sətir intervalla məqalənin adı, müəliflərin soyadı, adı, atasının adı (böyük hərflərlə), tədqiqatçıların iş yeri və müəssisənin ünvanı, məqalə yazılan dildə xülasə çap edilir.

## 2. ƏDƏBİYYAT.

Ədəbiyyat siyahısı məqalədə qeyd olunan ardıcıllıqla və aşağıdakı qaydada yazılır:

-jurnal məqaləsi üçün: müəlliflərin adı, atasının adı və soyadı,(nümunə: Ə.Ə.Əliyev)

jurnalın adı, cild (seriya), nömrə, nəşr ili, səhifə (başlanğıc və son);

-kitab və tezislər ücün: müəlliflərin adi, atasinin adi və soyadı (nümünə: Ə.Ə.Əliyev), kitabın tam adı, nəşr olunan yer və il, səhifə.

# 3. XÜLASƏ.

Xülasə ayri vərəgdə digər 2 dildə çap edilir. Xülasənin həcmi 60-70 sözü keçməməlidir.

4. ŞƏKİLLƏR.

Şəkillər ağ kağızda aydın çəkilməli və CD kompakt diskdə JPG formatda verilməlidir. Şəkillərin ölçüsü 60x80mm-dən kiçik və 125x160mm-dən böyük olmamalıdır. Şəkilaltı yazılar ayrıca vərəqdə çap olunmalıdır. Şəkilin arxa tərəfində onun nömrəsi və məqalənin adı qöstərilir. Şəkillərdə aydınlaşdırıcı mətn və səkilaltı ifadələr olmamalıdır. Qrafiklərin koordinat oxlarında kifayət qədər az sayda rəqəm olmalı, oxların adı iri və aydın, dəqiq qöstərilməlidir. Əgər qrafikdə bir neçə əyri verilmişsə, onda onları nömrələmək və nömrələrin izahı şəkil altı yazılarda verilməlidir. Bu əyrilərin müxtəlif işarələrlə qöstərilməsinə icazə verilmir. Sİ SİSTEMİNDƏ QÖSTƏRİLƏN VAHİDLƏR İNQİLİS DİLİNDƏ OLMALIDIR. Məqalədə şəkillərin sayi 5-dən çox olmamalıdır.

# 5. CƏDVƏLLƏR.

Cədvəllər ayrıca vərəqdə təqdim olunur, onlar nömrələnməli və adlandırılmalıdır. Cədvəllərin ölçüləri 125x160mm aşmamalıdır. Məqalədə 3-dən artıq cədvəl olmamalıdır.

6. ÜNVAN.

Məqalələr aşağıdakı ünvana qöndərilir:

Azerbaycan, AZ 1143, Bakı, Hüseyn Cavid prospekti, 33, MEA H.M.Abdullayev adına Fizika institutu.

Tel: (99412) 439-33-15, Faks: (99412)447-04-56; E-mail: jtransactions@physics.ab.az; almaz@physics.ab.az internet: www.physics.gov.az.

#### INSTRUCTIONS TO CONTRIBUTORS

Journal "Transactions" accepts original articles and short notes in various fields of research in physics and astronomy. Contribution is open to researchers of all nationalities.

Manuscripts should be written in Azerbaijani, English and Russian. Each paper should always be preceded by an abstract in language of this work. Article submitted for publication should be typed in one interval on white paper of the standard form 210x297mm with standard margins (top - 30mm, bottom - 30mm, left - 20mm, right - 20mm) by normal type, including the name of organization, its address, telephone number, e-mail. Manuscripts should contain one original, one copy, and one CD disk with appropriate article in Microsoft Word TM (any version). Unaccepted manuscripts are not returned to the author. All manuscripts should be accompanied by a letter from the laboratory or university where the research has been carried out.

1. TITLE PAGE.

Each title page should contain:

- title of the paper, names of authors, name and address of the laboratory or university, e-mail where the research has been carried out, the abstract in language of the paper.

2. REFERENCES.

- References should be listed in the order in which they appear in the text. The method of citation should be as follows:
- papers in periodicals: title of the paper, names of authors (A.A.Aliyev), title of periodical, volume number, year of publication, start and final pages;
- books and theses: title of the paper or theses, names of authors, title of the book, place and year of publication, chapter number, start and final pages.

3. ABSTRACT.

Abstract should be typed on a separate sheet in other two languages and should not contain more than 70 words. 4. FIGURES.

Figures should be neatly drawn on a good white base or presented as photographs. Figures drawn larger than 125x160mm and smaller than 60x60mm will not be accepted. Captions of all figures must be typed on a separate sheet. The seamy side of each figure must have a number and title of the article. Figures should not contain explanation and inscriptions. The axis's coordinate of the graphs should contain minimum numbers. The name of the coordinate axis's must be written very clearly. Each line on the graph should be numbered and explanation given in captions. THE UNITS OF DIMENSION OF INTERNATIONAL C SYSTEM SHOULD BE WRITTEN IN ENGLISH. The article should not contain more than 5 figures.

5. TABLES.

Tables must be typed on separate sheets. They should be numbered and titled, the size should not exceed 125x160 mm. The article should not contain more than 5 tables.

6. ADDRESS.

The articles should be send to the following address: Azerbaijan, AZ 1143, Baku, H.Javid ave., 33, IFAN.

Tel: (99412) 539-33-15, Faks: (99412)447-04-56; E-mail: <u>jtransactions@physics.ab.az</u>; <u>almaz@physics.ab.az</u>; <u>internet: www.physics.gov.az</u>

#### К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Журнал «ИЗВЕСТИЯ» принимает оригинальные статьи и краткие сообщения, посвященные различным областям физики и астрономии. Статьи принимаются от исследователей всех стран.

Рукописи принимаются на азербайджанском, русском и английском языках. Вначале каждой статьи должна быть напечатана аннотация на языке статьи. Статьи, направляемые в печать, должны быть напечатаны на белой бумаге на одной стороне стандартного листа 210х297мм через 1 интервал, соблюдая стандартные поля (сверху – 30мм, слева – 20мм, снизу – 30мм, справа – 20мм), шрифт в тексте нормальный, прямой 12, заголовок и авторы – жирным 12, организация, почтовый адрес, телефон, е-mail – нормальным 12, текст – спустя 2 интервала. Статьи должны быть представлены в двух экземплярах и на CD диске в формате Microsoft Word<sup>TM</sup>, любая версия, шрифт Times New Roman. Статьи, не принятые к печати, авторам не возвращаются. К статье должно прилагаться сопроводительное письмо с места работы авторов.

1. ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ.

На титульном листе статьи печатается через одну строку название статьи, инициалы и фамилии авторов, место работы, адрес организации с указанием почтового индекса, e-mail исследователей, аннотация на языке статьи.

2. ЛИТЕРАТУРА.

Список литературы печатается в порядке упоминания в статье и оформляется следующим образом:

- для журнальных статей: инициалы и фамилии авторов, название статьи и журнала, том или серия, или номер, год издания, начальная и конечная страница;

- для книг и тезисов: полное название книги или тезисов, инициалы и фамилии авторов, место и год издания, начальная и конечная страница.

3. АННОТАЦИЯ.

На отдельном листе печатается аннотация на остальных двух языках.

4. РИСУНКИ.

Рисунки должны быть выполнены четко и представлены на СД диске в JPG формате. Размеры рисунков должны быть не более 125х160мм и не менее 60х60мм. Подписи к рисункам печатаются на отдельном листе, на обратной стороне его номер и название статьи. На рисунках должны отсутствовать разъясняющие тексты и надписи. На координатных осях графиков должно быть минимальное количество чисел, а названия осей указываются крупно и четко на английском языке. Если на графике дано несколько кривых, то их следует пронумеровать, а разъяснение к нумерации дать в подписи к рисунку. Не допускается обозначение кривых различными значками. Статья должна содержать не более 5 рисунков.

5. ТАБЛИЦЫ.

Таблицы представляются на отдельном листе. Они должны быть пронумерованы и озаглавлены. Размеры таблиц не должны превышать 125х160мм. Статья не должна содержать более 5 таблиц.

6. АДРЕС.

Статья направляется по адресу: Азербайджан, AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида 33, ИФ НАН Азербайджана. Tel: (99412) 539-33-15, Faks: (99412)447-04-56; E-mail: : <u>jtransactions@physics.ab.az</u>; <u>almaz@physics.ab.az</u>; internet: www.physics.gov.az

# МАССЫ ОБЫЧНЫХ ФЕРМИОНОВ И ИХ СУПЕРПАРТНЕРОВ В СУПЕРСИММЕТРИЧНОЙ SU(2)×U(1)×U'(1) МОДЕЛИ

# Ф.Т.ХАЛИЛ-ЗАДЕ, Б. И.МЕХТИЕВ, Х.А.МУСТАФАЕВ

Институт Физики НАН Азербайджана AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

В расширенной суперсимметричной SU(2)×U(1)×U'(1)– модели лептонов и кварков рассмотрены вопросы возникновения масс обычных фермионов и их суперпартнеров. Получены выражения для масс как обычных фермионов, так и их суперпартнеров. Учитывая современные экспериментальные данные, найдены определенные соотношения между массами и гиперзарядами.

В данной статье, являющейся продолжением работ [1-7], рассмотрены вопросы возникновения масс обычных фермионов и их суперпартнеров в рамках суперсимметричной SU(2)×U(1)×U'(1) модели лептонов и кварков.

работах [1,2] рассмотрены вопросы спонтанного нарушения В 3 суперсимметрии. Работа посвящена исследованию взаимодействия калибровочных бозонов с кварками и скалярными кварками. Возможность устранения Адлеровских аномалий в этой модели была показана в работе [4]. Вопросу исследования приемлемости рассмотренной модели в свете существующих экспериментальных данных по нейтральным слабым токам, получению ограничений на параметры модели и на массы хиггсовских и Z'-бозонов посвящена работа [5].

В работе [6] исследованы взаимодействия суперпартнеров калибровочных бозонов с кварками и скалярными кварками. Взаимодействия хиггсовских бозонов с калибровочными бозонами рассмотрены в работе [7].

Отметим, что исследованию различных возможностей построения суперсимметричных SU(2)×U(1)×U'(1) моделей посвящен ряд работ [8-13].

В свете планируемых и проводимых на LHC экспериментах по обнаружению Хиггсовских бозонов и суперсимметричных частиц, исследование вопроса масс обычных фермионов и их суперпартнеров в рамках расширенной суперсимметричной SU(2)×U(1)×U'(1) модели представляет несомненный интерес.

За массы обычных частиц и их суперпартнеров отвечает следующая часть лагранжиана взаимодействия суперсимметричной SU(2)×U(1)×U'(1) модели

$$\mathscr{L}_{m} = \varepsilon_{ij} \left\{ \lambda_{e} \left[ H_{1}^{i} A_{L}^{j} F_{R} - (H_{1}^{i} \psi_{L}^{j} + \psi_{H_{1}}^{i} A_{L}^{j}) \psi_{R} + \left( H_{1}^{i} F_{L}^{j} + F_{H_{1}}^{i} A_{L}^{j} - \psi_{H_{1}}^{i} \psi_{L}^{j} \right) A_{R} \right] + \lambda_{d} \left[ H_{1}^{i} A_{Q}^{j} F_{D} - (H_{1}^{i} \psi_{Q}^{j} + \psi_{H_{1}}^{i} A_{Q}^{j}) \psi_{D} + \left( H_{1}^{i} F_{Q}^{j} + F_{H_{1}}^{i} A_{Q}^{j} - \psi_{H_{1}}^{i} \psi_{Q}^{j} \right) A_{D} \right] + \lambda_{e} \left[ H_{1}^{i} A_{Q}^{j} F_{D} - (H_{1}^{i} \psi_{Q}^{j} + \psi_{H_{1}}^{i} A_{Q}^{j}) \psi_{D} + \left( H_{1}^{i} F_{Q}^{j} + F_{H_{1}}^{i} A_{Q}^{j} - \psi_{H_{1}}^{i} \psi_{Q}^{j} \right) A_{D} \right] \right\}$$

$$(1)$$

+ $\lambda_U [H_2 A_Q F_U - (H_2 \psi_Q + \psi_{H_2} A_Q) \psi_U + (H_2 F_Q + F_{H_2} A_Q - \psi_{H_2} \psi_Q) A_U ] ].$ Сначала рассмотрим массы обычных частиц. За массы обычных частиц отвечает следующая часть лагранжиана (1)

$$\mathscr{L}_{m_f} = -\varepsilon_{ij} \left( \lambda_e H_1^i \psi_L^j \psi_R + \lambda_d H_1^i \psi_Q^j \psi_D + \lambda_U H_2^i \psi_Q^j \psi_U \right) + h.c.$$
<sup>(2)</sup>

Мультиплетный состав рассматриваемой модели, а также значения гиперзарядов приведены в Таблице 1 [6].

Введя четырехкомпонентные спиноры

$$u = \begin{pmatrix} u_L \\ \overline{u}_L^c \end{pmatrix}, \quad d = \begin{pmatrix} d_L \\ \overline{d}_L^c \end{pmatrix},$$

из (2) имеем следующие выражения для масс обычных фермионов

$$m_e = \lambda_e v_1 / \sqrt{2}, \ m_d = \lambda_d v_1 / \sqrt{2}, \ m_u = \lambda_u v_2 / \sqrt{2},$$
(3)

где  $v_1$ и  $v_2$  – вакуумные средние хиггсовских полей  $H_1$ и  $H_2$ , соответственно.

Перейдем к рассмотрению масс скалярных партнеров фермионов. Произведя обычную процедуру, т.е исключая поля  $F_k, D, D'uD''$  в лагранжиане (1), для масс скалярных партнеров фермионов имеем

$$\begin{split} m_{\widetilde{V}}^{2} &= \frac{1}{8} \left( \upsilon_{1}^{2} x_{5} - \upsilon_{2}^{2} x_{6} \right), \\ m_{\widetilde{e}_{L}}^{2} &= m_{e}^{2} + m_{\widetilde{V}}^{2} - \frac{g^{2}}{4} \left( \upsilon_{1}^{2} - \upsilon_{2}^{2} \right), m_{\widetilde{e}_{R}}^{2} = m_{e}^{2} + \frac{1}{8} \left( \upsilon_{1}^{2} x_{7} + \upsilon_{2}^{2} x_{8} \right), \\ m_{\widetilde{u}_{L}}^{2} &= m_{u}^{2} + \frac{1}{8} \left( \upsilon_{1}^{2} x_{9} - \upsilon_{2}^{2} x_{10} \right), m_{\widetilde{u}_{R}}^{2} = m_{u}^{2} + \frac{1}{8} \left( \upsilon_{1}^{2} x_{11} + \upsilon_{2}^{2} x_{12} \right), \\ m_{\widetilde{d}_{L}}^{2} &= m_{d}^{2} - m_{u}^{2} - m_{e}^{2} + m_{\widetilde{u}_{L}}^{2} + m_{\widetilde{e}_{L}}^{2} - m_{\widetilde{V}}^{2}, \quad m_{\widetilde{d}_{R}}^{2} = m_{d}^{2} + \frac{1}{8} \left( \upsilon_{1}^{2} x_{13} + \upsilon_{2}^{2} x_{14} \right). \end{split}$$

$$(4)$$

Выражение величин  $x_i$  (*i*=1÷14) приведены в приложении.

Если предположить, что скалярное нейтрино не обладает массой, то имеем следующее условие

$$\left(v_1^2 x_5 - v_2^2 x_6\right) = 0, \tag{5}$$

из которого можно определить гиперзаряд лептонного изодублета

$$y_L = -\frac{g^2(v_1^2 - v_2^2) + z_2}{z_1 + z_2},$$
(6)

где

$$z_1 = g_1^2 (y_1 v_1^2 + y_2 v_2^2), \qquad z_2 = g_2^2 [(1+y_1)v_1^2 - (1-y_2)v_2^2].$$
(7)

Пользуясь выражениями гиперзарядов  $y_1$  и  $y_2$ , найденных в [1],  $y_L$  можно написать в виде

$$y_L = -\frac{2\cos^2\theta_V(\sin^2\eta + ctg^2\xi)}{\cos^2\xi + 2\cos^2\theta_V\sin^2\eta\sin^2\xi},$$
(8)

где  $\sin \theta_V = v_1 / \sqrt{v_1^2 + v_2^2}$ ,  $\eta \ u \ \xi$  – углы смешивания.

Кроме того для  $z_1 u z_2$  имеем

$$z_1 = -4M_W^2 \left( ctg^2 \xi + \frac{tg^2 \eta}{\sin^2 \xi} \right), \qquad z_2 = -4M_W^2 \left( 1 + \frac{tg^2 \eta}{\cos^2 \xi} \cos^2 \theta_V \right).$$
(9)

В случае когда  $m_{\tilde{v}} = 0$ , выражения (4) можно привести к виду

$$\begin{split} m_{\widetilde{e}_{L}}^{2} &= m_{e}^{2} - \frac{g^{2}}{4} \left( v_{1}^{2} - v_{2}^{2} \right), \\ m_{\widetilde{e}_{R}}^{2} &= m_{e}^{2} + \frac{1}{8} \left[ y_{R} z_{1} - (2 - y_{R}) z_{2} \right], \\ m_{\widetilde{u}_{L}}^{2} &= m_{u}^{2} + \frac{1}{8} \left[ g^{2} \left( v_{1}^{2} - v_{2}^{2} \right) + y_{QL} z_{1} - (y_{Q} - y_{QL}) z_{2} \right], \\ m_{\widetilde{u}_{R}}^{2} &= m_{u}^{2} + \frac{1}{8} \left[ y_{uR} z_{1} - (y_{u} - y_{uR}) z_{2} \right], \\ m_{\widetilde{u}_{R}}^{2} &= m_{d}^{2} - m_{u}^{2} - m_{e}^{2} + m_{\widetilde{u}_{L}}^{2} + m_{\widetilde{e}_{L}}^{2}, \\ m_{\widetilde{d}_{L}}^{2} &= m_{d}^{2} + \frac{1}{8} \left[ y_{dR} z_{1} - (y_{d} - y_{dR}) z_{2} \right]. \end{split}$$

$$(10)$$

Учитывая условие  $m_{\tilde{f}} > m_{f}$ , соответствующее современным экспериментальным данным, из (10) имеем

$$v_{2} > v_{1}, \quad y_{R} < \frac{2z_{2}}{z_{1} + z_{2}}, \qquad y_{QL} < \frac{g^{2} \left(v_{1}^{2} - v_{2}^{2}\right) + y_{Q} z_{2}}{z_{1} + z_{2}},$$

$$y_{uR} < \frac{y_{u} z_{2}}{z_{1} + z_{2}}, \qquad y_{dR} < \frac{y_{d} z_{2}}{z_{1} + z_{2}},$$

$$m^{2} \tilde{u}_{L} + m^{2} \tilde{e}_{L} > m_{u}^{2} + m_{e}^{2} - m_{d}^{2}.$$
(11)

В заключение приведем некоторые соотношения между гиперзарядами. Из инвариантности суперпотенциала (1) относительно групп U(1) и U'(1) следуют следующие соотношения между гиперзарядами

$$y_{L} = -y_{R} - y_{1},$$
  

$$y_{OL} = -y_{dR} - y_{1} = -y_{uR} - y_{2}.$$
(12)

Поскольку гиперзаряды  $y_1, y_2, u y_L$ , определенные величины (см. [1] и выражение (8)), то соотношения (12) позволяют несколько уменьшить количество неизвестных параметров. Значения этих параметров могут быть найдены из сравнения полученных результатов экспериментами [4,5].

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Величины 
$$x_i$$
, входящие в выражения (4) имеют следующий вид  
 $x_1 = g^2 + y_1^2 g_1^2 + (1+y_1)^2 g_2^2$ ,  $x_2 = g^2 + y_2^2 g_1^2 + (1-y_2)^2 g_2^2$ ,  
 $x_3 = g^2 + y_1 y_2 g_1^2 - (1+y_1)(1-y_2) g_2^2$ ,  $x_4 = g^2 - y_1 y_2 g_1^2 + (1+y_1)(1-y_2) g_2^2 - 8h^2$ ,  
 $x_5 = g^2 + y_1 y_L g_1^2 + (1+y_1)(1+y_L) g_2^2$ ,  $x_6 = g^2 - y_2 y_L g_1^2 + (1-y_2)(1+y_L) g_2^2$ ,  
 $x_7 = y_1 y_R g_1^2 - (1+y_1)(2-y_R) g_2^2$ ,  $x_8 = y_2 y_R g_1^2 + (1-y_2)(2-y_R) g_2^2$ ,  
 $x_9 = g^2 + y_1 y_{QL} g_1^2 - (1+y_1)(y_Q - y_{QL}) g_2^2$ ,  $x_{10} = g^2 - y_2 y_{QL} g_1^2 - (1-y_2)(y_Q - y_{QL}) g_2^2$ ,  
 $x_{11} = y_1 y_{R} g_1^2 - (1+y_1)(y_u - y_{uR}) g_2^2$ ,  $x_{12} = y_2 y_{uR} g_1^2 + (1-y_2)(y_u - y_{uR}) g_2^2$ ,  
 $x_{13} = y_1 y_{dR} g_1^2 - (1+y_1)(y_d - y_{dR}) g_2^2$ ,  $x_{14} = y_2 y_{dR} g_1^2 + (1-y_2)(y_d - y_{dR}) g_2^2$ .

- 1. Ф.Т.Халил-Заде, Б.И.Мехтиев, Х.А.Мустафаев, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXV № 5 (2005) 13.
- 2. Ф.Т.Халил-Заде, Б.И.Мехтиев, Х.А.Мустафаев, Там же, ХХVІ № 5 (2006) 58.
- 3. Ф.Т.Халил-Заде, Б.И.Мехтиев, Х.А.Мустафаев, Там же, **XXVII** № 5 (2007) 31.
- 4. F.T.Khalil-zade, *Proceedings of International Workshop "Quantum particles, Fields and strings"*, Baku, September, (2005) 50.
- 5. О.Б.Абдинов, Ф.Т.Халил-Заде, С.С.Рзаева, *Transactions of Azerbaijan Academy* of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, **XXVII** № 5 (2007) 15.
- 6. Ф.Т. Халил-Заде, Б. И .Мехтиев, Х.А.Мустафаев, Там же, **XXVIII** № 5 (2008) 79.
- 7. Ф.Т. Халил-Заде, Б. И .Мехтиев, Х.А.Мустафаев, Там же, **XXIX** № 5 (2009) 40.

## Ф.Т.ХАЛИЛ-ЗАДЕ, Б. И.МЕХТИЕВ, Х.А.МУСТАФАЕВ

- 8. J.H.Schwarz, Phys. Rep., C89 (1982) 223.
- 9. D. J. Gross et al., Nucl. Phys., B256 (1985) 253; B257, (1986) 75.
- 10. F. del Aguila et al., Nucl. Phys., **B284** (1987) 530.
- 11. V.Varger, K.Whisnant. Phys. Rev., D36 (1987) 3429.
- 12. Н.В.Красников, В.А.Матвеев, УФН, 174 (2004) 697.
- 13. H.E.Haber, G.L.Kane, Phys. Rep., C117 (1985) 73.

#### SUPERSİMMETRİK SU(2)×U(1)×U'(1) MODELİNDƏ ADİ FERMİONLARIN VƏ ONLARIN SUPERPARTNYORLARININ KÜTLƏLƏRİ

#### F.T.XƏLİL-ZADƏ, B.İ.MEHDIYEV, X.A.MUSTAFAYEV

Lepton və kvarkların genişləndirilmiş supersimmetrik  $SU(2)\times U(1)\times U'(1)$ – modelində adi fermionların və onların superpartnyorlarının kütlələrinin yaranması məsələsinə baxılmışdır. Həm adi fermionların, həm də onların superpartnyorlarının kütlələri üçün ifadələr alınmışdır. Müasir təcrübi nəticələrə uyğun şərtlər daxilində kütlələr və hiperyüklər arasında müəyyən münasibətlər tapılmışdır.

# THE MASSES OF THE ORDINARY FERMIONS AND THEIR SUPERPARTNERS IN THE SUPERSYMMETRIC SU(2)×U(1)×U'(1) MODEL

#### F.T.KHALIL-ZADE, B.I.MEHDIYEV, Kh.A.MUSTAFAYEV

In the extended supersymmetric  $SU(2) \times U(1) \times U'(1)$ -model of leptons and quarks the masses of the ordinary fermions and their superpartners have been considered. The expressions for the masses of the ordinary fermions and their superpartners have been obtained. The relations between the masses and hypercharges have been found.

Редактор: И.Наджафов

# О МАГНИТНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ TICrS<sub>2</sub>, TICrSe<sub>2</sub>

# Р.Г.ВЕЛИЕВ, Р.З.САДЫХОВ, Э.М.КЕРИМОВА, Ю.Г.АСАДОВ, Н.З.ГАСАНОВ

## Институт физики НАН Азербайджана, AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33

Магнитные исследования выявили, что природа магнитного фазового перехода в слоистых соединениях TlCrS<sub>2</sub> и TlCrSe<sub>2</sub> является квазидвумерно-ферромагнитной с магнитными характеристиками  $T_C \approx 90$  K,  $T^p_C \approx 115$  K,  $\mu_{eff} = 3,26 \mu_B$  и  $T_C \approx 105$  K,  $T^p_C \approx 120$  K,  $\mu_{eff} = 3,05 \mu_B$ , соответственно.

#### ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] были впервые синтезированы соединения TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub> и проведены рентгеноструктурные и магнитные исследования, которые показали, что оба соединения имеют кристаллическую решетку ромбоэдрической сингонии (c/a≈6) и являются ферромагнетиками. Следует отметить, что проведенные авторами [1] рентгеновские исследования предполагают низкоразмерность магнитной структуры слоистых ферромагнетиков TlCrS<sub>2</sub> и TlCrSe<sub>2</sub>, хотя некоторые магнитные характеристики (например, намагниченность) не согласуются с этим предположением. Так, магнитный момент ферромагнетика TlCrS<sub>2</sub> в области магнитного насыщения оказался равным 2.4µ<sub>в</sub> (µ<sub>в</sub> - магнетон Бора), что близко к магнитному моменту свободного иона хрома (Cr<sup>3+</sup>). Это обстоятельство противоречит приведенной в [1] модели слоистой кристаллической структуры TlCrS<sub>2</sub>. Кроме того, в этой работе парамагнитная температура Кюри (T<sup>P</sup><sub>C</sub>), характеризующая ближний магнитный порядок, для обоих соединений оказалась меньше по величине, чем температура Кюри (T<sub>C</sub>), определенная из температурной зависимости намагниченности и характеризующая дальний магнитный порядок, что является абсолютно неприемлемым для ферромагнетиков, обладающих низкосимметричной кристаллической структурой [2].

Низкосимметричность кристаллической структуры магнитных соединений типа TIMeX<sub>2</sub>, (где Me=3d-металл; X=S, Se, Te) [1, 3-6], предопределяет зависимость их магнитных свойств от основных кристаллографических направлений, в некоторых случаях (структура содержит плоскостные или цепочечные построения) вплоть до возникновения низкоразмерного эффекта, когда спиновая система (магнитная структура) магнетика в парамагнитной области, в определенном температурном интервале, находится в квазидвумерном или квазиодномерном магнитном упорядочении (модель Изинга-Гейзенберга) [2]. По этой модели поведение низкоразмерных спиновых систем в области высоких температур (парамагнитная область), в окрестности магнитного фазового перехода и в области низких температур имеет специфические особенности, резко отличающие их от поведения трехмерных спиновых систем. Например, температурная зависимость магнитной восприимчивости низкомерного антиферромагнетика в парамагнитной области при T>>T<sub>N</sub> (T<sub>N</sub> – трехмерная температура Нееля, характеризующая дальний магнитный порядок) отличается наличием широкого максимума, который связан с сильно развитым ближним магнитным порядком. Кроме того, на температурной зависимости теплоемкости низкомерных магнетиков наблюдается аномалия с явным отклонением от  $\lambda$ -типа, т.е. этот экспериментальный факт предопределяет заметно большее по величине значение T<sup>p</sup><sub>C</sub>, чем T<sub>C</sub> (специфическая особенность в окрестности магнитного фазового перехода). Для трехмерных

магнетиков различие между температурами, характеризующими дальний и ближний магнитный порядок, невелико и составляет 3÷5% от температуры, характеризующей ближний магнитный порядок [2, 7-9].

Учитывая вышеизложенное, мы синтезировали кристаллы TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub> по отличной от использованной в [1] технологии и провели их рентгеновские и магнитные исследования.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub> синтезировали в вакуумированных до давления  $\sim 10^{-3}$ Па кварцевых ампулах при температуре  $\sim 1150$ K из химических элементов Tl (чистота – 99,999%), Cr (чистота – 99,996%), S и Se (чистота – 99,999%), взвешенных в стехиометрическом соотношении. Предварительно хром с помощью шаровой мельницы измельчали в порошкообразное состояние. Синтез проводили 120 часов, затем продукт реакции тщательно измельчали и синтез повторяли. После этого полученные продукты реакции приводили в порошкообразное состояние, спрессовывали и в вакуумированных кварцевых ампулах подвергали гомогенизирующему отжигу при ~600K в течение 480 часов.

Рентгеноструктурные исследования образцов TlCrS<sub>2</sub> и TlCrSe<sub>2</sub>, специально подготовленных после отжига, проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр,  $\lambda$ =0,15418нм, режим: 35кВ; 10мА). Угловое разрешение съемки составляло ~0.01°. Использовали режим непрерывного сканирования. Углы дифракции определяли по максимуму интенсивности. В экспериментах ошибка определения углов отражений не превышала  $\Delta \theta$ =±0,02°.

В интервале углов  $10^{\circ} \le 20 \le 70^{\circ}$  были зафиксированы дифракционные отражения от образцов TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub> (Puc.1). В отличие от данных [1], дифрактограммы TlCrS<sub>2</sub> и TlCrSe<sub>2</sub> были нами проиндицированы (Таблица 1) в гексагональной сингонии, при этом параметры кристаллической решетки оказались равными: a=0,3538±0,0002нм, c=2,1962±0,0003нм, c/a≈6,207, z=3,  $\rho_x$ =6705кг/м<sup>3</sup> и a=0,3707 ± 0,0003нм, c=2,2688 ± 0,0007нм, c/a≈6,120, z=3,  $\rho_x$ =6186кг/м<sup>3</sup>, соответственно.



Дифрактограммы кристаллов TlCrS<sub>2</sub> и TlCrSe<sub>2</sub>.

Магнитные свойства соединений TlCrS<sub>2</sub> и TlCrSe<sub>2</sub> исследовали в интервале температур 77÷300К. Удельную намагниченность ( $\sigma_{sp}$ ) TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub> измеряли на маятниковом магнитометре Доменикалли, а парамагнитную восприимчивость ( $\chi$ ) - методом Фарадея на магнитоэлектрических весах. Погрешность измерений

О МАГНИТНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ TICrS<sub>2</sub>, TICrSe<sub>2</sub> намагниченности составляла ~1%, парамагнитной восприимчивости - 3%. Образцы для измерений имели цилиндрическую форму с размерами  $h \approx 3$ мм;  $d \approx 2,5$ мм. **Таблица 1.** 

TICrS <sub>2</sub>				N⁰	TlCrSe <sub>2</sub>			-
I/I <sub>0</sub>	d <sub>эксп.</sub> (н)	d <sub>расч.</sub> (нм)	hkl		I/I <sub>0</sub>	d <sub>эксп</sub> (нм)	d <sub>расч.</sub> (нм)	hkl
50	0,7314	0,7307	0003	1	50	0,7565	0,7563	0003
20	0,4388	0,4384	0005	2	10	0,4537	0,4538	0005
100	0,3662	0,3653	0006	3	80	0,3781	0,3782	0006
70	0,3065	0,3064	10 10	4	40	0,3242	0,3241	0007
10	0,3034	0,3035	10 14	5	15	0,2950	0,2950	10 13
40	0,2688	0,2675	10 15	6	10	0,2837	0,2836	0008
40	0,2513	0,2512	0009	7	20	0,2791	0,2790	10 14
30	0,2443	0,2436	00010	8	50	0,2629	0,2617	10 15
20	0,2201	0,2192	10 18	9	100	0,2522	0,2521	0009
10	0,2043	0,2043	10 19	10	20	0,1890	0,1891	00012
20	0,1913	0,1907	00012	11	50	0,1852	0,1851	00015
25	0,1440	0,1446	$20\overline{2}5$	12	20	0,1512	0,1513	$20\overline{2}5$

Рентгенографические данные для TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub>

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.2 приведена температурная зависимость удельной намагниченности соединений TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub> в магнитном поле  $8 \cdot 10^5$  A/м. Как видно, значения намагниченности как TlCrS<sub>2</sub>, так и TlCrSe<sub>2</sub>, в отличие от [1], небольшие и при ~100К для обоих соединений наблюдается ее резкий рост.

Отсутствие насыщения в полевой зависимости намагниченности при 77К (Рис.3) свидетельствует о близости температуры измерения к области магнитного превращения. Действительно, обработка экспериментальных результатов в области магнитного превращения по методу термодинамических коэффициентов [10] показала, что температура Кюри TlCrS<sub>2</sub> равна ~90K, а TlCrSe<sub>2</sub> ~105K.

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости соединений TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub> (Puc.4) характерна для ферромагнитных материалов. Парамагнитная температура Кюри, определенная экстраполяцией зависимости  $\chi^{-1}(T)$ на ось температур, равна ~115К для TlCrS<sub>2</sub> и ~120К для TlCrSe<sub>2</sub>. В отличие от [1], в нашем случае величина  $T^{P}_{C}$  обоих соединений заметно больше  $T_{C}$ . Этот факт соответствует модели Изинга-Гейзенберга в окрестности магнитного фазового перехода [2].

Из зависимости  $\chi^{-1}(T)$  рассчитан эффективный магнитный момент ( $\mu_{eff}$ ), который оказался равным 3,26 $\mu_B$  для TlCrS<sub>2</sub> и 3,05 $\mu_B$  для TlCrSe<sub>2</sub>. Теоретическое значение, рассчитанное с учетом чисто спинового значения магнитного момента иона хрома (Cr<sup>3+</sup>), равно 3,85 $\mu_B$ . Достаточно большое отклонение  $\mu_{eff}$  TlCrS<sub>2</sub> и TlCrSe<sub>2</sub> от теоретического значения указывает на наличие квазидвумерного

магнитного упорядочения в парамагнитной области слоистых ферромагнетиков TlCrS<sub>2</sub>, TlCrSe<sub>2</sub>. Низкоразмерность магнитной структуры этих ферромагнетиков отмечается и в работах [7, 8].



**Рис.2.** Температурные зависимости удельной намагниченности TlCrS<sub>2</sub> (1), TlCrSe<sub>2</sub> (2).

**Рис.3.** Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости TlCrS<sub>2</sub>(1), TlCrSe<sub>2</sub>(2). **Рис.4.** Зависимости удельной намагниченности TlCrS<sub>2</sub>(1), TlCrSe<sub>2</sub>(2) от магнитного поля.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования температурных зависимостей намагниченности и парамагнитной восприимчивости выявили, что природа магнитного фазового перехода в слоистых соединениях  $TlCrS_2$  и  $TlCrSe_2$  является квазидвумерноферромагнитной. Заметное отклонение экспериментального эффективного магнитного момента обоих соединений от теоретического значения также указывает на это.

- 1. M.Rosenberg, A.Knulle, H.Sabrowsky, C.Platte, Phys. Chem. Solids, 43 (1982) 87.
- 2. К.С.Александров, Н.В.Федосеева, И.П.Спевакова, Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах, Новосибирск, (1983) 48.
- 3. A.Kutoglu, Naturwissench, B, 61 (1974) 125.
- 4. K.Klepp, H.Boller, Monatsh. Chem. B 110 (1979) 1045.
- 5. M.Zabel, K.Range, *Naturforsch.* **B 34** (1979) 1.
- 6. Г.И.Маковецкий, Е.И. Касинский, Неорган. материалы, 20 (1984) 1752.
- 7. М.А.Алджанов, А.А.Абдуррагимов, С.Г.Султанова, М.Д.Наджафзаде, *ФТТ*, **49** (2007) 309.
- 8. M.Aljanov, M.Nadjafzade, Z.Seidov, M.Gasumov, Tr. J. of Physics, 20 (1996) 1071.
- 9. M.A.Aldzhanov, N.G.Guseinov, G.D.Sultanov, M.D.Nadzhafzade, *Phys.Stat.Sol.(b)*, **159** (1990) K107.
- 10. К.П.Белов, А.Н.Горяга, ФММ, **2** (1956) 441.

#### TICrS<sub>2</sub> VƏ TICrSe<sub>2</sub> LAYLI BİRLƏŞMƏLƏRİN MAQNİT FAZA KEÇİDİ HAQQINDA

#### R.Q.VƏLİYEV, R.Z.SADIXOV, E.M.KƏRİMOVA, Yu.Q.ƏSƏDOV, N.Z.HƏSƏNOV

Maqnit tədqiqatları aşkar etdi ki, TlCrS<sub>2</sub> və TlCrSe<sub>2</sub> laylı birləşmələrində maqnit faza keçidinin təbiyyəti maqnit xarakteristikalara T<sub>C</sub>≈90K, T<sup>p</sup><sub>C</sub>≈115K,  $\mu_{eff}$ =3,26 $\mu_B$  və T<sub>C</sub>≈105K, T<sup>p</sup><sub>C</sub>≈120K,  $\mu_{eff}$ =3,05 $\mu_B$  uyğun olaraq kvazi ikiölçülü ferromaqnitdir.

#### ABOUT A MAGNETIC PHASE TRANSITION IN THE LAYERED COMPOUNDS TICrS<sub>2</sub>, TICrSe<sub>2</sub>

#### R.G.VELIYEV, R.Z.SADYKHOV, E.M.KERIMOVA, Yu.G.ASADOV, N.Z.GASANOV

The magnetic researches have been revealed that in the layered compounds  $TlCrS_2$  and  $TlCrSe_2$  a nature of magnetic phase transition appears to be quasi-two-dimensional-ferromagnets with magnetic characteristics  $T_C \approx 90K$ ,  $T^p_C \approx 115K$ ,  $\mu_{eff} = 3,26\mu_B$  and  $T_C \approx 105K$ ,  $T^p_C \approx 120K$ ,  $\mu_{eff} = 3,05\mu_B$  respectively.

Редактор: Г.Султанов

# ПОДВИЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ В ГЕРМАНИЕПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛАХ Ge-Si<Cu,Ga,Sb>

# Л.А.ГУСЕЙНЛИ, З.М.ЗЕЙНАЛОВ<sup>\*</sup>, В.К.КЯЗИМОВА, Г.Х.АЖДАРОВ

Институт Физики НАН Азербайджана AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33 Гянджинский Государственный Университет<sup>\*</sup> Гянджа, пр. Шах Исмаила Хатаи, 187

На основе холловских и электрических измерений в интервале 77÷300К исследованы температурные зависимости омической подвижности электронов в сложнолегированных кристаллах Ge<Cu,Ga, Sb> и Ge<sub>1-x</sub> Si<sub>x</sub> <Cu,Ga, Sb> (0<x<0,13). Порядок концентрации примесей в образцах составлял  $10^{16}$ ÷ $10^{17}$ см<sup>-3</sup>. Показано, что экспериментальные результаты по подвижности электронов в германиеподобных кристаллах в исследованной области температур удовлетворительно согласуются с расчётными данными с учётом рассеяния на фононах, беспорядках сплава и ионизированных примесях. Установлено существенное влияние термической обработки кристаллов в интервале 900÷1150К на подвижность электронов в матрице, обусловленное изменением концентрации трѐхкратно заряженных атомов примеси меди.

Подвижность свободных носителей заряда в полупроводниках является фундаментальным параметром, харатеризующим материал. Исследования этого параметра в кристаллах кремний-германий проводились рядом авторов (см. например [1-4]). Основным результатом этих работ явилось установление закономерностей изменения подвижности электронов и дырок при рассеянии на фононах и беспорядках сплава. Исследования подвижности и спектра основных примесных состояний в сложнолегированных кристаллах Ge-Si<Cu,Al, Sb> и Ge-Si<Cu,In, Sb> с содержанием кремния до 15ат.% проводились в недавних работах [5-6]. Авторами показано, что термическая обработка образцов в интервале 900÷1150К приводит к существенному изменению электрических свойств кристаллов и способствует образованию дополнительных электроактивных комплексов, включающих атомы меди и мелкой акцепторной примеси.

Цель настоящей работы – определение влияния термической обработки в интервале 900÷1150К на подвижность электронов в германиеподобных кристаллах Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (0<x<0,13), комплексно легированных типичными мелкой акцепторной (Ga) и донорной (Sb) примесями, а также быстродиффундирующей примесью меди и в установлении возможности количественной интерпретации полученных результатов в свете существующих теорий и модельных представлений о поведении примесей в матрице полупроводника.

Кристаллы германия и твердые растворы его с кремнием выращивались [7]. Комплексное модернизированным методом Бриджмена легирование  $10^{16} \div 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ сурьмой с концентрацией порядка кристаллов галлием И производилось в процессе их выращивания. В зависимости от соотношения концентраций указанных примесей в матрице образцы обладали электронной  $(N_{Sb} > N_{Ga})$  или дырочной  $(N_{Sb} < N_{Ga})$  проводимостями. Здесь мы будем рассматривать только те кристаллы, которые после выращивания обладали электронной проводимостью. Легирование образцов Ge<Ga, Sb> и Ge-Si<Ga, Sb> медью производили диффузионным методом при температуре максимальной растворимости этой примеси в кристаллах (1150÷1175К). При каждой температуре образцы толщиной ≤2мм, выдерживали 3-4 часа. Это время полностью обеспечивает наступление полного равновесия в матрице и однородное распределение примеси меди по всему объему кристалла [5,6]. Аналогичным режимам выдержки и закалки подвергались образцы и после их термической

обработки в интервале 900÷1150К. Омическую подвижность электронов в кристаллах Ge<Cu,Ga, Sb> и Ge-Si<Cu,Ga, Sb> до и после их термообработки определяли измерением температурных зависимостей коэффициента Холла и электропроводности в интервале 77÷300К с использованием литературных данных по холл-фактору электронов в Ge и Ge-Si [4].

На Рис.1 и Рис.2 для примера точками представлены характерные температурные зависимости омической подвижности электронов для двух образцов – Ge и Ge-Si с 10ат.% содержанием кремния до и после легирования медью, а также последующих отжигов при различных T в интервале 920÷1075К. Концентрации примесей галлия и сурьмы в образцах составляют: N<sub>Ga</sub>=4,2·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>, N<sub>Sb</sub>=1,58·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> в Ge; N<sub>Ga</sub>=2,3·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>, N<sub>Sb</sub>=8,2·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> в Ge<sub>0.9</sub> Si<sub>0.1</sub>. Как видно из рисунков легирование образцов медью приводит к существенному спаду подвижности электронов во всей области температур. Дальнейшая термическая обработка образцов ведет к росту подвижности электронов и после обработки при 920К подвижности фактически совпадают с таковыми в образцах до их легирования медью.

Интерпретацию полученных экспериментальных результатов по влиянию примеси меди и термической обработки на подвижность электронов в кристаллах проводили с учетом следующих обстоятельств:

- галлий и сурьма в кристаллах являются соответственно мелкой акцепторной и донорной примесями и полностью ионизированы в интервале температур 77÷300К. Коэффициенты диффузии этих примесей пренебрежимо малы вплоть до температур плавления матрицы [8].

-медь в Ge и Ge-Si является акцепторным центром с тремя глубокими уровнями[4];

- термическая обработка кристаллов в интервале 920÷1150К приводит к распаду пересыщенного раствора меди в матрице[8];

- термическая обработка кристаллов Ge и Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub><Cu,Ga,Sb> при 1050÷1080К приводит к образованию в них дополнительных глубоких акцепторных центров (ГАЦ) включающих атом меди [9].

Количественный анализ экспериментальных данных, представленных на Рис.1 и Рис.2, производили в приближении аддитивности различных механизмов рассеяния. В рассматриваемой области температур в учет принимали рассеяние на фононах и ионах примесей для германия, а в Ge-Si также и наличие дополнительного рассеяния на беспорядках сплава [3].

Известно, что в германии, а также в германиеподобных кристаллах твердых растворов, подвижность электронов при рассеянии на фононах ( $\mu_j$ ), в рассматриваемой области температур, является степенной функцией температуры и описывается следующей формулой [3,10]

$$\mu_f = A_r \cdot T^{-1.66}. \tag{1}$$

Подвижность, ограниченная рассеянием электронов на беспорядках сплава, также определяется степенной зависимостью от температуры [3]

$$\mu_d = B_x \cdot T^{-0.5}.$$
 (2)

Коэффициенты  $A_x$  и  $B_x$  постоянны для каждого состава и составляют: для Ge –  $A_0$ =4.9·10<sup>7</sup> [10], для Ge<sub>0.9</sub>-Si<sub>0.1</sub> –  $A_x$ = 3.35·10<sup>7</sup> и  $B_x$ = 8.0·10<sup>4</sup> [4].

Подвижность, при рассеянии электронов на ионах примесей ( $\mu_I$ ), определяли с учèтом экранирования кулоновского поля иона примеси свободными электронами по формуле Брукса Херринга [10]

$$\mu_{i} = \frac{64\pi^{1/2}\varepsilon^{2}(2kT)^{3/2}}{(\sum N_{i}Z_{i}^{2})e^{3}m_{e}^{*1/2}} \left[ \ln \frac{24m_{e}^{*}k^{2}T^{2}\varepsilon}{e^{2}\hbar^{2}n} \right]^{-1},$$
(3)

где  $N_i$  –концентрация ионов соответствующей примеси в кристалле (меди, галлия или сурьмы),  $Z_i$  – кратность зарядового состояния конкретной примеси,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость матрицы,  $m_e^*$  - эффективная масса плотности состояния электрона.



Температурные зависимости подвижности электронов ( $\mu_{e}^{*}$ ) в Ge<Cu,Ga,Sb>. Кружки и крестики экспериментальные данные. Сплошные линии - расчетные результирующие подвижности ( $\mu_{e}$ ) :  $\mu_{e1}^{*}$  и  $\mu_{e2}^{*}$  до и после легирования медью при 1150К;  $\mu_{e3}$  и  $\mu_{e4}$  последующие отжиги при 1050 и 920К. Пунктирные линии - расчетные:  $\mu_{t}$  при рассеянии на колебаниях решетки;  $\mu_{i1} - \mu_{i4}$ при рассеянии на ионах примесей до и после соответствующих термообработок.

Расчèтные кривые  $\mu_{i1} - \mu_{i4}$  и  $\mu_{e1}^* - \mu_{e4}^*$  соответствуют следующим концентрациям примесей:

 $1 - N_{Ga} = 4.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}, N_{Sb} = 15.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}, \\ N_{Sb}^* = 11.6 \text{ cm}^{-3}; 2 - N_{Cu} = 3.71 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}, N_{Sb}^{**} = N_{Sb}^* - 3N_{Cu} = 0.47 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}; 3 - N_{Cu} = 1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}, \\ N_{Sb}^{**} = 7.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}; 4 - N_{Cu} = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}, \\ N_{Sb}^{**} = 11.15 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$ 



Температурные зависимости подвижности электронов (  $\mu_e$ ) в Ge<sub>0.90</sub>-Si<sub>0.10</sub><Cu,Ga,Sb>. Пунктирная линия  $\mu_d$ подвижность, ограниченная рассеянием электронов на -  $\mu_{aA}$ беспорядках сплава. Кривые  $\mu_{o1}$ соответствуют расчетным данным до, после легирования медью при 1175К и последующих отжигов при 1075 и 920К, соответственно. Остальные обозначения кривых аналогичны данным Рис.1.

Расчèтные кривые  $\mu_{e1}^{*} - \mu_{e4}^{*}$  соответствуют следующим концентрациям примесей:

1 - 
$$N_{Ga}=2.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$
,  $N_{Sb}=8.2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  
 $N_{Sb}^{*}=5.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; 2 -  $N_{Cu}=1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,

$$N_{Sb}^{**} = N_{Sb}^{*} - 3N_{Cu} = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}; 3 - N_{Cu} = 0.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3},$$
  

$$N_{Sb}^{**} = 4.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}; 4 - N_{Cu} = 0.056 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3},$$
  

$$N_{Sb}^{**} = 5.73 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

На Рис.1 и Рис.2 пунктирными линиями представлены температурные зависимости подвижности электронов в образцах при их рассеянии на фононах, беспорядках сплава (для Ge<sub>0.9</sub>-Si<sub>0.1</sub>) и на ионах примесей до и после легирования кристаллов медью и последующих термообработок. Кривые результирующих подвижностей электронов (  $\mu_e$ ) представлены на рисунках сплошными линиями. Как видно, для обоих образцов согласие между расчетными и экспериментальными данными достаточно хорошее как до, так и после соответствующих стадий их технологической обработки. Обращает на себя внимание практическое совпадение кривых до легирования медью с данными после термообработки образцов, подвергнутых термообработке при 900К. Такая близость кривых связана с выпадением основной части замещающих атомов меди в электрически пассивное состояние [5,6]. Аналогичные результаты были получены И лля всех германиеподобных кристаллов Ge-Si.

Резюмируя полученные данные по влиянию термообработки на электрические свойства Ge и Ge-Si, комплексно легированных галлием, сурьмой и быстродиффундирующей примесью меди, можно сделать следующее заключение:

- - термическая обработка кристаллов Ge<sub>1-x</sub> Si<sub>x</sub> <Cu, Ga, Sb> (0≤x≤0.13) в интервале 900÷1150К существенно влияет на электрические свойства образцов и даѐт возможность прецизионно управлять концентрацией и подвижностью свободных носителей заряда в матрице в широких пределах.
- подвижность электронов в комплексно легированных кристаллах Ge<sub>1-x</sub> Si<sub>x</sub> <Cu, In, Sb> в интервале 77÷300К до и после термообработки образцов в интервале температур 900÷1150К удовлетворительно описываются теорией в приближении аддитивности рассеяния свободных носителей заряда на фононах, беспорядках сплава и ионах примесей.
- 1. M.Glicksman, *Phys. Rev.*, **111** (1958) 125.
- 2. S.Ishida, EOtsuka, J. Phys. Soc. Jap., 24 (1968) 509.
- 3. G.Kh.Azhdarov, N.A.Agaev, R.A.Kyazimzade, Sol. State Commun., 84 (1992) 445.
- 4. Р.А.Кязимзаде, Дис. док. физ.-мат. наук. Баку, (1998) 272.
- 5. П.Г.Аждаров, З.М.Зохраббекова, З.М.Зейналов, *Fizika*, 13 (2007) 12.
- 6. Г.Х.Аждаров, В.К.Кязимова, З.М.Зейналов, С.О.Мамедова, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXIII №5 (2008) 161.
- 7. Г.Х.Аждаров, *Материалы* электронной техники, Изв. ВУЗов России, 11 (2004) 69.
- 8. В.М.Глазов, В.С.Земсков, Физико-химические основы легирования полупроводников, Москва, Наука, (1967) 371.
- 9. Л.А.Гусейнли, З.М.Зейналов, З.М.Зохраббекова, Г.Х.Аждаров, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXX №5 (2010) 101.
- 10. Р.Смит, «Полупроводники», Москва, ИЛ, (!962) 467.

## GERMANİUMA BƏNZƏR Ge-Si<Cu,Ga,Sb> KRİSTALLARINDA ELIEKTRONLARIN YÜRÜKLÜYÜ

# L.A.HÜSEYNLİ, Z.M.ZEYNALOV, V.K.KAZIMOVA, H.X.ƏJDƏROV

Holl və elektrik keçirmə ölçüləri əsasında mürəkkəb aşqarlanmış Ge-Si<Cu,Ga,Sb> və Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> <Cu,In,Sb> (0<x<0.13) kristallarında elektronların omik yürüklüyü 77÷300K intervalında tədqiq edilib. Nümunələrdə aşqarların konsentrasiyası  $10^{16}-10^{17}$ cm<sup>-3</sup> tərtibində olub. Göstərilib ki, germaniuma bənzər Ge-Si kristallarında eksperimental təyin edilmiş elektronların yürüklüyünün temperatur asılılıqları kristallarıda sərbəst yük daşıyıcıların fononlardan, ərinti nizamsızlıqlarından və aşqar ionlarından səpilməsi

#### Л.А.ГУСЕЙНЛИ, З.М.ЗЕЙНАЛОВ, В.К.КЯЗИМОВА, Г.Х.АЖДАРОВ

ilə qənaət bəxş nəzəri izah edilir. Müəyyən edilib ki, 900÷1100K temperatur intervalında kristalların termik emalı elektronların matrisada yürüklüyünə ciddi təsir edir. Göstərilib ki, bu təsir üçqat yüklü mis aşqarların konsentrasiyasının dəyişməsi ilə əlaqəlidir.

#### MOBILITY OF ELECTRONS IN GERMANIUM-SIMILAR Ge-Si<Cu,Ga,Sb> CRYSTALS

#### L.A.GUSEYNLI, Z.M.ZEYNALOV, V.K.KYAZIMOVA, G.Kh.AZHDAROV

Mobility of electrons in complexly doped Ge<Cu,Ga,Sb> and Ge<sub>1-x</sub> Si<sub>x</sub><Cu,Ga,Sb>  $(0 \le 0.13)$  crystals has been investigated in the temperature range 77÷300K. Concentration of the impurities in samples were in the order of  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. It has been shown that in investigated temperature range the experimental data of the temperature dependencies of electrons mobility in the crystals can be satisfactorily interpreted by taking into the account scattering of electrons on phonons, alloy disorders and charged impurity atoms.

Essential influence of the heat treatment in the range 900÷1150K on the electron mobility in the crystals has been determined. It has been shown that this influence due to changing of the concentration of triple charged Cu atoms with annealing temperature.

Редактор: Дж.Абдинов

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ ПУТЕМ ИОННОГО ОБМЕНА ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

# М.Б.МУРАДОВ, Г.М.ЭЙВАЗОВА, Р.ТУРАН<sup>\*</sup>

Бакинский государственный университет AZ-1148, г. Баку, ул. З.Халилова, 23 Ближневосточный Технический Университет<sup>\*</sup> 06531, г. Анкара, Турция

Путем ионного обмена из растворов электролитов получены наночастицы CuS, сформированные в полимерной матрице. Изучена трансформация наночастиц сульфида кадмия в наночастицы сульфида меди. Исследованы морфология, стехиометрический состав и оптические свойства этих структур в зависимости от времени выдержки образца CdS/полимер в растворе CuSO<sub>4</sub>.

Одним из интересных материалов для оптоэлектроники, солнечной энергетики (фотодетекторы и фотовольтаические приборы) является полупроводник сульфид меди. Этот материал интересен тем, что он может формироваться в различных стехиометрических формах [1]. Физические свойства этих материалов очень разнообразны и сильно зависят от стехиометрического состава. Следует отметить, что различные формы сульфида меди в зависимости от температурных и других условий могут трансформироваться друг в друга. Удельное сопротивление пленок сульфида меди меняется в очень широком диапазоне  $(8.10^{-3} \div 5, 2 \cdot 10^{3} \text{ ом} \cdot \text{см})$ . Как отмечается в работе [1], с увеличением содержания серы, удельное сопротивление образцов уменьшается и наблюдается переход от высокоомного полупроводника Cu<sub>2</sub>S к CuS с металлическими свойствами. Ширина запрещенной зоны этих материалов по литературным данным изменяется в диапазоне от 0,6eV [1] до 2,35eV [2] и зависит от кристаллической структуры. Существуют различные методы формирования структур на основе сульфида меди: осаждение из растворов электролитов [3,4], пиролиз [5,6], вакуумное испарение [7]. Среди них наиболее привлекательным является послойная хемосорбция ионов [8-11]. Использование этого метода позволяет контролировать размеры выращиваемых структур.

Одним из перспективных направлений современного наноматериаловедения является формирование наночастиц со сложным составом и заданной структурой. Это требует развития новых технологий формирования наноматериалов, что позволит целенаправленно изменять химический состав синтезированных структур. Одним из таких методов может стать комбинация различных методов формирования с ионным обменом из растворов электролитов [12,13]. Этот метод позволит получить структуры типа ядро-оболочка с диффузной границей, а также трансформации химического состава наноматериалов.

В данной работе была изучена возможность трансформации наночастиц сульфида кадмия в наночастицы сульфида меди путем ионного обмена из растворов электролитов.

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ

Методику получения образцов в объеме полимерной матрицы осуществляли в два этапа. На первом этапе в объеме желатиновой матрицы послойной хемосорбцией ионов были сформированы наночастицы сульфида кадмия [11]. В качестве источников катионов и анионов использовали водные растворы солей Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O. Концентрация растворов электролитов составляла 0,2М. Процесс роста начинали с погружения подложки в раствор электролита, содержащего ионы кадмия. Время сорбции составляло 30сек. После этого

# М.Б.МУРАДОВ, Г.М.ЭЙВАЗОВА, Р.ТУРАН

подложка трижды промывалась в дистиллированной воде. После удаления остатков раствора электролита, содержащего ионы кадмия, подложки погружали в раствор электролита, содержащий ионы серы. После сорбции анионов остатки электролита, содержащего ионы серы, удаляли с помощью тройной промывки в дистиллированной воде. Таким образом завершался один цикл роста наночастиц. Для увеличения размеров частиц циклически продолжали вышеуказанный процесс. С помощью данного процесса были приготовлены образцы с различными циклами роста. Второй этап состоял из трансформации наночастиц сульфида кадмия в сульфид меди путем ионного обмена. Для проведения процесса ионного обмена готовили водный раствор электролита CuSO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O, содержащий ионы меди. При погружении образца в раствор электролита происходит ионный обмен. Ионы меди вытесняют ион кадмия из образца. В результате обменного процесса ионы кадмия переходили в раствор электролита. В объеме полимерной матрицы наночастицы сульфида кадмия трансформируются в наночастицы сульфида меди.

Были изготовлены образцы CdS/желатин с 3 и 5 циклами роста. Полученные образцы с 5 циклами роста были погружены в водный раствор электролита CuSO<sub>4</sub> с концентрацией 0,001М. Время выдержки для трех образцов CdS/желатин в растворе составляло 0,4 ч, 2 ч и 29 часов, соответственно.

# ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Полученные образцы были исследованы с помощью Атомно-силового микроскопа (AFM) Veeco Instruments, UV-Vis спектроскопии Perkin Elmer (Lambda 40), энергодисперсионного анализатора (EDAX) FEI Quanta 400F.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология полученных образцов исследовались с помощью AFM. На Рис.1 показано AFM изображение поверхности образцов CdS/желатин с 3 и 5 циклами роста.



АСМ изображение для CdS/желатин 3 (а) и 5 (б) циклов роста

Как видно из Рис.1(а) для 3 циклов роста (начальный этап) средний размер частиц составляет 3nm. Видно, что на начальном этапе наноструктуры, в основном, формируются в области дефектной структуры полимера. Это, по-видимому, связано с преобладанием в этой области оборванных связей. Из-за этого увеличивается вероятность образования зародышей и формирования наноструктур в этой области. С увеличением количества циклов размеры частиц увеличиваются. При 5 циклах роста средний размер частиц составлял 14nm. Как видно из Рис.1(б), частицы по размерам неоднородны. Неоднородность частиц по размерам, в основном, обусловлена следующими факторами: а) образованием новых частиц в ходе роста; б) коалесценцией (слиянием) частиц. Следует отметить, что с увеличением количества циклов может образовываться неоднородность по размеру и распределению частиц по толщине пленки.

Стехиометрический состав полученных образцов был исследован с помощью энерго-дисперсионного анализатора. Результаты EDAX показаны на Рис.2 и в Таблице 1.



Результаты *EDAX* для образцов CdS/желатин (а) и CdS/желатин, выдержанного в растворе CuS0<sub>4</sub>(б) в течение 29 часов.

В образцах CdS/полимер с 5 циклами роста отношение элементов Cd:S составляет 44,58:55,42. После ионного обмена в водном растворе атомы кадмия в наночастицах заменяются атомами меди. При времени обмена 0,4 часа соотношение Cd:Cu:S составляет 29,14:26,58:47,27. Когда время обмена достигает ~29 часов наночастицы сульфида кадмия полностью трансформируются в наночастицы сульфида меди. В образцах не наблюдаются рефлексы от атомов кадмия. Следует отметить, что скорость процесса трансформации будет определяться концентрацией, температурой и другими факторами среды.

Tuomiqu I.							
	Время	Cu	S	Cd			
	обмена, (ч)	(At %)	(At %)	(At %)			
CdS	-	-	0.92	0.74			
Cd <sub>1-x</sub> SCu <sub>x</sub>	0.4	1.22	2.17	1.20			
Cd <sub>1-x</sub> SCu <sub>x</sub>	2	1.39	1.71	0.22			
Cd <sub>1-x</sub> SCu <sub>x</sub>	29	1.12	1.17	-			

Таблица 1

Были исследованы спектры пропускания образцов до и после ионного обмена. На Рис.3(а) показаны спектры пропускания образцов CdS/желатин и CdS/желатин, выдержанных в растворе CuSO<sub>4</sub> (с концентрацией 0,001M). На Рис.3(б) показана зависимость  $(\alpha \text{ hv})^2$  от энергии фотонов (hv) для этих образцов. Ширина запрещенной зоны образцов CdS/желатин, выдержанных в растворе CuSO<sub>4</sub> 1 час и 2 часа, составляет 2,5эB, 2,3эB и 1,95эB, соответственно. С увеличением времени ионного обмена край фундаментального поглощения смещается в длинноволновую область и спектр становится характерным для образцов CuS.

#### М.Б.МУРАДОВ, Г.М.ЭЙВАЗОВА, Р.ТУРАН



Рис.3

Спектры пропускания образцов CdS/желатин (1) и образцов CdS/желатин, выдержанных в CuSO<sub>4</sub> 1час (2) и 2 часа (3)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе предложена методика формирования наночастиц сульфида меди путем ионного обмена образцов CdS/полимер из растворов электролитов. Показано, что путем ионного обмена можно трансформировать частицы CdS в CuS. Край фундаментального поглощения образцов с увеличением количества циклов смещаются в длинноволновую область.

Авторы выражают свою признательность Седат Джанлы за помощь при выполнении экспериментов.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержки TWAS (RGA No. 09-075 RG/PHYS/ASG - UNESCO FR: 3240232126) и гранта Бакинского Госуниверситета «50+50».

- 1. Н.А.Власенко, Я.Ф.Кононец, Укр. Физический журнал, 16 (1971) 237.
- 2. A.A.Sagade, R.Sharma, Sensors and Actuators, B 133 (2008) 135.
- 3. H.M.Pathan, I.D. Desai, C.D.Lokhande, App. Surf. Sci., 202 (2002) 47.
- 4. A.A.Sagade, R. Sharma, Sensors and actuators, **B 133** (2008) 135.
- 5. S.Y.Wang, W.Wang, Z.-H.Lu, Mater. Sci. Eng., B 103 (2003) 184.
- 6. H.I.Nasku, V.Popesku Leonardo, *Electronic Jour., Practices and Technol.*, **4** (2004) 22.
- 7. S.Thongtem, Ch.Wichasilp, T.Thongtem, Mater. Lett., 63 28 (2009) 2409.
- 8. В.В.Клечковская. В.Н.Маслов, М.Б.Мурадов, С.А.Семилетов, Кристаллография, 34 (1989) 182.
- 9. V.F.Nicolau, Appl. of surface Sci., 22/23 (1985) 1061.
- 10. М.Б. Мурадов, Г.М.Эйвазова, Я.М.Елчиев, Прикладная физика, 5 (2010) 119.
- 11. M.B.Muradov, G.M.Eyvazova, A.N.Bagirov, J. Optoelec. and Adv. Mater, 9 (2007) 1411.
- 12. M.B.Muradov, G.M.Eyvazova, A.Q.Muradova, G.Y.Mamedova, *International Simposium:Nanoscience & Nanotecnology, Frascati (Italy)*, October 15-16 (2007).
- 13. М.Б.Мурадов, Г.М.Эйвазова, А.Г.Яшар, Fizika, 13 4 (2007) 52.

#### ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ ПУТЕМ ИОННОГО ОБМЕНА ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cus Nanozərrəciklərinin ion mübadiləsi yolu ilə electrolit Məhlullardan formalaşması

#### M.B.MURADOV, Q.M.EYVAZOVA, R.TURAN

İon mübadiləsi yolu ilə electrolit məhlullardan polimer matrisdə formalaşmış CuS nanozərrəcikləri alınmışdır. Kadmium sulfid nanozərrəciklərinin mis sulfid nanozərrəciklərinə transformasiyası tədqiq edilmişdir. CdS/polimer nümunələrinin morfologiyası, bu nümunələrin CuS0<sub>4</sub> məhlulunda saxlanma müddətindən asılı olaraq onların stexiometrik tərkibinin və optik xassələrinin dəyişməsi öyrənilmişdir.

#### FORMATION OF COPPER SULFIDE NANOPARTICLES BY THE ION EXCHANGE OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

#### M.B.MURADOV, G.M.EYVAZOVA, R.TURAN

The nanoparticles of CuS had been prepared by ion exchange of electrolyte solutions, formed in the polymer matrix. The transformation of cadmium sulfide nanoparticles into the copper sulfide nanoparticles has been studied. The morphology, stoichiometric composition and optical properties of these structures have been studied, depending on time of exposure of the CdS /polymer in solution CuS0<sub>4</sub>.

Редактор: А.Гарибов

# ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ

### Р.З.МЕХТИЕВА

#### Институт Физики НАН Азербайджана AZ-1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по изоморфным замещениям в сложных оксидах со структурой типа перовскита, пирохлора, псевдоильменита и др. В остальных структурных типах сегнетоэлектрические твердые растворы исследованы недостаточно. Среди них особое место, как по количеству сегнетоэлектрических фаз, так по уникальности физических свойств занимают соединения и твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). Данная статья является обзором соединений со структурой ТВБ. Проводится анализ литературных и экспериментальных данных.

Основу большинства современных сегнетоэлектрических материалов новой техники составляют системы кислородно-октаэдрического типа: твердые растворы на основе титаната бария, титаната-цирконата свинца, ниобатов щелочных металлов, метаниобата свинца. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по изоморфным замещениям в сложных оксидах со структурой типа перовскита, пирохлора, псевдоильменита и др. В остальных структурных типах сегнетоэлектрические твердые растворы исследованы недостаточно. Среди них особое место как по количеству сегнетоэлектрических фаз, так по уникальности физических свойств занимают соединения и твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) [1,2,6,7].

Целью данного исследования является установление закономерностей изменения точки Кюри  $T_c$  от вариации кристаллохимических характеристик соединений со структурой ТВБ и разработка на этой основе критериев поиска среди них сегнетоэлектриков (СЭ) с высокой  $T_c$  (высокотемпературных (ВТ) СЭ).

Для выявления тенденций изменения  $T_c$  и нахождения путей поиска ВТСЭ со структурой ТВБ использованы зависимости температуры фазового перехода  $T_{\phi n}$  сегнетоэлектриков и несегнетоэлектриков от характеристик, определяющих условия существования и характер химической связи в этих соединениях, принадлежащих наиболее полным морфотропным рядам с общей химической формулой  $(A'A'')_6(B'Nb)_{10}O_{30}$  где A' и A''.-Na(N);K;Rb(R);Ln;Ba(B); Sr(S);Pb(P); B' – Ni; Ti(T); Zr(Z); Fe(F);In(I0); Mg(M)\*.Анализ соединений проведен на основе литературных и оригинальных данных [4,7].

Структурный тип тетрагональной вольфрамовой бронзы получил свое название от фазы переменного состава  $K_xWO_3$ , структура которой впервые описана Магнели [6]. Название «вольфрамовая бронза» связано с желтым цветом и металлическим блеском соединений  $K_xWO_3$ , и  $Na_xWO_3$ . В дальнейшем термин «вольфрамовые бронзы» был распространен и на другие фазы состава  $A_xWO_3$ , где A- чаще всего щелочной металл, а х – переменная меньше 1: их особенностью является изменение кристаллической структуры при изменении содержания атома A. Так при исследовании в работах [6-8] было установлено, что:

- при х≈1 существует структура типа перовскита (рис1.1);
- при 0,4≤х≤0,6 существует структура типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) (Рис.1, Рис.2а);
- при 0,18≤х≤0,32 образуется структура типа гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ) (Рис.1, Рис.3);
- при х≈0 существует структура типа *O*<sub>3</sub>, представляющая собой каркас структуры перовскита с удаленными атомами *A*.

При рентгеноструктурных исследованиях монокристаллов состава  $K_{0,57}WO_3$  были установлены пространственная группа симметрии  $D_{4h}^5 - P4/mbm$  с 10 формульными единицами на элементарную ячейку позиции тяжелых атомов W и K; положение атомов кислорода O было найдено из кристаллохимических соображений. Определены параметры элементарной ячейки a=12,317Å, c=3,841Å с идеальным формульным составом  $K_6W_{10}O_{30}$ , причем атомы находятся в следующих позициях:

 $2W_1$  B 2(c): 0, 1/2, 1/2;

8 *W*<sub>2</sub> в 8(*j*): х, у, 1/2 (х=0,078, у=0,209);

 $2K_1$  в2(*a*): 0, 0, 0; (4 – угольные позиции);

 $4K_2$  в4(g): x, 1+1/2x,0 (ч + 0,175); (5 –угольные позиции);

 $2O_1$  B2(*d*):0, 1/2, 0;

8*O*<sub>2</sub> в8(*i*):х, у, z (х=0,075, у=0,215);

 $4O_3 \text{ B} 4(h): x, (1/2) + x, \frac{1}{2} (x=0,30);$ 

8*O*<sub>4</sub> в 8(*j*): х, у, 1\2 (х=0, у=0,345); 8*O*<sub>5</sub> в 8(*j*): х, у, 1\2 (х=0,15 у=0,07).

Правильность предложенного Магнели мотива структуры ТВБ в дальнейшем была подтверждена рядом работ [9,11]. Структура (Рис.1.Рис.2*a*) представляет собой трехмерный кислородно-октаэдрический каркас, прямые цепочки кислородных октаэдров которого вытянуты вдоль оси *z*. В плоскости, перпендикулярной этому направлению октаэдры соединяются в четырех-, пяти- и



треугольные кольца, образуя каналы (Рис.1, Рис.2б), идущие вдоль оси z. Эти каналы состоят из межоктаэдрических пустот, которые могут быть заняты большими ПО размеру катионами A' (K.H.=15), A'' (K.H.=12), A''' (K.H.=9). Октаэдры заселены многозарядными малыми катионами В учетом кристаллогра-фического (к.ч.=6). С различия ионов B (B' - в положении 8(j) и B" в положении 2(с)) состав элементарной ячейки ТВБ при заполнении всех позиций можно записать:  $A'_{4} A''_{7} A'''_{4} B'_{8} B''_{7} O_{30}$  (Рис.1, Рис.2в).

#### **Рис.1.** Структура перовскита.

Ячейка, состоящая из 10 октаэдров с параметрами  $a_0 \approx b_0 \approx 12,5 \text{ A}$  и  $c_0 \approx 4,0 \text{ A}$  является наименьшей из возможных в фазах со структурой типа ТВБ и называется «приведенной ячейкой типа ТВБ».

Первые теоретические оценки геометрических условий образования оксидов со структурой ТВБ, были проведены Исмаилзаде И.Г.[12,13] и свелись к оценке способных размеров катионов. занимать пустоты В неискаженной плотноупакованной ячейке ТВБ: в пятиугольных пустотах могут размещаться катионы радиусом до 1,7 Å, в четырехугольных – до 1,35Å, в треугольных до 0,85Å. Экспериментальному подтверждению этих выводов, нахождению нижней границы размеров катионов, входящих в межоктаэдрические пустоты, также размеров ионов в октаэдрах, посвящены работы целого ряда авторов [9,10,14,15] : Икэды И., Крыштопа В.Г., Мехтиевой Р.З., Бондаренко З.В. и др. Икэда [9,10] располагал незначительным экспериментальным материалом, поэтому ему не удалось сформулировать геометрические условия существования ОСТВБ.

#### Р.З.МЕХТИЕВА





Рис.2. Структура тетрагональной вольфрамовой бронзы в проекциях вдоль [001]: а) в полиэдрах; б) анионное окружение туннелей; в) при заполнении всех межоктаэдрических каналов.



Кристаллохимические условия существования структуры ТВБ, сформулированные впервые в работе Крыштопа В.Г. и соавторов [14] включали условия баланса и совместимости валентностей, гетеровалентности и геометрические условия:

- 1. Условие электронейтральности требует баланса валентностей. Это условие обобщается на ОСТВБ как без вакансий, так и с вакансиями в катионных и кислородной подрешетках.
- 2. Условие совместимости валентностей, требует чтобы необходимые степени окисления валентностей сохранились в процессе синтеза сложного оксида.
- 3. Согласно условию гетеровалентности катионов химическое соединение состава со структурой ТВБ может образоваться лишь в том случае, если не существуют более простые по составу ОСТВБ, имеющие на местах A' и A", В катионы A<sup>m</sup>, A<sup>n</sup>, B<sup>l</sup>. если такие более простые ОСТВБ можно выделить, то в зависимости от того, обладают или нет они взаимной растворимостью, получают либо твердый раствор, либо смесь.
- 4. Геометрические условия были сформулированы на основе анализа большого экспериментального материала [14], полученного авторами в соответствии с разработанной систематикой [15], при четком выделении из семейства сложных оксидов со структурой ТВБ индивидуальных соединений. Было показано, что для атомов *A*, заполняющих позиции в 4- и 5-угольных каналах, геометрические условия зависят электронной конфигурации:

1,16  $A \leq \overline{R}_{A'} \leq 1,64 A$  (в случае *s*-элементов),

1,11 $A \leq \overline{R}_{A'} \leq 1,60 A$  (для пар *s*-*ds* или *s*-*p* элементов),

$$0,64 \ A \le \overline{R}_B \le 0,71 \ A$$
,

где  $\overline{R}_A$  и  $\overline{R}_B$  - средние ионные радиусы A и B катионов по Белову-Бокия [16] с поправками для атомов A на координационные числа 12 и 15 соответственно на 12%и 20%. Эти условия являются необходимыми, но недостаточными, так как не учитывают особенностей структуры ТВБ, в частности, различие позиций A' и A''.

В работе Бондаренко З.В. и др. [17] были уточнены геометрические условия существования ТВБ с использованием дополнительного экспериментального материала и ионных радиусов по Шеннону [18]:

$$1,50 A \leq \overline{R}_{A'} \leq 1,83 A,$$

$$1,13 \mathring{A} \leq \overline{R}_{A''} \leq 1,64 \mathring{A},$$

$$0.62 \mathring{A} \leq \overline{R}_{P} \leq 0.67 \mathring{A}.$$

Данные условия удовлетворительно объясняются геометрической моделью структуры ТВБ [19,20], учитывающей предельные деформации катион-анионных связей и специфику структуры: искажение кислородных октаэдров и неравноценность химических связей в них, изгиб цепей кислородно-октаэдрического каркаса.

Критерий средней валентности введен впервые для оксидов со структурой ТВБ [21]. В работе [22] на основе экспериментальных данных было показано, что замещение *Nb* и *Ta* на малозарядные ионы может производиться только до тех пор пока средняя валентность ионов не достигнет значения 4,4. Синтезировать соединения с меньшей средней валентностью, даже если подбор ионов, заполняющих элементарную ячейку удовлетворял остальным кристаллохимическим условиям существования этой структуры, не удается.

При рассмотрении твердых растворов со структурой ТВБ с замещением *Nb* и *Ta* на *W* оказалось, что при любых соотношениях атомов *A* с валентностями 1,2,3 в ячейку ТВБ можно ввести не более 3-х атомов *W*, при этом средняя валентность  $\overline{n}_B \leq 5,3$  [33]. На основе этого сформулировано дополнительное условие для всех *Nb-, Ta-, W-* содержащих оксидов: ТВБ образуется, если 4,4  $\leq \overline{n}_B \leq 5,3$ .

В структурах кислородно-октаэдрического типа без учета поляризуемости общего кислорода октаэдры будут стремиться выстроиться так, чтобы угол между связями *B-O-B* был равен  $180^{\circ}$ , как это имеет место в случае кубической структуры оксидов типа перовскита (ОСП). В ТВБ имеется изгиб связи *B-O-B* вследствие поляризуемости соединительного кислорода. Из условия минимума полной энергии взаимодействия октаэдров, включающей энергию дипольного момента общего иона кислорода следует, что изгиб цепочек возможен, если валентность  $\overline{n}_B \ge 4,4$ . Эта величина определяет наличие нижней границы существования ТВБ по средней валентности катионов *B*.

Геометрические условия и условие минимума средней валентности эффективны при первичном анализе области существования оксидов со структурой ТВБ. Они определяют границы, за которыми структура точно не образуется. Внутри установленных границ образование данной структуры, возможно, однако, реализация этой возможности зависит от ее энергетической выгодности по сравнению с другими структурными типами.

#### Р.З.МЕХТИЕВА

В [20] показано, что энергетическую выгодность можно оценить с помощью осевого отношения  $(a/c)^2$ , полученного из сравнения коэффициентов плотности упаковки оксидов со структурой ТВБ с общей формулой  $A_6B_{10}O_{30}$  и гипотетических вакантных перовскитов с общей формулой  $A_{0,6}BO_3$ .

Однако, следует отметить, что значения коэффициентов плотной упаковки для оксидов, имеющих структуру ТВБ, определены экспериментально, а для гипотетических вакантных перовскитов с общей формулой  $A_{0,6}BO_3$  они найдены методом теоретического расчета. Структура ТВБ образуется, если  $9,4 \le (a/c)^2 \le 10,5$ .

Полученные кристаллохимические условия для средней валентности и квадрата осевого отношения для оксидов со структурой ТВБ получили подтверждение в [22] и моя работа) синтезом большого количества тройных и четверных оксидов в следующих морфотропных рядах:  $(A''A''')_6(B^{\vee}B'^{\vee})_{10}O_{30}, (A'''A''')_6(B^{\vee}B''')_{10}O_{30}, где A'' - Ba, Sr, Pb; A''' - La, J, Bi; B^{\vee} - Na, Ta; B'^{\vee} - Ti, Zr, Sn, Hf; B''' - Mn, Sc, Fe, Ze.$ 

Наряду с оксидами указанного типа в семействе ТВБ возможны соединения и твердые растворы с полностью занятыми катионными позициями в элементарной ячейке, имеющие общую формулу:  $(A'_{\alpha_1}A''_{\alpha_2}A'''_{\alpha_3})_{10}(B'_{\beta_1}B''_{\beta_2})_{10}O_{30}$ . В литературе описаны следующие соединения с атомом в треугольных позициях:  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  [24],  $K_4Na_2Li_4Nb_{10}O_{30}$ ,  $K_4Sr_2Li_4Nb_8Ti_2O_{30}$ ,  $K_4La_2Li_4Nb_6Ti_4O_{30}$  [13].

В работе [25] сделана попытка построения систематики соединений с заполненной структурой ТВБ и поиска на ее основе новых фаз. Однако, получить соединения с другими, кроме *Li*, атомами, целиком заполняющих позиции в треугольных каналах, не удалось.

Для оценки величины радиуса ионов, способных занимать в структуре ТВБ позиции *B*, проведен анализ взаиморасположения этого иона и ионов кислорода, образующих его ближайшее окружение. Известные кристаллохимические условия существования структуры ТВБ и оценка позиции *B* позволило определить те ионы, которые могут занимать позиции *B*:

 $Li', Cu', Mg'', Cu'', Jn'', Mn'', Fe'', Co'', Ni'', Mn''', Fe''', Co''', Al''', Fe'^{\vee}, Co'^{\vee}, Ni'^{\vee}, Ti'^{\vee}, Ni^{\vee}, Nb^{\vee}, Ta^{\vee}, W^{\vee \perp}.$ 

Впервые синтезированы и определены параметры для  $K_5BaCu_3Nb_{10}O_{30}$ ,  $Ba_6Li_4Ta_4Sn_6O_{30}$ ,  $Ba_6Li_4Nb_4Sn_6O_{30}$  [25].

В результате проведенного анализа литературных экспериментальных данных по соединениям со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы можно сделать следующие выводы:

- Критерий возникновения сегнетоэлектрического состояния для ТВБ не сформулирован, кроме того, что показано существование соответствия между возможностью возникновения сегнетоэлектрического состояния в оксидах со структурой перовскита и способностью этих же ионов образовывать структуру ТВБ;
- 2. Возникновение полярного состояния в перовскитах связывается с образованием неравноценных направленных катион-анионных связей;
- 3. В случае ТВБ существование таких же связей необходимо для устойчивости кислородно-октаэдрического каркаса с изогнутыми цепочками октаэдров [21].

	ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОИ ТЕТРАГОНАЛЬНОИ ВОЛЬФРАМОВОИ БРОНЗЫ						
1.	Е.І.Фесенко, Семеиство перовскита и сегнетоэлектричество, М.: Атомиздат, (1972) 248.						
2.	Е.Г.Фесенко, А.Я.Данцигер, О.Н.Разумовская, <i>Новые пьезокерамические</i> материалы. Ростов-на-Лону: Изд-во Рост. ун-та (1983) 157						
3.	Ю.С.Кузьминов, Сегнетоэлектрические кристаллы для управления						
4.	лазерным излучением, М.: Наука, (1982) 400. Ю.Н.Веневцев, Е.Д.Политова, С.А.Иванов, Сегнето- и						
5	антисегнетоэлектрики семейства титаната бария, М.: Химия (1985) 256.						
5.	Наукова Думка, (1971) 234.						
6.	A. Magneli, Arkiv. Kemi., 1 (24) (1949) 213.						
7.	P. Kierkequard, A.Magneli, Acta Chem. Scand., 15 (1961) 427.						
8.	N.G.Stephenson, Acta Crystallogr., 18 (1965) 496.						
9.	T.Ikeda, K.Uno, K.Oyamada, A.Sagara, Jap. J. Appl. Phys., 17 (1978) 341.						
10.	P.B.Jamieson, S.C.Abrahams, J.L.Bernstein, J. Chem. Phys., 48 (1968) 5048.						
11.	Чан-Ван-Тьяу, Н.Н.Крайник, В.А.Исупов, И.Г.Исмаилзаде, <i>Кристаллография</i> , <b>17</b> (1972) 134.						
12.	Чан-Ван-Тьяу, Н.Н.Крайник, И. Е.Мыльникова, И.Г.Исмаилзаде, Изв. АН СССР. Сер. физич., <b>35</b> (1971) 1825.						
13.	В.Г.Крыштоп, Р.У.Девликанова, В.С.Филипьев, Е.Г.Фесенко, Изв. АН СССР Сер Неорг матер 19 (1983) 945						
14.	Е.Г.Фесенко, В.Г.Крыштоп, Р.У.Девликанова, Изв. АН СССР. Сер. Неорг.						
1.7	<i>mamep.</i> , $17(1981)1450$ .						
15.	1. Б. БОКИИ, <i>Кристаллохимия</i> , <i>М.: Изо-во МІ У</i> , (1960) 357.						
10.	Р.З.Мехтиева, В.І.Крыштоп, Е.Н.Сидоренко, Р.У.Девликанова, Изв. АН СССР. Сер. физич., <b>54</b> (1990) 1167.						
17.	R.D.Shannon, Acta Cryst., A32 (1976) 751.						
18.	З.В.Бондаренко, Р.У.Девликанова, В.С.Филипьев, <i>Тез. Докл. Ш Всесоюз.</i> совещ. по кристаллохимии неорганических и координационных соединений, Новосибирск, (1983) 95.						
19.	22.В.С.Филипьев, З.В.Бондаренко, Р.У.Девликанова, Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер., <b>25</b> (1989) 423.						
20.	З.В.Бондаренко, Р.У.Девликанова, В.А.Очиров, <i>Тез. Докл. ХП Всес. конф. по</i> <i>физика сазиаторлектриков. Ростов-ид-Лону: Изд Ростов и/Л.</i> <b>2</b> (1989) 16						
21	GI Van Litert H II evinstein LI Rubin Mat Res Rull 3 (1968) 47						
21.	В. Г. Van Otert, П. 5. Levinstein, 5.5. Rubin, Mai. Res. $Dati., 5$ (1900) 47. В Г. Крыштоп Р. V. Левликанова О. А. Бунина В. С. Филипьев Иза $AH$						
22.	CCCP Cen Heonz mamen 24 (1988) 1513						
23	РЗ Мехтиева РУ Левликанова ГИ Степовой <i>Неорг. матер.</i> 27 (1991)						
23.	1483.						
TETRAQONAL VOLFRAM BÜRÜNC STRUKTURLU OKSİDLƏR							
R.Z.MEHDİYEVA							
Bu günə kimi perovskit, piroxlor ,psevdoilmenit və s. strukturuna malik olan mürəkkəb tipli oksidlərdə izomorf əvəzetmələr üzrə böyük eksperimental material toplanmışdır. Digər struktur tiplərində seqnetoelektrik bərk məhlullar kifayət qədər öyrənilməmişdir. Onların içərisində seqnetoelektrik fazalarının miqdarına və fiziki xassələrinin unikallığına görə tetraqonal volfram bürünç strukturlu(TVB) birləşmələr və onların bərk məhlulları xüsusi yer tuturlar. Bu məqalə TVB strukturuna malik birləşmələrə aid icmal							

şərhinə və təhlilinə həsr olunmuşdur.

#### OXIDES WITH STRUCTURE OF TETRAGONAL TUNGSTEN BRONZE

#### **R.Z.MEHDIEVA**

Now the big experimental material of isomorphic replacements in the difficult oxides with the structure type of perovxite, pyrochlor, pseudo-ilmenite, has been saved up. In the other structural types of the ferroelectric solid solutions have been investigated insufficiently. Among them a special place, as by quantity ferroelectric phases so in uniqueness of physical properties occupy connections and solid solutions with the structure of tetragonal tungsten bronze (TTB). The article is the review of connections with the structure TTB. The results of analysis of literary and of experimental data have been presented.

Редактор: С.Мехтиева

# FREQUENCY, VOLTAGE AND TEMPERATURE EFFECTS ON THE INDUCTIVE PROPERTIES OF AI-TiW-PtSi/n-Si SCHOTTKY DIODES

#### I.M.AFANDIYEVA

# Baku State University, Institute for Physics Problems, AZ 1148, Baku, Z.Khalilov str., 23

The novel sandwich structures Al-TiW-PtSi/n-Si with the amorphous diffusion barrier, fabricated by magnetron sputtering method, have been investigated over a wide temperature and frequency range. The diode matrix includes 14 diodes in which the areas changed from  $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2$  to  $14 \times 10^{-6} \text{cm}^2$ . On the basis of the analysis of capacitance-voltage (C-V) and parallel conductance-voltage ( $G/\omega-V$ ) characteristics of Al-TiW-PtSi/n-Si Schottky diodes, the results have been revealed that at the certain values of a voltage, temperatures and frequencies the diode plays a role of the inductance due to contribution of surface states. The inductive properties of Al-TiW-PtSi/n-Si Schottky diodes depend on temperature, frequency and amplitude of oscillation signal and area of the contact.

#### **INTRODUCTION**

The development of electronics requires the construction of novel multifunction devices [1]. In this respect, the method of the localization of a magnetic field in the semiconductor is one of unresolved problems of the microelectronics and the indirect methods of the creation of the analogues of inductive elements have got a special value. It is known that the inductive effect in semiconductor devices is caused by inertial properties of charges appeared as negative differential resistance and negative capacity [2-14]. Mc Person offered a qualitative description of negative capacity effect [14]. However, he did not consider the effects of impurity and defects on irradiated diodes. The revealing of the mechanism for the occurrence of inductive type impedance in diode structures is an actual problem. The understanding of the problem will help to develop a method for making the analogues of the inductance in one technological mode.

Devices based on the metal-semiconductor contact (MSC) can play a role of the inductance under certain conditions [1,15]. In these structures, recharging of surface states caused the presence of inductive properties. It is known that the energetic position of contact states defines their recharging time [1,15,16]. Results of theoretical and experimental researches on metal-semiconductor contacts with Schottky barrier have shown that it is possible to make inductance by creating the certain structure of surface states. Depending of the applied electric field, the adjustment of such required inductance is possible [1,3,15].

On the other hand, the performance of semiconductor devices is significantly affected by the metal-semiconductor interface [1,15]. It is known that crystal structure of Si (111) contains deformed hexagonal emptiness areas of which are about  $14.6 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$  [17], and able to render appreciable influence on process of silicide film's formation and character of carriers transfer through a contact. Besides, it is necessary to note that the surface of silicon (111) characterized by the greatest number of communications on square centimeter [15,16,18]. The formation of transitive metals silicides on the surface of Si (111) results in the displacement of the metal-semiconductor interface deep into the semiconductor and change its electronic structure [16,18-24]. In this respect, platinum silicide (PtSi) films are commonly used in the fabrication of Schottky barriers and ohmic contacts in silicon devices. Because of the importance of metal silicides in integrated circuit technology, PtSi films on Si have received a lot of attention in the past [19,24-28]. The formation process of silicide compounds between metal and semiconductor is of interest for basic understanding of the properties of metal-semiconductor interfaces. [18-

I.M.AFANDIYEVA

22, 24-29]. These devices have been gaining importance due to their wide variety optoelectronic and high-frequency applications [15,16, 24-32].

In the present paper novel Al-TiW-PtSi/n-Si Schottky diodes have been investigated. It is known to form the metal electrodes (rectifier and ohmic contacts) on PtSi/n-Si structure Al film has been formed, traditionally. But Al has high diffusion ability and it can lead to degrade contact's quality. Therefore in this work, to prevent the disadvantage of Al diffusion to n-Si, the TiW alloy played the role of the diffusion barrier between PtSi and Al was deposited on PtSi/n-Si wafer [19-23]. In choice of crystal structure, Si (111) has been chosen.

All these reasons can form the basis for our investigation. The purpose of the submitted work is to research and analysis of inductive properties of Al-TiW-PtSi/-nSi diodes.

# EXPERIMENTAL DETAILS

The Schottky diodes Al-TiW-PtSi/n-Si were fabricated by magnetron sputtering method on n-type Si (111) wafers ( $\rho_{Si}$ =0.7  $\Omega cm$ , the thickness d = 3.5  $\mu m$ ) [19-23]. Before the fabrication of metal film, the silicon (n-Si) wafer was first cleaned in a mix of a peroxide- ammoniac solution in 10 minute using two stages of chemical process and subsequently quenched in de-ionized water of resistivity of 18  $M\Omega cm$  for a prolonged time [19-23]. For the fabrication of Al-TiW-PtSi/n-Si Schottky diodes the method of planar technology, which is usually used for fabrication diodes with the small area, has been used [15,19-23].

Dielectric mask (SiO<sub>2</sub>) has been obtained by a method of thermal oxidation at temperature 1320K in O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+HCl (pairs). The thickness of SiO<sub>2</sub> film is about 0,34- $0.36 \ \mu$  m. Diodes structures have been fabricated by a method of a standard photolithography. By the method photolithography, the windows for diodes were opened in SiO<sub>2</sub>. The areas of windows are the same as diodes. The quality of windows was checked by a method of sedimentation of moisture. Silicon plates were annealed in the vacuum of 6x10<sup>-5</sup> Torr at the temperature 573K during 300 sec in the chamber of system before drawing of a platinium. Before the deposition, the vacuum was about  $10^{-5}$  Torr. On processing, Argon gas (Ar) was used for a creation of plasma. The deposition chamber was pumped down to the ultimate vacuum and repeatedly charged with argon and pumped down in order to minimize the residual gas components. In the formation of Al-TiW-PtSi/n-Si diodes, first, the silicon substrates (wafers) were annealed in the vacuum chamber of system at the vacuum about 10<sup>-5</sup>Torr at the temperature 573K during 300 s. Secondly, platinum was deposited on Si wafer (on windows of the diode) by using magnetron sputtering method at the vacuum 10<sup>-4</sup>Torr in the atmosphere of Argon plasma during 250 s at the temperature 523K until the thickness of Pt film was about 0.6 µm in the chamber of system "Oratoria -5". Besides, for the fabrication of PtSi, the wafers (Pt/n-Si) were annealed at  $6 \times 10^{-5}$  Torr at the temperature 773K during 10 minutes. Then, the wafers were annealed outside of the chamber in a special ampoule with the furnace at the temperature 783K for 30 minutes in atmosphere of the gases N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> for the obtaining of a homogeneous PtSi film. Further, the obtained structure (PtSi/n-Si) was washed out in imperial vodka for the removal of not reacted platinum. Ohmic contact having low resistivity was made by using Al. Traditionally used aluminium has high diffusion ability. In this case, the technological process leads to the formation of Al/n-Si contact and worsens the quality of the contact, in result. To prevent the change of Schottky characteristics due to result of reaction of Al with the Si, the TiW amorphous alloy playing the role of the diffused barrier is located between PtSi and Al.

For the fabrication of amorphous metal film of  $Ti_{10}W_{90}$  alloy on the PtSi/n-Si substrate the magnetron sputtering method has been used. For the obtaining of

# FREQUENCY, VOLTAGE AND TEMPERATURE EFFECTS ON THE INDUCTIVE PROPERTIES OF Al-TiW-PtSi/n-Si SCHOTTKY DIODES

amorphous alloy the special mode has been developed. Previously, Ti and W dispersion factor has been taken into account and the compound target (Ti (10-20)%, W (80-90)%) has been made. The process was carried out on the system "Oratoria-5". For the deposition of each layer the vacuum was about 10<sup>-5</sup> Torr, Argon gas (Ar) was used for a creation of plasma [19-23] and the deposition chamber was pumped down to the ultimate vacuum and repeatedly charged with argon and pumped down in order to minimize the residual gas components. In this case the vacuum was 10<sup>-3</sup>Torr.

The temperature for preliminary heating of the substrates plates (PtSi/n-Si) was 523K, and the heating time was 2-3 minutes. In formation of TiW film, previously, a target was trained within 250 seconds the same modes. Positive ions of Ar plasma for the bombardment of a target have been used. The fabrication process takes 320 seconds; the voltage applied to the target was 350V and current of the anode was 3A. The thickness of fabricated TiW film is about 0.2 µm. After preparing of metal film in the working chamber the plates (TiW-PtSi/n-Si) were annealed for 10 minutes at temperature 773K for achievement of more homogeneous contents of the alloy Ti<sub>10</sub>W<sub>90</sub> and for the fabrication of homogeneous metal - semiconductor interface. Supervising parameters of the obtained films are surface resistance ( $\rho$ ) and thickness ( $d_{t}$ ). The surface resistance has been measured by four probes method on the installation "IUS-1": ( $\rho_s = 1.5 - 2$  $\Omega/cm^2$ ), thickness - by optical method on the mikro-interformeter of Linnik «MII-4» (d = 0.2 - 0.25  $\mu m$ ). The specific resistance was determined by the formula  $\rho_v = d \cdot \rho_s = (3 \times 10^{-5} \text{ m})$ -  $5 \times 10^{-5}$  )  $\Omega$  cm. For definition of films, the microstructure radiographic researches on installation "DRON-3" have been carried out. The result of the analysis has shown that the obtained film has an amorphous structure.

With the purpose of the obtaining of ohmic contacts and reduction of consecutive resistance there was used high purity (99.999 %) aluminum (Al), which is most popular due to the numerous profitable qualities. The Al film was deposited on TiW alloy by the magnetron sputtering method. Then, the fabricated sandwich structure Al-TiW-PtSi/n-Si was exposed to heat treatment (annealed) at the temperature of 693K in vacuum system "Oratoria-5" for 20 minute. Then the sandwich structure was annealed outside of the chamber in an ampoule with the furnace at the temperature of 773K in nitrogen atmosphere (N<sub>2</sub>) during 20 minutes for the obtaining of homogeneous structure. All processes carried out in 100 clear rooms. The thickness of TiW film is  $d_{TiW} = 0.2 \,\mu m$ , the thickness of Al is  $d_{Al} = 1 \mu m$  (the thickness of Pt is 0.6  $\mu m$ ). For the purpose of the studying of TiW barrier properties, the obtained films have been investigated by the Auger spectroscopy method on the installation PNT-590. The researches were carried out in the following mode: electronic beam is equal 3keV at a current 10<sup>-7</sup>A. The etching of the samples was carried out by ions of Ar with activation energy of 3keV at emission current 25  $\mu$  A. The results of the analysis have shown the absence of Al traces. Thus the produced chip contains 14 Al-TiW-PtSi/n-Si structures, areas of which change from  $1 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> to 14 x 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>. In present paper the results of research of diodes No7 and №11 are submitted [19-23].

The capacitance-voltage (C-V) and parallel conductance-voltage ( $G/\omega-V$ ) measurements were performed by the use of a HP 4192A LF impedance analyser (5Hz-13MHz) under a small sinusoidal signal from the external pulse generator is applied to the simple in order to meet the requirement. Measurement current out in a wide range of the voltage ( $-2 \div 2$ )V, temperatures (79-360) K and frequency. All measurements were carried out with the help of a microcomputer through an IEEE-488 AC/DC converter card.

### THEORETICAL BACKGROUND

Traditionally, for definition of the basic electro-physical parameters of metalsemiconductor contact, the model of intimate contact was used. However, in the generalized model of the metal-semiconductor contact, a thin dielectric interface layer and surface states must be taken into account [1,15]. In that case, enclosed voltage is distributed between depletion layer, dielectric layer and surface states [23].

If a constant voltage  $V_{-}$  and a small sinusoidal signal are applied on metalsemiconductor contact with Schottky barrier,

$$V = V_{-} + V_{osc} \exp(j\omega t), \qquad (1)$$

where  $V_{osc} \ll kT/q$ , a shift of phases between action factor and reaction of the contact can appear.

The occurrence of such phases shift is caused by the several reasons: inertia of a charge in the volume of the semiconductor, inertia of a charge movement in the field of the contact and inertia of local level"s filling [1-4,15]. The time, which is necessary for charge"s transfer through the region of a spatial charge, is about  $10^{-11}$ - $10^{-13}$ sec. The transition time connected with the recharging of local levels in the field of a spatial charge or the recharging of surface states is described as  $\tau \approx 10^{-11} \exp(E_i - E_c)/kT$ , where  $E_i$  is energetic position of surface states,  $E_c$  is energetic position of a bottom of conductivity band. The time of recharging is  $\tau_i \approx 10^{-6} s$ , when  $E_i - E_c = 0.3 eV$ . In this case, surface states can play an essential role at frequencies  $f \leq 10^6 Hz$  [1-4,15,16]. The value of  $\tau_i$  varies from  $10^{-8}$  sec up to  $10^{-1}$ sec. The distribution of a voltage between a dielectric layer and the semiconductor was determined by a recharging of surface states. In result, in the equivalent circuit there is a capacity or the inductance caused by presence of surface states.

The capacitance of diode with dielectric layer is determined by the expression [15]

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} = C_2 \alpha_0, \qquad \alpha_0 = \left(1 + \frac{\varepsilon_2 d}{\varepsilon_1 W}\right)^{-1}$$
(2)

where  $C_1$  is the capacitance of a dielectric layer,  $C_2$  is the capacitance of the region of a spatial charge, d and W are the thickness of dielectric layer and depletion layer,  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$  are dielectric penetrations of a gap and spatial charges region, respectively.

At the presence of surface states the change of the voltage enclosed to structure results in the change of energetic position of levels and the change of their charging condition. As a result, the capacitance-voltage (C-V) characteristic of such structure differs from those of the ideal diode [1,15]. At the account of surface states, the full conductance of diode with Shottky barrier can be expressed as parallel-included active conductance and capacitance [1,15].

The important feature of the contact with surface states is the dependence of the conductance and capacitance on the frequency. In this case general conductance of the contact G is

$$G = G_b + G_s, \tag{3}$$

where  $G_b$  and  $G_s$  are conductance, describing currents without the participation of surface states and currents through surface states, accordingly. Then total capacitance is:

$$C = C_b + C_s + C_2 \alpha_0, \tag{4}$$

where  $C_b$  is the capacitance connected to the shift of phases due to recharging of surface

FREQUENCY, VOLTAGE AND TEMPERATURE EFFECTS ON THE INDUCTIVE PROPERTIES OF Al-TiW-PtSi/n-Si SCHOTTKY DIODES

states, which do not take part in current transfer;  $C_s$ -the capacitance describing of current transfer through surface states;  $C_2$  is capacitance connected to Macswell's currents of displacement [1,15].

At the satisfaction of the condition  $|C_b| > (C_s + C_2)$ , the imaginary part of

diode resistance shows inductive character. In this case, surface states result in only redistribution of charges, changing a voltage in a dielectric layer and in the region of a spatial charge, but not take part in current transfer. Negative value of  $C_b$  corresponds to a change of a phase due to the redistribution of charges. It corresponds to the display of inductive properties of diodes. The sign of  $C_b$  is determined by the sign of current and by a character of electron's exchange of surface states.

In this case, inductance of the diode can be expressed as [15]

$$L = -\frac{1}{\omega^2 C_b} = -\frac{(\omega^2 + b^2)\varepsilon_0\varepsilon_i}{\delta eaI_n(q/kT)\omega^2\alpha_0},$$
(5)

where parameters b,  $\delta$  and a characterize the properties of the semiconductor, surface states, a dielectric layer and metal. The value of inductance changes over a wide range depending on the change of contact parameters, current through the contact and frequencies.

The method of the conductivity provides higher accuracy of the definition of surface states density. It is especially important at the research of structures with rather small surface states density (about  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup>) [15]. Thus, it is possible to investigate the inductive properties of the diode measuring parallel conductance. It is known, that parallel equivalent conductance (*G*) and capacitance (*C<sub>b</sub>*), describing of surface states recharging, are connected by the expression [15]

$$\frac{G}{\omega} = \frac{C_b \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},\tag{6}$$

where  $\omega$ - frequency of a variable signal,  $\tau$ - the time of surface states recharging. When a condition  $\omega \tau = 1$  is satisfied, we have

$$C_b = 2\frac{G}{\omega} \tag{7}$$

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

Fig.1 shows the experimental measurements capacitance and conductance of Al-TiW-PtSi/n-Si structure in the frequency range from 3kHz to 5 MHz with a small ac signal of 20mV peak-to-peak amplitude at room temperature. Fig 1(a) and (b) show rapid decrease in both *C* and  $G/\omega$  with frequency, respectively at the positive biases. These changes occur especially at ac low frequencies and in depletion region while the highfrequency capacitance and conductance remain almost constant. In other words, at the high frequency, the surface states electrons cannot follow the ac signal and consequently do not contribute appreciably to the capacitance and conductance of Al-TiW-PtSi/n-Si structure. Such behavior indicates that there are various kinds of interface states with different life times and they can follow an ac signal at low frequency, but cannot follow at high frequencies.



Fig.1. (a) The measured capacitance  $C(V,\omega)$  and (b) conductance  $G'_{\omega}(V,f)$  for Al-TiW-PtSi/n-Si structure (diod No 7) at room temperature ( $V_{osc} = 20mV$ ).

As seen in Fig.2 (a) and (b), the characteristics of C-V and  $G/\omega-V$  obtained in a wide temperature range are shifted to positive voltage. These facts specify the influence of the negative fixed charge on metal-semiconductor interface, decreasing with the increasing of the temperature and amplitude of oscillation voltage (Fig.3) [15,16].





(a) The measured capacitance C(V,T) and (b) conductance  $G/\omega(V,T)$  for Al-TiW-PtSi/n-Si structure (diod No7) at the frequency 100kHz ( $V_{osc} = 10mV$ ).



The carried out researches have shown that the parallel conductance  $G/\omega$  depends on the frequency, a value of sinusoidal signal and temperature. The obtained from value of  $G/\omega$ the measurement of parallel conductance is surface connected to states and exponentially depends on the voltage (Fig.2b). The value of  $G/\omega$  at reverse bias does not increase. It specifies that metal-semiconductor contact is intimate or the existence of very narrow layer between metal and semiconductor [1,15].

#### Fig.3.

The measured conductance  $G/\omega(V, V_{osc})$  for Al-TiW-PtSi/n-Si structure (diod No7) at room temperature and the frequency 500kHz.

At the certain values of a voltage, temperatures, frequencies and oscillation signal the parallel conductance  $G/\omega$  has negative values [1-3,15]. It specifies that Al-TiW-PtSi/n-Si diodes in these conditions have inductive properties.

Using negative values of parallel conductance on the basis of the expression [15]

$$L = -\frac{1}{2\omega G_p} \tag{8}$$

the values of inductance of the diode has been calculated. Practically, its dependence on voltage corresponds to delta-function.

The results obtained for diodes  $N_27$ ,  $N_28$  and  $N_211$  have revealed dependence of inductance on the areas of the diode, temperature, frequencies, oscillation signal and the enclosed displacement (fig. 4- fig. 7). It is noticed that the frequency of peak occurrence decreases when the area of the diode, frequency and amplitude of oscillation signal increases.





Fig.5. The dependence of Al-TiW-PtSi/n-Si Schottky barrier diodes inductance on voltage and oscillation signal (A=7E<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>, T=300K, f=500kHz).
#### I.M.AFANDIYEVA

It is clear seen in Fig.4 that the L is independent practically of temperature in the temperature range (79-360)K when frequency 100kHz and  $V_{osc}$ =10mV. However, at the temperature 300 K peaks of inductance have not revealed.

The increase in amplitude of oscillation signal from 5 mV to 40mV (T=300K, f=500kHz) results in increase in inductance from 0.011Hn to 0.797Hn (Fig.5). However, inductive properties are shown only at the big reverse bias. To increase  $V_{osc}$  results in the shift of inductance peak to big reverse voltage. In this case, the greatest quantity of inductance peaks (0.797Hn) is observed at  $V_{osc}$ =40mV and V=-2V.



The dependence of Al-TiW-PtSi/n-Si Schottky barrier diodes inductance on the voltage and frequency  $(A=7E^{-6}cm^2, T=300K, V_{osc}=20mV).$ 



From the measured values of conductance at  $V_{osc}=20mV$  the values of inductance were found to have strong voltage and frequency dependent and changing from 69.9 Hn (at 3kHz) up to  $4.43 \times 10^4$  Hn (at 500kHz). From Fig.6 it is visible that with increase in

frequency (T=300K,  $V_{osc}$ =20mV) in the range 5 kHz -70 kHz the probability of the occurrence of inductive properties don't chances. Only at 100 kHz and 200 kHz we cannot observe inductive properties. At 500kHz inductance observed again. Then, when frequencies greater than 500kHz peaks of inductance have not revealed, because surface states electrons cannot follow the ac signal.

It is obvious from Fig.4, Fig.7and Fig.8 that with increase in the area of the diode  $(A=7x10^{-6}cm^2, A=8x10^{-6}cm^2 \text{ and } A=11x10^{-6}cm^2)$  the probability of display of inductive properties and frequency of peak occurrence decreases. However, value of inductance practically coincides with value of inductance of the diode No7. In characteristics of the diode No11 the inductance is not shown already at temperature 280K.

It is noticed that when temperature is 300K, frequency is 100kHz and amplitude of oscillation signal is 10mV or 20 mV inductance properties of Al-TiW-PtSi/n-Si have not revealed as shown in Fig.4-Fig.8.

It is known, that surface states exchange electrons with the semiconductor or with metal. This phenomenon is shown in sign of both capacitances  $C_b$  and inductance, accordingly. Basically, in our researches inductive properties are shown at reverse bias, which caused by an electronic exchange between surface states and conductivity band of the semiconductor [1,15].

As temperature increase, the peaks of the inductance shift to the big values of the reverse bias, connected to the neutralization of the charge on semiconductor-dielectric layer interface, apparently. With increase in the areas of the diode, the inductive properties are shown less frequently.

On the basis of obtained results, we have been concluded that there are surface states at the interface, which exchange a charge mainly with conductivity band. The inductance of Al-TiW-PtSi/n-Si diodes has been changed in a wide range from  $1.1 \times 10^{-2}$  Hn (T=300K, f=500kHz, V<sub>osc</sub>=20mV) up to  $8.85 \times 10^{4}$  Hn (T=300K , f=50kHz, V<sub>osc</sub>=20mV). Besides, in the condition the temperature is 300K, frequency is 100kHz and amplitude of oscillation signal is 10mV or 20 mV inductance properties of Al-Ti|W-PtSi/n-Si have not revealed. Such behavior indicates that there are various kinds of interface states with different life times and contributes to capacitance and conductance. The experimental results show that all Al-TiW-PtSi/n-Si Schottky diodes (A<sub>7</sub> = 7x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>, A<sub>8</sub> = 8x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> and A<sub>11</sub> = 11x10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>) ) at the certain temperature, frequencies and amplitude of oscillation signal can play a role of analogues of inductance.

Besides, under certain conditions at reverse bias conductance is equal to zero. In this case regular occurrence has been observed too. Frequency of occurrence of zero values depends on temperature, the area of the diode, frequency and amplitude of an oscillation signal.

# CONCLUSION

The inductive properties of novel Al-TiW-PtSi/n-Si Schottky diodes were investigated over a wide temperature and frequency range. The results obtained for diodes No7 and No11 have revealed dependence of inductance on the areas of the diode, temperature, frequencies, oscillation signal and the enclosed displacement. The inductance of Al-TiW-PtSi/n-Si diodes has been changed in a wide range from  $1.1 \times 10^{-2}$  Hn (T=300K, f=500kHz, V<sub>osc</sub>=20mV) up to  $8.85 \times 10^{4}$ Hn (T=300K, f=50kHz, V<sub>osc</sub>=20mV).

With increase in the area of the diode from  $7x10^{-6}$ cm<sup>2</sup> to  $11x10^{-6}$ cm<sup>2</sup> frequency of peak occurrence decreases. As temperature increase, the peaks of the inductance shift to the big values of the reverse bias. In the temperature range 70-360K (f=100kHz,  $V_{osc}=10$ mV) inductance did not dependent on temperature. However, at 300 K peaks of inductance have not revealed. The inductance very strong depends on frequency and

### I.M.AFANDIYEVA

amplitude of oscillation signal at room temperature. Peaks of inductance have not revealed when frequency greater than 500kHz (at  $V_{osc}=20mV$ ) and amplitude of oscillation signal greater than 40mV (at f=500kHz). Inductive properties are shown at reverse bias, which caused by an electronic exchange between surface states and conductivity band of the semiconductor. In result, in the condition the temperature is 300K, frequency is 100kHz and amplitude of oscillation signal is 10mV or 20mV inductance properties of Al-Ti|W-PtSi/n-Si having areas  $A_7$ ,  $A_8$  and  $A_{11}$  have not revealed.

- 1. Е.В.Бузанева, Микроструктуры интегральной электроники, М.: Радио и связь (1990) 305.
- 2. F.D.Kasimov, *Thin Solid Films*, **138**, 1 (1986) 43.
- А.М.Пашаев, Ф.Д.Касимов, Н.А.Филинюк, О.Н.Негоденко, Физикотехнологические и схемотехнические основы негатроники, Баку, Элм (2008) 433.
- Н.А.Поклонский, С.В.Спаковский, Н.И.Горбачук, С.Б. Ластовский, ФТП, 40 (2006) 7.
- 5. G.B.Parravicini, A.Stella, M.C.Ungureanu, R.Kofman, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2 (2004) 302.
- 6. S.Hara, T.Tokumitsuu, T.Tanaka, M.Aikava, *IEEE Trans.Microwafe Theory and Tech.*, *MTT*, **36**,12 (2001) 1920.
- 7. K.Steiner, N.J.Uchitomi, Vac. Sci. Technol. B, 8 (1990) 1113.
- 8. J.Werner, A.F Levi, R.T Tung, M.Anzlowar, M.Pinto, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1 (1988) 53.
- 9. M.Ershov, H.C Liu, L.Li, M.M.Buchanan, Z.R.Wasilewski, A.K.Jonser, *IEEE Trans. Electron Dev.* **45** (2006) 2196.
- 10. A.Takshi, J.D.Madden, J. Appl. Phys., 990 (2006) 084503.
- 11. K.S.A.Buther, T.L.Tansley, D.Alexiev, Sol. St. Electr., 39 (3) (1996) 333.
- 12. А.Н Лаптев, А.В.Проказников, Н.А.Рудь, ПЖТФ, 23 (2000) 47.
- 13. А.П.Болтаев, Т.М.Бурбаев, В.А.Курбатов, М.М.Рзаев, Н.А.Пенин, Н.Н. Сибельдин, *Изв.РАН*, **63** (2) (1999) 312.
- 14. M.Mc Person, Nucl. Instrum. Math. Phys. Res., 488 (2002) 100.
- 15. В.И.Стриха, Е.В.Бузанева, И.А. Радзиевский, Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки, М.: Сов. Радио, (1974) 250.
- 16. С.М.Зи, Физика полупровождниковых приборов, М: Мир, (1984) 250.
- 17. Б.К.Вайнштейн, А.А.Чернов, Л.А.Шувалов, Современная кристаллография, *М:*, Наука, (1979) 310.
- 18. Дж.Поут, К.Ту, Дж.Мейер, Тонкие пленки, взаимная диффузия и реакции, М:, Мир, (1982) 485.
- 19. И.М.Эфендиева, Journal of Qafqaz University, 17 (2006) 56.
- 20. I.M.Afandiyeva, I.Dökme, Ş.Altındal, L.K.Abdullayeva, Sh.G.Askerov, *Microelectr. Engineering*, **85** (2008) 365.
- 21. I.M.Afandiyeva, I.Dökme, Ş.Altındal, M.Bülbül, A.Tataroğlu, *Microelectr. Engineering.*, **85** (2008) 247.
- 22. I.Dökme, Ş.Altındal, I.M.Afandiyeva, *Semiconductor Science and Technology*, **23** (035003) (2008) 1.
- 23. I.M.Afandiyeva, Sh.G.Askerov, L.K.Abdullayeva, Sh.S.Aslanov, *Solid State Electron.*, **51** (2007) 1096.
- 24. B.Aslan, R.Turan, Turk J. Phys., 24 (2000) 577.
- 25. П.Н Крылов, Вестник удмуртского университета, Физика, 4 (2006) 25.
- 26. Y.C. Lin, K.C. Lu, W.W. Wu, J. Bai, L.J. Chen, K.N. Tu, Y.Huang, Nano. Letter, **8** (3) (2008) 913.

- 27. S.Gholami, H.Hajghassem, M.Khajeh, *IEICE Electronix Express*, **6** (18) (2009) 1325.
- 28. S.Gholami, H.Hajghassem, A.R. Erfanian, *IEICE Electronix Express*, **6** (18) (2009) 972.
- 29. S.Jin, H.Bender, R.A.Donatopn, Journ. of Material Research, 14, 6 (1999) 2577.
- 30. S.P.Murarka, Silicides for VLSI Application, Academic Press, New York, (1983).
- 31. I.J.Chen, K.N. Tu, Mater. Sci. Rep. 6 (2-7) (1991) 53.
- 32. S.K.Pandey, Sh.Kumar, S.N.Chatterjee, U.Kumar, Ch.Prakash, R.Chatterjee, T.C Goel, *Physica B*, **388** (2007) 404.

#### Al-TiW-PtSi/n-Si ŞOTTKİ DİODLARININ İNDUCTİV XASSƏLƏRİNİN TEZLİK, GƏRGİNLİK VƏ TEMPERATURDAN ASILILIĞI

#### İ.M.ƏFƏNDİYEVA

Magnetron tozlanma üsulu ilə hazırlanmış amorf diffusion baryerli yeni Al-TiW-PtSi/n-Si sendviç strukturları temperatur və tezliyyin geniş diapazonunda tədgig edilmişlər. Diod matrisi, olçüləri  $1 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> -  $14 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> çərçivəsində dəyişən 14 dioddan ibarətdir. Al-TiW-PtSi/n-Si Şottki diodları xarakteristikalarının (tutum (C-V) ve parallel keçiriciliyin  $(G/\omega - V)$  gərginlikdən asılılıqlarının analizi aşkar etmisdir ki, gərginliyin, temperaturun və tezliyin müəyyən qiymətlərində səthi halların iştirakı hesabına diodlar induktivlik rolunu oynayırlar. Al-TiW-PtSi/n-Si Şottki diodlarının induktiv xassələri temperaturdan, kontakt sahəsindən, dəyişən signalın tezliyi və amplitudasın asılıdırlar.

#### ЗАВИСИМОСТЬ ИНДУКТИВНЫХ СВОЙСТВ ДИОДОВ ШОТТКИ AI-TiW-PtSi/n-Si ОТ ЧАСТОТЫ, НАПРЯЖЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

#### И.М.ЭФЕНДИЕВА

Новые сэндвич структуры Al-TiW-PtSi/n-Si с аморфным диффузионным барьером, изготовленные методом магнетронного распыления, были исследованы в широком температурном и частотном диапазоне. Диодная матрица содержит 14 диодов, размеры которых меняются в области от  $1 \times 10^{-6}$  сm<sup>2</sup> до  $14 \times 10^{-6}$  сm<sup>2</sup>. На основе анализа характеристик (зависимости емкости (C - V) и параллельной проводимости ( $G/\omega - V$ ) от напряжения смещения) диодов Шоттки Al-TiW-PtSi/n-Si было выявлено, что при определенных значениях напряжения, температуры и частоты диоды играют роль индуктивности из-за вклада поверхностных состояний. Индуктивные свойства Al-TiW-PtSi/n-Si диода Шоттки зависят от температуры, площади контакта, частоты и амплитуды переменного сигнала.

Редактор: З.Искендерзаде

# ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Cu-O И Bi-Sr-Ca-Cu-O НА ИХ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

#### В.М.АЛИЕВ

# Институт физики НАН Азербайджана AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33

В представленном обзоре анализируются методики получения новых высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов на базе Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O с частичным или полным замещением Y и Ca другими металлами.

В результате исследований установлено, что наилучшим вариантом замещения иттрия в сверхпроводящей системе Y-Ba-Cu-O является замещение гетеровалентном кадмием. Материал сохраняет СП состояние, и он обладает некоторыми преимуществами в электрофизических характеристиках по сравнению с исходным составом.

Проведено исследование полного замещения Ca в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O на Zn. Полученный в результате замещения состав  $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_X$  переходит в CП состояние при  $T_0$ =82K. Показано, что замещение Ca на Zn приводит к повышению теплопроводности, а тип проводимости керамики меняется на электронный.

#### ВВЕДЕНИЕ

История высокотемпературной сверхпроводимости характеризуется цепочкой открытий все более сложных структур, своеобразной «химической эволюцией» от простого к сложному. Она ведет начало с 1911г., когда голландский физик Камерлинг-Оннес, впервые получивший жидкий гелий и тем самым открывший путь к систематическим исследованиям свойств материалов при температурах близких к абсолютному нулю, обнаружил, что при Т=4,2К ртуть полностью теряет электрическое сопротивление. В 1933г. В.Мейснер и Р.Оксенфельд показали, что сверхпроводники (СП) одновременно являются и идеальными диамагнетиками, то есть полностью выталкивают линии магнитного поля из объема СП. Все это, в принципе, открыло широчайшие возможности для практического применения сверхпроводимости. Однако на пути реализации этих идей длительное время существовала непреодолимая преграда - крайне низкая температура перехода в СП состояние. За 75 лет, прошедших со времени открытия Камерлинг-Оннеса, эту температуру удалось поднять лишь до 23,2К интерметаллиде Nb<sub>3</sub>Ge, причем общепризнанные теории сверхпроводимости (БКШ) порождали неверие в принципиальную возможность преодоления этого температурного барьера.

В октябре 1986г. с публикации Г.Беднорца и К.Мюллера [1] о СП переходе в керамике на основе меди, лантана и бария (La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>O<sub>4</sub>) при 30К началась новая эра сверхпроводимости. Вскоре на мартовском заседании Американского физического общества в 1987г. было доложено о новых сверхпроводниках, сохраняющих это состояние до 100К [2]. Новые ВТСП являлись керамиками на основе Ва и Си и редкоземельных элементов (Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>). В январе 1988г. Н.Маеда и др. [3] синтезируют серию соединений состава Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>, среди которых фаза с n=3 имеет температуру перехода  $T_c=108$ К. После этого во многих ведущих лабораториях мира подключились к поискам новых ВТСП материалов. Начался настоящий бум в области физики и химии твердого тела. К настоящему времени накопилось большое количество патентов и десятки тысяч публикации о ВТСП материалах. Поиск новых ВТСП материалов продолжается и в настоящее время.

При анализе потока информации по ВТСП просматриваются два ярко выраженных направления: первое касается публикаций экспериментального материала по ВТСП: технологии изготовления различных составов, изучение их свойств; второе – ведутся интенсивные теоретические работы по изучению природы сверхпроводимости, аномальных явлений в них (образование псевдощели и т.д.)

В последнее время значительные усилия исследователей направлены на изучение природы и свойств псевдощелевых состояний некоторых ВТСП систем. Псевдощель (Δ\*) уникальное явление, обнаруживаемое только в ВТСП. При некоторой температуре T\*>Tc перераспределяется плотность состояний на поверхности Ферми: на части этой поверхности плотность состояний уменьшается. Ниже температуры T\* соединение существует в необычном «нормальном» состоянии – состоянии с псевдощелью. Величина T\* при низком уровне легирования может достигать значений 300÷600К для разных ВТСП-систем, т.е. сильно превосходить Tc. В области слабого легирования T\* падает с ростом уровня легирования, в то время как Tc растет. Псевдощель проявляется при измерениях туннелирования, фотоэмиссии, теплоемкости и других свойств ВТСП. Происхождение псевдощели остается неясным. Тем не менее на сегодня существует три главные идеи, объясняющие явления псевдощели:

- Первая основывается на том, что псевдощель является предвестником сверхпроводимости, когда при некоторой температуре T\*>Tc возникает спаривание зарядов, но фазовая когерентность достигается лишь при T\*=Tc.
- Во второй предполагается, что псевдощелевое состояние не связано со сверхпроводящим состоянием как таковым, а, скорее, конкурирует с ним и обусловлено либо динамическими флуктуациями (спиновыми, зарядовыми или структурными), либо волнами зарядовый плотности с d-симметричным параметром порядка.
- В третьей считается, что псевдощелевое состояние это состояние, в котором образуется диэлектрическая щель по некоторым направлениям и в то же время возникают некогерентные пары электронов (дырок).

В последние годы в печати появилось огромные количество публикаций, посвященных получению ВТСП материалов с частичным или полным замещением его различных элементов, а также обсуждаются возможные механизмы проводимости в рамках моделей нормального, сверхпроводящего и псевдощелевого состояний ВТСП.

Представленный обзор посвящен анализу литературных данных по ВТСП, в основном, технологии получения новых СП материалов с замещением Y в системе Y-Ba-Cu-O и замещением Ca в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O, и их вклады в изучение природы сверхпроводимости.

# АНАЛИЗ ИМЕЮЩИХСЯ РАБОТ

Со времени открытия ВТСП в купратных материалах предпринимались попытки улучшения сверхпроводящих характеристик путем изоморфных замещений одного из компонентов. Отметим, что Y-Ba-Cu-O, несмотря на максимальное число возможных изоморфных замещений иттрия, не входит в число систем, где изоморфное гетеровалентное замещение приводит к увеличению T<sub>c</sub>. Несмотря на это, исследование замещения в классической структуре YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> остается актуальной проблемой, поскольку оно позволяет сделать определенные выводы о механизме сверхпроводимости и вкладе в сверхпроводимость Y, Ba, Cu-слоев.

В частности, в работах [4-20] описываются различные технологические приемы по получению монокристаллов, керамики и сверхпроводящих пленок Y замещенных (RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>) высокотемпературных материалов. Известно, что помимо иттрия существует 14 лантанидов чрезвычайно похожих по своим

#### В.М.АЛИЕВ

химическим свойствам на иттрий (Се, Pr, Nd, Yb, Lu и т.д.). В то же время, в силу так называемого лантанидного сжатия ионный радиус этих элементов закономерно уменьшается по мере увеличения порядкового номера. Это дает дополнительную, так необходимую, степень свободы в геометрическом варьировании параметров кристаллической структуры фазы  $YBa_2Cu_3O_7$ . Легирование редкоземельными элементами (РЗЭ) селективно, поскольку каркасная структура купрата бария не готова включить в себя маленький трехзарядный катион, что подтверждается и экспериментально [4]. Иттрий же может быть замещен большинством лантанидов, и это не приведет к ухудшению сверхпроводящих свойств (если не используются церий и празеодим).

Ниже представляется часть наиболее важных результатов этих работ.

В [5] было исследовано влияние термической обработки на критические параметры СП и фазовый состав керамического материала на основе  $ErBa_2Cu_3O_{7-x}$ , полученного методом высокотемпературного синтеза при длительности отжига 2÷15 час. При 1113К были получены однородные образцы с  $T_c=93,5K$ , увеличение времени отжига до 20 ч. приводило к распаду СП фазы.

В [6,7] описываются различные технологические приемы выращивания монокристаллов RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>, (R=Y, Yb, La, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm) температура перехода T<sub>c</sub> полученных монокристаллов варьировалась в пределах  $35\div55$ К, в случае DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> СП переход наблюдался при 76,5К. Дело в том, что иттриевая позиция представляет собой слабое место в структуре сверхпроводящей фазы, поскольку ион Y<sup>3+</sup> сжимает структуру, создавая внутреннее — мическое давление" и структурные искажения. В результате термическая стабильность такой искаженной структуры существенно понижается относительно неискаженной. Очевидно, что введение лантанида с меньшим ионным радиусом еще больше дестабилизирует структуру, а с большим — оказывает противоположный эффект.

В последние годы одной из обсуждаемых проблем является частичное замещение иттрия празеодимом и полное замещением неодимом. Подробно остановимся на анализе работ в этой направлении.

работах [8-11] отражено современное состояние исследований B высокотемпературной сверхпроводимости и такого необычного явления, как псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках. Рассмотрена концепция локальных пар в системах с малой и промежуточной плотностью носителей заряда. к которым можно отнести и ВТСП. Экспериментальная часть базируется, главным образом, на исследовании избыточной и флуктуационной проводимости (ФП) в тонких эпитаксиальных пленках YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-v</sub> и Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-v</sub>. Предложен и экспериментально проверен новый подход к анализу как ФП, так и псевдощели в таких высокотемпературных системах. Подход основан на представлении о том, что в ВТСП при температурах, значительно превышающих критическую T<sub>c</sub>, избыточная проводимость  $\sigma(T)$  формируется в результате флуктуационных куперовских пар, подчиняющихся теории БКШ.

Исследованы продольное  $r_{xx}(T)$  и поперечное  $\rho_{xy}(T)$  удельное сопротивление, а также эффект Холла в пленках  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  с  $x\approx0,1$ . Несмотря на низкое значение  $T_c\approx78K$ , зависимость  $\rho_{xx}(T)$  в широком интервале температур линейная. В то же время  $\rho_{xy}(T)$  имеет выраженный полупроводниковый характер. Измеренное значение коэффициента Холла  $R_H\approx1,3$ , что в ~3 раза меньше, чем в пленке YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> с аналогичной  $T_c$ . Константа взаимодействия  $\lambda\approx1,26$ , наоборот, в ~3,5 раза больше. Показано, что эти и другие обнаруженные особенности можно объяснить эффектами локализации носителей заряда в системах  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ . [8].

В работе [9] обсуждается предположение о том, что в псевдощелевом состоянии недостаточно допированных (НД) купратных ВТСП при  $T \leq T^*$  ( $p_{sh}$ ), и переход плоскости CuO<sub>2</sub> при понижении температуры к металлическому поведению обусловлен квантовой диффузией, предсказанной для "дефектонов" в А.Ф.Андреевым И.М.Лифшицем. 1969г. И Показано, что особенности псевдощелевого состояния определяются только свойствами CuO<sub>2</sub>-плоскости и концентрацией допирования  $p_{sh}$ . Понижение температуры  $T \leq T_{AL}(p_{sh})$  приводит к существованию на общей магнитной фазовой диаграмме состояний универсальной линии  $T_{AL}(p_{sh}) \leq 815 p_{sh}$  перехода плоскости CuO<sub>2</sub> в состояние 2D вихревого металла с подвижными носителями заряда - 2D вихрями, совместимыми с антиферромагнетизмом плоскости CuO<sub>2</sub>. Построена фазовая диаграмма состояний НД монокристалла YBaCu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> с линией  $T_{AL}(p_{sh}) \leq T^*$  ( $p_{sh}$ ), которая согласуется с известными экспериментальными данными для других НД купратных ВТСП.

Исследование флуктуационной проводимости и псевдощели (ПЩ) в пленках  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  с  $x\approx0,1$  [10] показало, что температурная зависимость ФП такая же, как и в пленках  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  при наличии дефектов. В то же время, температурная зависимость ПЩ отличается от аналогичной зависимости, полученной для пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . Обнаружено увеличение длины когерентности и снижение характеристической температуры  $T^*$  в  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  при увеличении концентрации Pr.

B работе [11] исследована проводимость В базисной плоскости монокристаллов Y-Ba-Cu-O и Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> с системой однонаправленных двойниковых границ. Показано, что частичная замена Y на Pr приводит к образованию двух сверхпроводящих фаз с различными критическими Примеси Pr являются эффективными центрами рассеяния температурами. нормальных и флуктуационных носителей. При этом слабое (до  $z \approx 0.05$ ) допирование празеодимом монокристаллов Y-Ba-Cu-O способствует значительному сужению температурного интервала реализации псевдощелевого состояния в *аb*-плоскости.

Проведены прецизионные измерения теплоемкости 1-2-3 тулиевых купратов содержанием кислорода от 6,3 до 6,92 в интервале температур 6÷300К. В результате анализа экспериментальных данных были обнаружены аномалии в температурной зависимости электронной теплоемкости. Предполагается, что аномалии связаны с переходом из нормального металлического состояния в псевдощелевое [12].

Изменение ионного радиуса с замещением Y неодимом в системе Y-Ba-Cu-O всего на 10% не способно внести радикальных изменений в характеристики. Однако, наличие в NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> аномального пик-эффекта образует эффективные центры пиннинга, начинающих работать при температуре жидкого азота в полях порядка одного Тесла. Новые центры пиннинга в NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> формируются в процессе расслаивания пересыщенного твердого раствора. В [13,14] отмечается, что на первых этапах этого процесса [13] в сверхпроводящей матрице возникают нанофлуктуации состава, так называемые химические —волны" отношения концентраций Nd/Ba без образования гетерогенных границ [14]. В результате в основной сверхпроводящей матрице образуются гомогенно распределенные когерентно сросшиеся с ней участки твердых растворов с иным химическим составом. Такие участки обладают достаточной протяженностью и могут выступать во внешнем магнитном поле как эффективные центры пиннинга. При ненулевом магнитном поле сверхпроводимость в них резко подавляется, вызывая пик-эффект. Благодаря этим новым типам пиннинга линия необратимости в

#### В.М.АЛИЕВ

образцах Nd123 смещается в магнитные поля выше 8Тл при 77К (рекордное значение для сверхпроводников RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>).

Отметим, что получение неодимовых ВТСП сопровождается усложнением технологических приемов синтеза. Эти усложнения способствуют возникновению специфических центров пиннинга в NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub>. Это, в первую очередь, огромная протяженноость области гомогенности твердого раствора Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub> (от 123 до 213), свидетельствующая о тенденции Nd<sup>3+</sup> замещать в структуре Ba<sup>2+</sup> [15]. В связи с этим, при получении крупнокристаллической керамики на основе NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> расплавными методами необходимо строго контролировать состав кристаллизующейся фазы (x), учитывать положение коннод (линий, соединяющих равновесные составы твердой И жидкой фаз) в двухфазной области -Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub>-расплав". случае В получения NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> на воздухе необходимо соблюдать оптимальной температурный режим (ниже 1060°С) [16], поскольку при более высоких температурах линия солидуса Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub> отклоняется в сторону образования твердого раствора (степень замещения х~0.1 при 1085°С) [17] и, следовательно, понижения T<sub>c</sub>. Недавно было установлено, что T<sub>c</sub>~94К достигается для NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> при получении на воздухе только в узком интервале температур 980÷1030°С [18]. Еще одна особенность NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> – это существование —анмальных" образцов фазы NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub>, которые достаточно легко получаются при несоблюдении оптимальных условий синтеза. Этот факт создает NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> сомнительную —саву" фазы с труднодостижимой высокой T<sub>c</sub>. Недавно установлено, что подобные аномальные образцы NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> имеют антиструктурное разупорядочение Nd и Ba и связанное с ним разупорядочение кислородной подрешетки (а также, возможно, и нарушение планарности сверхпроводящих плоскостей). Последнее наиболее характерно для низкотемпературной области существования NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> фазы. При этом однофазные образцы NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> действительно имеют состав NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub>, но сохраняют низкую температуру перехода в сверхпроводящее состояние независимо от того, насколько долго и тщательно их окисляли. Характерными чертами такого состояния (кроме низкой T<sub>c</sub>~40÷60K) являются также отсутствие расщепления рентгеновских рефлексов и легкий распад образцов при температурах порядка 500÷700°С на Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub> и купрат бария. Именно эти образцы создают технологическую основу для синтеза NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> – материалов с высокими критическими параметрами [19].

Анализ имеющихся сведений о строении и составе ВТСП позволяет сделать ряд обобщений. Во-первых, практически все они являются сложными слоистыми медьсодержащими оксидами, структура которых включает кислород-дефицитные перовскитные блоки. В настоящее время ответственным за сверхпроводимость в купратах считают именно слой CuO<sub>2</sub>, в котором атомы меди образуют квадратную сетку и располагаются в ее узлах, в то время как атомы кислорода находятся на линиях, соединяющих эти узлы. Электроны атомов меди (3d<sub>x2-v2</sub>) и кислорода (2p<sub>x.v</sub>), образующие связи в таком слое, делокализованы, т.е. не принадлежат какому-либо из атомов слоя. Поэтому соединения, содержащие в своих структурах слои CuO<sub>2</sub>, могут иметь металлический тип проводимости. Сверхпроводимость при температурах ниже критической возникает при «допировании» слоев CuO<sub>2</sub> оптимальным количеством носителей заряда, которое происходит при упорядочении кислородных атомов и вакансий по достижении ВТСП-фазой определенной кислородной стехиометрии, при гетеровалентном легировании, при приложении внешнего давления и т.д. Поскольку кристаллическая структура не может состоять только из одноименно заряженных фрагментов (слои CuO<sub>2</sub>), для выполнения условия электронейтральности необходимо существование других, компенсирующих заряд слоев или присутствие между «сверхпроводящими

#### ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Cu-O И Bi-Sr-Ca-Cu-O НА ИХ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

плоскостями» CuO<sub>2</sub> диэлектрических прослоек. Наличие в этих прослойках легко поляризующихся ионов (например, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) может быть использовано «дырками», находящимися в слое CuO<sub>2</sub>, для образования куперовской пары при переходе в сверхпроводящее состояние. Так, в большинстве известных сверхпроводников чередуются слои CuO<sub>2</sub> и слои BaO, SrO, TlO, BiO, Ca<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup> и др [20].

# ЗАМЕЩЕНИЕ В СИСТЕМЕ Y-Ba-Cu-O ИТТРИЯ на Tm, Nd, Cd.

Исходя из изложенного, для выявление роли Y в сверхпроводимости, нами была проведена серия исследовательских работ по частичном или полному замещению Y в составе Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Ниже будет приведен анализ полученных нами результатов в области замещения иттрия в системе Y-Ba-Cu-O.

В [21-28] в системе Y-Ba-Cu-O иттрий частично замещался на Tm и Nd; были проведены исследования температурных зависимостей термоэдс S(T), удельного сопротивления  $\rho(T)$  и коэффициента Холла R(T) в керамических образцах Y<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> и Y<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (x=0÷0,5). Во всех исследованных образцах был обнаружен СП переход при T<sub>c</sub>=91÷95К. Показано, что в системе Y-Ba-Cu-O замещение Y на Tm и Nd не оказывает заметного влияния на температуру перехода в СП состояние и на зонные параметры керамики.

Методике получения новых ВТСП с использованием недефицитных и дешевых материалов в системе Y-Ba-Cu-O посвящены работы [29-31]. В работе [29] исходное бинарное соединение  $Y_2O_3$  было частично замещено CdO. Образцы  $Y_{1-x}Cd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  были получены по обычной технологии синтеза керамик. На основании зависимости  $\rho(T)$  (Puc.1) сделан вывод о том, что при замене Y на Cd (до 80%) температура перехода в них остается на уровне исходного ВТСП. Установлено, что при замещении иттрия кадмием в  $Y_{1-x}Cd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  до x=0,8





**Рис.1.** Температурные зависимости удельногого сопротивления образцов Y<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-5</sub>, где x: 1-0,1; 2-0,3; 3-0,4; 4-0,5; 5-0,7

Рис.2. Температурные зависимости удельного сопротивления CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (стандартная технология)

#### В.М.АЛИЕВ

При полной замене Y на Cd в составе YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> были получены высокоомные образцы, но обладающие СП ФП при более низких температурах (Puc.2). Однако характер кривых обнадеживал возможностью получения сверхпроводящего состояния в более низкоомных образцах CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> путем изменения технологического режима. Технология получения образцов CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> [30] отличается от технологии синтеза исходного состава тем, что в последней стадии нагревания температура реакции повышалась до 1273К, и эта температура выдерживалась в течение одного часа, затем понижалась до 1193К. После двухчасовой выдержки при этой температуре материал медленно охлаждался до комнатной температуры. Полученные таким образом образцы переходят в СП



состояние при 85÷90K (Рис.3). Ha температурной зависимости удельного сопротивления наряду со стабильным СП переходом обнаружен и новый СП (Рис.3,а) переход вблизи комнатной при температуры, однако повторных измерений смещался циклах ОН В сторону низких температур (Рис.3,б), а затем полностью исчезал (Рис.3,в).

#### Рис.3.



Считаем, что обнаруженные нами глубокие минимумы температурной зависимости сопротивления  $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , вероятно, связаны с псевдощелевым состоянием нового соединения. Замещение в иттриевых ВТСП иттрия на кадмий, на наш взгляд, приводит к формированию куперовских пар электронов при температурах выше критической  $T^* >> T_{c}$ , и создаются условия образования псевдощели [20], последующим установлением их фазовой когерентности при  $T^* < T_c$ .

С целью определения фазового состава полученных ВТСП материалов образцы CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> были подвергнуты рентгенофазному анализу (Рис.4) [32]. Рентгенофазовый анализ был произведен на дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием CuK<sub> $\alpha$ </sub>-излучения. Результат анализа представлен на Рис.4. Экспериментальные и расчетные величины межплоскостных расстояний в них хорошо согласуются между собой. Дифракционные пики на рентгенограмме образцов идентифицируются в орторомбической ячейке с параметрами *a*=3,82Å, *s*=3,8Å и *c*=11,68Å. На основе рентгенограммы выявлено, что при замене Y на Cd все идентифицированные пики совпадают с незначительными смещениями дифракционных углов. Таким образом, была получена новая сверхпроводящая керамика состава CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub>.

Исследования теплопроводности высокотемпературных сверхпроводников представляет интерес, поскольку они могут дать дополнительную информацию о качестве этого материала.

С этой целью было проведено исследование теплопроводности k YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> и CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> в интервале температур 70÷300К [32]. На Рис.5 приведены зависимости k(T). Электронная доля теплопроводности k<sub>3</sub> была оценена согласно соотношению Видемана-Франца (k<sub>3</sub> = LT/ $\rho$ , где L-число Лоренца) с учетом степени вырождения и механизма рассеяния электронов. Несмотря на то, что в кадмиевом ВТСП k<sub>3</sub> в 4 раза превышает величину k<sub>3</sub> в иттриевых керамиках, их относительные доли k<sub>3</sub> в общей теплопроводности близки (составляют соответственно1,4 и 1,1%), поскольку полное замещение Y на Cd приводит к возрастанию k<sub>общ</sub>. в 3 раза.

#### ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Cu-O И Bi-Sr-Ca-Cu-O НА ИХ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Поэтому общая теплопроводность  $k_{oбщ.}$  может быть принята за решеточную теплопроводность. Возрастание решеточной теплопроводности дает основание заключить, что полное замещение атомов У на Cd приводит к значительному уменьшению концентрации дефектов в CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>, что и улучшает его качество по сравнению с иттриевой керамикой.



**Рис. 4.** Рентгенограмма образцов: 1- YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> , 2- CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>

С целью определения влияния замещения Y на Cd в Y-содержащих ВТСП материалах на носители заряда были проведены также исследование термоэ.д.с. S [32]. Результаты измерений S в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> и CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> представлены на Puc.6. Видно, что термоэ.д.с. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> имеет положительный знак, а CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> – S<0 отрицательный. С понижением температуры, термоэ.д.с. CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> yменьшается, а термоэ.д.с. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> слегка возрастает. При переходе в CП состояние, S обоих образцов резко падает до нуля. Тот факт, что частичное замещение иттрия редкоземельными элементами не существенно влияет на T<sub>c</sub> в иттриевых ВТСП, свидетельствует о том, что именно подрешетка Cu-O ответственна за его сверхпроводящие свойства [34]. В [35] экспериментально подтверждено существование в ВТСП фазе ионов меди в состоянии Cu<sup>1+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>3+</sup>, т.е. считается общепринятым, что смешанную валентность обеспечивает движение заряда.

Исследования состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  методами рентгенофазного и нейтронографического анализа [36] позволили заключить, что плоскость, в которой лежит атом иттрия, вакантна по отношению к кислороду. Замещение иттрия на кадмий, на наш взгляд, исключает этот недостаток в плоскости элементарной ячейки  $CdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Это дает основание считать, что отрицательный знак термоэ.д.с обусловлен насыщением этого состава кислородом. Косвенным подтверждением такого вывода могут служить и результаты [33], которые экспериментально установлены, что пересыщение иттриевых керамик кислородом

 $(\delta < 0)$  приводит к значениям S<0. При этом температурная зависимость  $\rho(T)$  и значение T<sub>c</sub> не изменяются, что подтверждает общую концепцию модели узкой зоны [37].



**Рис.5.** Температурные зависимости теплопроводности  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (1); CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (2).

**Рис.6.** Температурные зависимости термоэ.д.с. в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (1); CdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (2).

Таким образом, в результате проведенного исследования были получены новые ВТСП материалы типа  $CdBa_2Cu_3O_x$ ; что также подтверждено методом рентгенофазного анализа (Рис. 4). Установлено, что при замене Y на Cd в составе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  кристаллическая структура сохраняется [33]. В результате замены удельное сопротивление  $CdBa_2Cu_3O_x$  значительно уменьшается по сравнению с базовым составом, а теплопроводность возрастает. Исследование показало, что термоэ.д.с.  $CdBa_2Cu_3O_x$  обладает п-типом проводимости, тогда как в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  р-типом.

# ЗАМЕЩЕНИЕ В СИСТЕМЕ Bi-Sr-Ca-Cu-О КАЛЬЦИЙ ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ

К настоящему времени в многофазной системе Bi-Sr-Ca-Cu-O обнаружены три сверхпроводящие фазы с общей формулой  $Bi_2(SrCa)_{n+1}Cu_nO_x$  (n=1,2,3), сокращенно обозначаемые по соотношению компонентов Bi:Sr:Ca:Cu, как 2201, 2212, 2223 [38-40]. Их критическая температура  $T_c$  растет по мере увеличения содержания Са и Cu и составляет около 10, 80 и 110К, соответственно.

В последние 10 лет появились многочисленные работы [41-51], направленные на изучение роли слоев -Ca-CuO<sub>2</sub>- в Ві-содержащих материалах на СП. В них рассматривается влияние частичного замещения Са в составе Bi-Sr-Ca-Cu-O другими металлами на сверхпроводящие свойства полученных соединений.

Ниже будут рассмотрены наиболее важные результаты работ по замещению Са и Си в составе Bi-Sr-Ca-Cu-O керамик.

Сверхпроводящие свойства  $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{2-X}R_X$  (R=Eu, Yb Ag)  $Cu_3O_Y$  исследовались в [41]. Было определено влияние Eu, Yb и Ag на структурные, электрические и кинетические параметры материала. Установлено, что в составах с  $0 < x < 0.5 T_c$  остается практически неизменной.

В [42] рассматривалось частичное замещение меди на Mn в  $(Bi_2Sr_2Ca(Cu_{1-X}Mn_X)_2O_y)$ . Отмечено более резкое снижение температуры перехода при увеличении содержания Mn (0,12<x<0,20).

В [43] были исследованы свойства СП систем  $Bi_2Sr_2Ca_{1-X}Nd_xCu_2O_{8+\delta}$  при x=0,1÷0,9. Установлено что при введении Nd в составе (x=0,75) твердые растворы не образуются.

Методом совместного осаждения компонентов из растворов были получены поликристаллические составы  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Me_xCu_2O_{8+\delta}$  (Me=Ce, Zr, Hf; 0<x<0,6) [44]. Результаты рентгенофазного анализа и температурной зависимости электросопротивления полученных материалов свидетельствуют о том, что замещение кальция церием, цирконием и гафнием в составе сверхпроводящей фазы Bi-содержащего СП материала приводит к уменьшению. Гомогенные составы образуются при x<0,1 (в случае Ce, Zr) с T<sub>c</sub> соответственно 83 и 79,2K (Ce), 80 и 78 (Zr). Гафний же не образует однофазную систему даже в случае x=0,05.

В работе [45] исследовалось влияние замены Са на Nd, Eu, V в системе висмутовых керамик. Обнаружено, что при таких заменах сверхпроводник переходит в изолятор. Сделан вывод, что изменение электрических свойств образцов в результате замещения Са редкоземельными элементами происходит в результате изменения средней валентности Cu, что сказывается на концентрации дырок в слоях Cu-O.

Влияние примеси Mg на сверхпроводимость металлооксидов системы Bi-Sr-Ca-Cu-O было исследовано в [46]. Было обнаружено, что в металлооксидных системах  $Bi_2Sr_2CaMg_xCu_2O_y$  и  $BiSrCaMg_xCu_2O_y$  температура СП перехода  $T_c$  не зависит от содержания Mg. В системе  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Mg_xCu_2O_y$  наблюдается сильная деградация  $T_c$  с увеличением содержания Mg.

В работах [47,48] было исследовано изменение структуры, содержания кислорода и  $T_c$  в Bi<sub>4</sub>Sr<sub>3</sub>Ca<sub>3-x</sub>Y<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>16-δ</sub> при увеличении концентрации Y в пределах  $0 \le x \le 3,0$ . Установлено, что при замещении Ca на Y в Bi<sub>4</sub>Sr<sub>3</sub>Ca<sub>3-x</sub>Y<sub>x</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>16-δ</sub> повышается концентрация кислорода. Показано, что температура перехода ( $T_c$ =86K) остается практически постоянной в интервале  $0 \le x \le 0,5$ , а при x>0,5 плавно уменьшается до нуля. Предполагается, что постоянство  $T_c$  при x $\le 0,5$  связано с прекращением захвата дырок в структуре ВТСП, т.к. любой сверхлимитный атом (выше значения  $O_{16,5}$ ) занимает новое кристаллографическое положение, на котором захватываются дырки 2 типов: либо Bi<sup>5+</sup>, либо( $O_2$ )<sup>2-</sup>.

В работах [49,50] было произведена замена Са на Fe в висмутовой системе и получены следующие составы:  $Bi_2Sr_4Fe_3O_{12+\delta}$ ,  $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xFe_2O_9$ . В отличие от  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , где атомы Си окружены кислородом по тетрагональное пирамиде в составе с частичным или полным замещением Са железом, имеет место октаэдричная координация, причем часть позиций Fe содержит небольшое количество Fe<sup>4+</sup>, что приводит к появлению вакансий в подрешетке. Изучение электросопротивления показало, что составы  $Bi_2Sr_4Fe_3O_{12+\delta}$  и  $Bi_2Sr_{3-x}Ca_x Fe_2O_9$  не переходят в СП состояние.

Во всех этих работах было показано, что частичная замена Са и Си в составе Bi-Sr-Ca-Cu-O на Nd, Eu, V, Fe,Yb, Ag, Zr, Hf не приводит к заметному улучшению  $T_c$ . При замене Са до  $0 \le x \le 0.5$   $T_c$  остается практически неизменной, а при повышении степени замещения ( $x \ge 0.5$ ) наблюдается сильная деградация вплоть до полного исчезновения СП в висмутовых системах, а замещение Cu ( $0.10 \div 0.15$  части) другими металлами приводит к снижению  $T_c$  на  $10 \div 15$  K.

Краткий анализ литературных данных показывает, что полное замещение отдельных элементов в висмутовых ВТСП на элементы с близким значением ионного радиуса или близостью кристаллических структур приводит к деградации  $T_c$  СП системы. Отметим, что к настоящему времени не выяснена природа высокотемпературной сверхпроводимости, и это, к сожалению, задерживает ведение целенаправленных исследований по получению новых классов СП материалов.

Целью наших работ [51-57] является исследование поведения кинетических коэффициентов в СП соединении Bi-Sr-Ca-Cu-О при замещении кальция цинком, выявление характера и механизма влияния цинка на транспортные и СП свойства висмутовых ВТСП.



Рентгенограмма образцов:  $1-Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ,  $2-Bi_2Sr_2ZnCu_2O_X$ .

Для исследования были выбраны следующие составы: Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>. Образцы Bi-Sr-Ca-Cu-O и Bi-Sr-Zn-Cu-O были синтезированы в Соотношение исходных компонентов атмосфере воздуха.  $Bi_2O_3$ , SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>(ZnO), CuO соответствует соотношению 2:2:2:3. Образцы были синтезированы следующим методом: исходные компоненты SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> (ZnO) и СиО вначале спекались при температуре 1173К в течение 10 часов, затем в соответствии co стехиометрией добавлялся продукт реакции В  $Bi_2O_3$ . Термообработка образцов производилась при 1113К в течение 12 часов с последующей закалкой на воздухе.

Кристаллическая структура новой системы Bi-Sr-Zn-Cu-O была исследована методом рентгенофазного анализа [54] в сравнении с фазовым составом Bi-Sr-Ca-Cu-O. Рентгенограммы синтезированных образцов представлены на Рис.7. Анализ их показывает, что оба образца являются многофазными. Видно, что в системах Bi-Sr-Ca-Cu-O и Bi-Sr-Zn-Cu-O пики, относящиеся к фазе 2212, преобладают над фазой 2223. Содержания фаз 2212 и 2223 в Bi-Sr-Zn-Cu-O системе определены из данных рентгенограм по методике [55,56] и составляют 70% и 30 %, соответственно. Помимо этого, на рентгенограмме присутствуют пики отдельных фаз излишков оксидов металлов, входящих в состав обоих составов. Экспериментальные и расчетные величины межплоскостных расстояний для  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  и  $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_x$  хорошо согласуются между собой. Дифракционные пики на рентгенограмме индицируются в объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) ячейке с параметрами a=b=3,81Å и c=30,83Å.

Исследования фазового состава Bi-Sr-Ca-Cu-O и Bi-Sr-Zn-Cu-O методом рентгенофазного анализа позволили установить, что при замене Ca на Zn в Biсодержащих ВТСП тетрагональная кристаллическая структура сохраняется. Все идентифицированные пики совпадают с незначительными смещениями дифракционных углов. Таким образом, нами были получены сверхпроводящие керамики состава Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>ZnCu<sub>2</sub>O<sub>X</sub>.

Исследования электрофизических характеристик в интервале температур 65÷320К показало, что замена Са на Zn не влияет на СП состояние материала. Указанные ВТСП материалы переходят в СП состояние в интервале 82÷85К (Рис.8).

На Рис.8 представлены температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>X</sub> и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>ZnCu<sub>2</sub>O<sub>X</sub>. Как видно,  $\rho$  в Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>X</sub> в нормальном состоянии до 105K имеет металлический ход. при **78**K происходит сверхпроводящий ФП, относящийся к фазе 2212. Характер температурной зависимости удельного сопротивления Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>ZnCu<sub>2</sub>O<sub>X</sub> показывает, что зависимость р(T) в нормальной фазе имеет полупроводниковый ход с переходом в СП состояние при 82К, что так же подтверждает предположение об образовании при синтезе в основном 2212 фазы.

Также была исследована теплопроводность Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>X</sub> и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>ZnCu<sub>2</sub>O<sub>X</sub> интервале температур 70÷300К. На Рис.9 представлены температурные в зависимости теплопроводности. Электронная доля теплопроводности k<sub>e</sub> в  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  не превышает ~4%, а в  $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_X$  она ничтожно мала. Эти основание экспериментальную кривую k(T)оценки дают принять за температурную зависимость решеточной теплопроводности. Следует заметить, что замещение Са на Zn в Bi-содержащих ВТСП материале приводит к некоторому росту теплопроводности Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>ZnCu<sub>2</sub>O<sub>X</sub>.



**Рис.8.** Температурные зависимости удельного сопротивления в  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x(1)$ ,  $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_x$  (2).

**Рис.9.** Температурные зависимости теплопроводности в Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (1), Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>ZnCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (2).

На основании представленных данных можно полагать, что поведение k(T) в висмутовых BTCП сильно отличается от теплопроводности металлов. кристаллических диэлектриков полупроводников. И классических Эти особенности, в основном, сводятся к малому значению и к очень слабой температурной зависимости k. На наш взгляд, это обусловлено отсутствием строгой кристаллической структуры и высокой концентрацией дефектов в них.

Возрастание решеточной теплопроводности в  $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_X$  в 1,2÷1,3 раза дает основание заключить, что полное замещение атомов Са на Zn несколько уменьшает концентрацию дефектов и улучшает качество висмутовой ВТСП.

#### В.М.АЛИЕВ

Также были проведены исследования температурной зависимости термоэ.д.с. (Рис.10), из которой видно, что в исходном Са содержащем образце, знак термоэ.д.с. соответствует р-типу проводимости, с понижением температуры термоэ.д.с. слегка возрастает и при ФП резко падает до нуля. В образцах с Zn значение S больше, чем в образце с Ca (Puc.10), наблюдается смена знака S на отрицательный, с уменьшением температуры S убывает и при ФП также падает до нуля. Эти данные указывают на сильное вырождение дырок в исходном Ca содержащем образце, что приводит к металлическому температурному ходу S(T).

В результате проведенного исследования впервые получены Ві-содержащие ВТСП, в состав которых введен Zn (Bi-Sr-Zn-Cu-O), и установлено, что вследствие такого замещения происходит смена знака проводимости. Методом рентгенофазного анализа установлено, что при замене Ca в составе Bi-Sr-Ca-Cu-O на Zn кристаллическая структура сохраняется [54].



**Рис.10.** Температурные зависимости термоэ.д.с. в  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  (1),  $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_x$  (2).

В заключение отметим, что к настоящему времени известно около 50 оригинальных слоистых ВТСП-купратов. Время от времени в печати появляются сенсационные сообщения о создании новых ВТСП, проявляющих эффект сверхпроводимости при температурах, значительно выше температуры жидкого азота, даже в области комнатных температур. Такие ВТСП, полученные пока в небольших количествах, очень нестабильны, теряют свои сверхпроводящие свойства в течение нескольких минут, дней или недель. Однако, дальнейшие исследования в области ВТСП материалов, возможно, устранят присущие им недостатки и создадут тем самым еще большие потенциальные возможности для этих материалов.

- 1. Г.Беднорц, К.А.Muller, Z. Phys., 64 (1986) 189.
- 2. Robinson Arthur, Science, 235 (1987) 1571
- 3. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano, Jap. J. Appl. Phys., 27 (1988) L209
- 4. Е.А.Гудлин, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков, *Журн. неорган. Химии*, **41** (1996) 887.
- 5. Д.Т.Бежитадзе, Г.Ф.Тавадзе, Т.Н.Нацвлишвили, Д.Н.Могилянский, Э.Р.Кутелия, Д.М.Асатиани, *СФХТ*, **2** №7 (1989) 108
- 6. Н.Е.Алексеевский, С.Ф.Ким, *СФХТ*, **3** №1 (1990) 78.
- 7. В.В.Демирский, С.В.Лубенец, В.Д.Нацик, М.Н.Сорин, Л.С.Фоменко, Н.М.Чайковская, *СФХТ*, 3 №1 (1990) 84.
- 8. А.Л.Соловьев, В.М.Дмитриев, *ФНТ*, **33** (2007) 32.
- 9. Г.Г.Сергеева, А.А.Сорока, ФНТ, **33** (2007) 864.
- 10. А.Л.Соловьев, В.М.Дмитриев, ФНТ, **32** (2006) 753.

#### ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Cu-O И Bi-Sr-Ca-Cu-O НА ИХ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

- 11. М.А.Оболенский, Р.В.Вовк, А.В.Бондаренко, ФНТ, **32** (2006) 1488.
- 12. Е.Б.Амитин, К.Р.Жданов, А.Г.Блинов, М.Ю.Каменева, Ю.А.Ковалевская, Л.П.Козеева, И.Е.Пауков, *ФНТ*, **31** (2005) 323.
- 13. M.Murakami, N.Sakai, T.Higuchi, S.I.Yoo, Supercond, Sci. Technol., 9 (1996) 1015.
- 14. T.Hirayama, Y.Ikuhara, M.Nakamura, Y.Yamada, Y.Shiohara, J. Mater. Res., 12 (1997) 293.
- 15. E.Goodilin, A.Oka, J.G.Wen, M.Kambara, T.Umeda, Y.Shiohara, *Physica C*, **299** (1998) 279.
- 16. M.Kambara, M.Tagami, X.Yao, E.Goodilin, Y.Shiohara, J. Amer. Cer. Soc., 81 (1998) 2116.
- 17. H.Wu, M.J.Kramer, K.W.Dennis, R.W.McCallum, Physica C, 290 (1997) 252.
- 18. Е.А.Гудилин, А.П.Солошенко, В.В.Ленников, А.В.Кнотько, Д.А.Ветошкин, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков, *Ж. неорган. химии*, **45** (2000) 917.
- 19. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин, Успехи химии, 69 (2000) 3.
- 20. А.И.Головашкин, ФИАН им. П.Н.Лебедева, препринт, М., №10 (2005).
- 21. V.M.Aliev, S.A.Aliev, J.A.Ismailov, A.Sh.Mechtiev, S.S.Raghimov, *Proceedings* of the second symposium on the Solid State Chemistry, Pardubice, Czechoslovakia, June 26-30, (1989), P.V-P- 11/243.
- 22. С.А.Алиев, В.М.Алиев, Дж.А.Багиров, И.А.Исмаилов, А.Ш.Мехтиев, С.С.Рагимов, А.В.Эйнуллаев, препринт № 348, АН Азерб. СССР, институт физики, Баку, (1990) <u>СТР.</u>
- 23.В.М.Алиев, С.А.Алиев, Дж.А.Багиров, И.А.Исмаилов, А.Ш.Мехтиев, С.С.Рагимов, А.В.Эйнуллаев, Известия АН Азербайджана, сер.физикотехн. и мат. наук, №3-4 (1993) 103.
- 24. С.С.Рагимов, В.М.Алиев, Международная конференция «Фазовые переходы, кинетические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, (2004) 113.
- 25. С.А.Алиев, И.А.Исмаилов, А.Ш.Мехтиев, В.М.Алиев С.С.Рагимов, А.В.Эйнуллаев, Тезисы докладов I Всесоюзное совещание по проблемам диагностики материалов ВТСП, Черноголовка, 24-26 апреля, (1989) 151.
- 26. Б.Г.Тагиев, Г.М.Нифтиев, Е.В.Нечаев, Э.Т.Мамедов, И.А.Исмаилов, А.Ш.Мехтиев, А.В.Эйнуллаев, В.М.Алиев, Тезисы докладов I Всесоюзное совещание по проблемам диагностики материалов ВТСП, Черноголовка, 24-26 апреля (1989) 152.
- 27. А.В.Эйнуллаев, П.Г.Рустамов, Г.М.Нифтиев, В.М.Алиев, Исследовавие в области физико-химического анализа «тематический сборник научных трудов БГУ Азерб. Респ. Баку, (1990) 146.
- 28. С.С.Рагимов, В.М.Алиев, Международная конференция «Фазовые переходы, кинетические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, (2007) 159.
- 29. S.A.Aliev, J.A.Baghirov, S.S.Raghimov, S.A.Huseynov, V.M.Aliev, J.A.Ismailov, A. Sh.Mechtiev, Proceedings of the 2 and International Conference ohm Pare Earth Development and Applikation, V., Beijing, China, May, (1991) 27.
- 30. S.A.Aliev, S.S.Raghimov, V.M.Aliev, *Fizika*, **10** №4 (2004) 42.
- 31.В.М.Алиев, С.С.Рагимов, Р.И.Селим-заде, А.Н.Мамедова, *Fizika*, XV №2 (2009) 9.
- 32. В.М.Алиев, С.С.Рагимов, Р.И.Селим-заде, *Fizika*, **15** №2 (2009) 9.
- 33. В.М.Алиев, С.С.Рагимов, Р.И.Селим-заде, М.И.Абдуллаев, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXVII №5 (2007) 33.

- 34. E.M.Engler, V.Y.Lee, A.I.Nazzal, R.B.Beyera, G.Lim, S.S.Parkin, P.M.Grant, M.L.Ramirez, J.E.Varquer, R.J.Savoy, J. Amer. Chem. Soc., 109 (1987) 2848.
- 35. В.В.Немошкаленко, В.Х.Касияненко, Л.И.Николаев, П.В.Гель, С.К.Топлыго, А.Е.Морозовский, *СФХТ*, **3** №6 (1990) 1051.
- 36. *Высокотемпературные сверхпроводники*, Пер. с англ. Под. Ред. Д. Нелсона, М. Уиттинхема, Т.Джорджа, Москва, (1988).
- 37. С.А.Казьмин, В.И.Кайданов, Г.Лейсинг, ФТТ, **30** (1988) 2955.
- 38.В.Д.Гороченко, А.В.Иродова, М.В.Жарников, О.А.Лаврова, Г.В.Ласкова, Г.В.Пилягин, *СФХТ*, **2** №7 (1989) 55.
- 39. И.Ф.Кононюк, В.В.Вашук, Л.В.Махнач, Ю.Г.Зонов, СФХТ, 2 №7 (1989) 77.
- 40. Е.П.Романов, Ю.В.Блинов, С.В.Сударева, Т.П.Криницина, И.И.Акимов, Физ. Мет. и Металловед., **101** (2006) 33.
- 41. M.N.Knan, M.Khizar, J.Mater. Sci., 34 (1999) 5833.
- 42. X.I.Sun, X.Zhao, L.Wang, Q.F.Zhae, W.B.Wu, G.Lix, Phyzica C, 324 (1999) 193.
- 43. А.В.Гаршев, Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов", М., (2000) 341.
- 44. С.А.Недилько, И.В.Голубева, Е.Г.Зенькович, А.Л.Мороз, Л.Р.Недилько, *Укр. хим. ж.*, **68** №7-8 (2002) 82.
- 45. A.M.Geoge, C.G.S.Pillai, Solid State Commun., 67 (1988) 875.
- 46. Е.М.Гололобов, Н.А.Прыткова, Ж.М.Томило, Д. М.Турцевич, Н.М.Шиманская, *Письма в ЖЭТФ*, **48** (1988) 384.
- 47. A.Manthiram, J.B.Goodenough, Appl. Phys. Lett., 53 (1988) 420
- 48. Y.Ando, K.Fukuda, S.Kondoh, M.Sera, M.Onoda, M.Sato, *Solid State Commun.*, **67** (1988) 815.
- 49. R.Retoux, C.Michel, M.Hervieu, N.Nguyer, B.Raveau, Solid State Commun., 69 (1989) 599.
- 50. M.Hervieu, C.Michel, N.Nguyen, B.Raveau, *Eur J. Solid State and Inorg. Chem.*, **25** (1988) 375.
- 51.С.С.Рагимов, В.М.Алиев, Международная конференция «Фазовые переходы, кинетические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, (2007) 159.
- 52. В.М.Алиев, С.А.Алиев, С.С.Рагимов, Р.И.Селим-заде, А.Н.Мамедова, *Fizika*, **XVI** №2 (2010) 15.
- 53. С.А.Алиев, В.М.Алиев, Дж.А.Багиров, И.А.Исмаилов, А.Ш.Мехтиев, С.С.Рагимов, Х.Г.Гасанов, Препринт НПО Космических Исследований, Баку, (1990) 42.
- 54. С.С.Рагимов, В.М.Алиев, *J.Fizika*, **62** (2005) 232.
- 55. V.M.Aliev, S.S.Raghimov, R.I.Selimzade, A.N.Mamadova, Fizika, 14 №4 (2008) 29.
- 56. В.М.Алиев, С.С.Рагимов, М.И.Абдуллаев, *Fizika*, **13** №1-2 (2007) 208.
- 57. S.A.Aliev, J.A.Bagirov, S.S.Raghimov, H.G.Gasanov, V.M.Aliev, I.A.Ismailov, A.Sh.Mechtiev, *Physics of Multicomponent Semiconductors Booklet of the Abstracts Baku*, (1992) 57.

# Y-Ba-Cu-O VƏ Bi-Sr-Ca-Cu-O SİSTEMLƏRİNDƏ MÜXTƏLİF ELEMENTLƏRİN ƏVƏZ OLUNMASININ İFRATKEÇİRİCİLİYƏ TƏSIRİ

# V.M.ƏLİYEV

İşdə yeni yüksəktemperaturlu ifratkeçirici materialların alınma istiqamətləri təhlil olunur. İşin məqsədi Y-Ba-Cu-O və Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemlərinin tərkibinə daxil olan Y və Ca elementlərini qismən və ya tamamilə digər elementlərlə əvəz etmək və bu əvəzetmənin ifratkeçiriçiliyə təsirini öyrənməkdir.

#### ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Cu-O И Bi-Sr-Ca-Cu-O НА ИХ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Tədqiqat nətiçəsində təsdiq edilmişdir ki, ifratkeçiriçi Y- Ba-Cu-O sistemində ittriy elementinin ən yaxşı əvəzedici heterovalent kadmi elementidir. Alinmiş material ifratkeçiriçilik qabliyyətini saxlayır və ilkin tərkibə nisbətən yüksək elektrofiziki xassələrə malikdir.

Bi-Sr-Ca-Cu-O ifratkeçirici sistemində Ca elementinin Zn elementi ilə əvəz olunması tədqiq olunmuşdur. Əvəzolunma nəticəsində alınmış  $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_x$  82K temperaturda ifratkeçirici halda olur.Göstərilmişdir ki, bu əvəzetmə nəticəsində materialın istilikeçirməsi yaxşılaşır və eyni zavanda onun deşik keçiriçiliyi elektron keçiriciliyi ilə əvəz olunur.

#### THE INFLUENCE OF SUBSTITUDE BY VARIOUS ELEMENTS IN Y-Ba-Cu-O AND Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEMS ON ITS SUPERCONDUCTOR PROPERTIES

#### V.M.ALIEV

The synthesis methods of new hightemperature superconductors (HTSC) by partical and full substitudes of the Y, Ca in Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O- systems have been analysed in ihis review.

The investigate results permited to establish the best Y-substitute variant in Y-Ba-Cu-O is a substitude by geterovalent Cd. This material rests the HTSC-state, in possesses to some advantage of electrophysical characteristics in a comparison of base-system.

The full Ca-substitude in Bi-Sr-Ca-Cu-O by Zn has been investigated. This obtained  $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_x$  composition turns into superconducting state at T=82K. Alt is shown the Ca-substitude by Zn beads to rese of the heat conductivity; the conduction-type in ceramic changes to electron tyro.

Редактор: О.Самедов

# INFLUENCE OF ACCELERATED ELECTRON RADIATION ON THE FOTOELECTRIC PROPERTIES OF AlGaAs-GaAs SOLAR CELLS

# R.S.MADATOV, G.M.SUJUDI, A.M.ALLAHVERDIEV, U.M.MUSTAFAEV

Institute of Radiation Problems, Azerbaijan National Academy of Sciences AZ 1143, Baku, F.Aghayev str., 9

The impact of accelerated electrons (4.5 MeV) on the photoelectric properties of the solar elements produced on the base of AlGaAs-GaAs was studied. If was revealed that during irradiation photosensitivity decreases in the short-wave region of spectrum and slips down to the long-wave region of spectrum.

The parameters of heterojunction (coefficient of perfection  $\beta$  and saturation current I<sub>0</sub> etc.) were calculated.

It was shown that the radiation defects formed in the upper layer of  $pAl_{0.75}Ga_{0.25}As$  play the main role for the degradation of the energy parameters.

#### INTRODUCTION

Though solar cells (SC) produced on the base of  $A^3B^5$  compounds and theirs solid solutions are used in different fields of technology, their radiation resistance still remains an unsolved problem. It has been determined that after a long-term operation of solar cells in the radiation zone the degradation of their energy parameters are observed which results in the reduction of their operation time [1-3]. The reasons are the decrease in the inner quantum efficiency and the rise in the speeds of generation- recombination and surface recombination processes. On the other hand, it should be taken into consideration that the degradation of the structural parameters-coefficient of perfection  $\beta$ , and saturation current I<sub>0</sub>, series resistance R depends on the nature of structural defects, the probability of complex generation and the interaction of defects. Just for this reason in order to increase the radiation resistance of the initial material different methods have been used but the problem hasn't found its solution yet. For this purpose the impact of accelerated electron radiation on the photoelectric properties of solar cells produced on the base of AlGa-GaAs has been studied.

# EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The heterojunction has been prepared on the base of nGaAs-pGaAs-pAl<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub> by liquid epitaxy method [4]. The zinc-alloyed solid solution layer of the thickness of 15÷20mkm on the substrate of nGaAs (n=1÷3·10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>) has been grown. The thickness of pGaAs layer is ~1mkm and during the growing process zinc has been diffused. In order to reduce the ohmic loss of the structure p-layer has been alloyed by a high-concentration impurity (acceptor) and in order to improve the coefficient of accumulation of photo-generated carriers the upper layer has been produced in the form of grid (Fig.1). The surface area of the prepared sample is ~2cm<sup>2</sup>. During measuring the photoelectric characteristics a solar radiation simulator (AM-1.5) has been used and the volt-ampere characteristics have been measured

under direct solar radiation.

The short circuit current of the solar cells produced under direct solar radiation ( $P_g=91 \text{ mW/cm}^2$ ) has been  $I_{SC}=20\div25\text{mA/cm}^2$ , the open circuit voltage- $V_{OC}=0.92\div0.95V$  and the coefficient of efficiency  $-\eta =16\div20\%$ . The samples have been radiated at ELIT-6 equipment by electron beam with the energy of 4.5 MeV.

At different illuminations of  $pAl_{0.75}Ga_{0.25}As$ -pGaAs-nGaAs the influence of electron radiation on volt-ampere characteristics (VAC) has been studied. In Fig. 2 we can see that  $I_{sc}$  decreases with the increase of radiation dose and  $V_{oc}$  changes slightly. In

Fig. 2 it is given that the parameters calculated according to the curves 1-3 shown in Fig 1, depend on the radiation dose. It has been determined that under the impact of electron radiation the short circuit current  $I_{sc}$  and the coefficient of efficiency  $\eta$  undergo severe changes, while  $V_{oc}$  –open circuit voltage slightly changes.



**Fig.1.** Volt-ampere characteristics of solar cells before and after irradiation: 1.0; 2. 10<sup>15</sup>; 3. 2. 10<sup>16</sup>el/cm<sup>2</sup>.

Fig.2. The dependence of  $I_{SC}$ ,  $U_{OC}$ ,  $\eta$  on the irradiation.

In  $I_{sc}(P)$  and  $V_{oc}(P)$  dependences under the impact of electron radiation the photocurrent is observed to change (curves 1-3 in Fig.3). It can be seen that the change of  $V_{oc}(P)$  depending on the radiation dose is about 20% in comparison with  $I_{sc}$  (P) in Fig.3. At the result of isochronous annealing in the irradiated samples (T=400<sup>o</sup>C, t=30min) the short circuit current  $I_{sc}$  is not completely recovered, which justifies that the radiation defects form in pAl<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>As layer.

The comparison of the obtained results with theoretical and experimental works [1,4] shows that the radiation defects have formed in p-Al<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub> region with wide band gap. In order to experimentally verify this fact the impact of electron radiation on the spectral characteristic of these elements has been investigated. The comparison of the photocurrent values on the base of the curves 1-3 in (I<sub>f</sub>( $\lambda$ ) dependence shows that photocurrent undergoes severe changes in the short-wave region of the spectrum in Fig.4.





Fig.3. Lux-ampere characteristics at different irradiation:  $I_{OS}$  -1-0.2-2·10<sup>15</sup>, 3- 2·10<sup>16</sup>el/cm<sup>2</sup>;  $U_{OC}$  - 4-5·10<sup>15</sup>, 6- 2·10<sup>16</sup>el/cm<sup>2</sup>.

Fig. 4. Spectral characteristics of the heterojunction at different irradiation: 1 - 0;  $2 - 10^{15}$ el./cm<sup>2</sup>;  $3 - 2 \cdot 10^{16}$ el/cm<sup>2</sup>.

The obtained result conforms to the theoretical and experimental results obtained in the heterojunctions radiated by electrons with the energy of 1MeV [5]. The comparison of the theoretical and experimental data on the photoenergy parameters of pAlGaAs-pGaAs-nGaAs heterojunction shows that the diffusion path of minority charge carriers  $L_n$  decreases from 7.5 to 5µm which justifies that after irradiation the growth of the recombination processes occur.

It is known that the penetration depth of light quanta in substance depends on the amount of quantum energy incident on the surface and the penetration depth on the maximal absorption band of GaAs equals to 4-6  $\mu$ m. It should be taken into account that in order to provide maximum efficiency of solar cells the thickness of pAl<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>As layer has been selected equal to 10-16 mkm [6]. The comparison of these facts and the obtained results proves once more that the radiation defects form on pAl<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>As layer. The difference of the obtained result from the one obtained during the irradiation of the corresponding structure [3] by protons verifies our result too.

In order to study the impact of irradiation on the structural parameters and the volt-ampere characteristics (VAC) before and after irradiation by accelerated electron beam at the temperature of 300K have been analyzed. In Fig.5 we can see that some



anomalies are observed at low radiation doses  $(2 \times 10^{15} \text{ elec./cm}^2)$  and at  $V \ge V_d (V_d - V_d)$ potential barrier height, curves 1 and 2 curves) in I (V) dependence. It shows that the primary structural defects form due to annealing during radiation and are mentioned in the works [6]. But at high radiation doses  $(10^{16}-10^{17} \text{ elec/cm}^2)$  some changes occur in VAC especially in V<V<sub>d</sub> values. In order to study these facts on the base of lg I (V) and C (V) dependences the mechanism of current transfer has been studied.

# Fig.5.

Volt-Ampere characteristics of solar cells before and after irradiation:  $1 - 10^{16}$  el./cm<sup>2</sup>;  $2 - 10^{15}$  el./cm<sup>2</sup>; 3 - 0.

It's been determined that at small values of voltage VAC in the forward direction obeys the exponential law. At the values of voltage higher than 0.6 V the linearity of VAC disorders due to the high resistance of the basic material.

# RESULTS AND DISCUSSION

The values-coefficient of perfection  $\beta$  and saturation current  $I_0$  of the diode calculated on the base of the curves vary in the range of 1.35-2 and  $10^{-10}$ - $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>. The time histories of  $\beta$  and  $I_0$  show that the current transfer mechanism depends on the generation-recombination processes in space charge region. During electron radiation  $(10^{12}-10^{16} \text{ elec./cm}^2)$  the values of  $\beta$  and  $I_0$  change respectively in the range of 1.5-2.6 and  $10^{-8}-10^{-7}$ A/cm<sup>2</sup> which justifies that in space charge region of the heterojunction generation-recombination centers form after irradiation.

In order to determine the concentration of photoactive centers the linear part of  $\frac{1}{C^2} \sim f(V_{rev})$  dependence has been used and it has been revealed that before and after

radiation the concentration of the centers equals respectively to  $4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and  $1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ( $\Phi = 10^{16} \text{ elec./cm}^2$ ). The thickness of potential barrier, the concentration of impurity levels (V<sub>D</sub>, N<sub>A</sub> and N<sub>D</sub>) has been calculated (0.9 V; 1-5  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ; 2  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). The analysis of the obtained values shows that at the result of electron radiation the doping profile in the space charge region slightly changes. The relation of N<sub>A</sub>-N<sub>D</sub><N<sub>f</sub> proves that the recombination centers generate on pGaAs layer. The obtained results conform to theoretical considerations and experimental results. The concentration of recombination centers is observed to increase at heteroboundary and in surficial region under the impact of radiation.

- 1. В.М.Андреев., В.Р.Ларионов, В.Д.Румянцев, Письма в ЖТФ, 9 (1983) 1251.
- 2. R.Sahai, D.D.Edivall, J.S.Harris, Apll. Phys. Lett., 34 (1979) 147.
- 3. А.М.Аллахвердиев, В.М.Андреев, Б.В.Егоров, Ш.Ш.Шахмухамедов, ЖТФ, **55** (1985) 2004.
- 4. В.М.Андреев,Б.В.Егоров,В.М.Лантратов и др., *ЖТФ*, **53** (1983) 1658.
- 5. G.H.Walker, E.J.Conway, Proc. Intern. Solar Energy Soc. Cong.-N.Y., Pergamon Press, (1978) 575.
- 6. В.М.Андреев, А.А.Алаев, Г.М.Гусинский, М.Б.Каган и др., *Гелиотехника*, №3 (1989) 3.

# AIGaAs-GaAs-GÜNƏŞ ELEMENTLƏRİNİN FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ SÜRƏTLƏNDİRİLMİŞ ELEKTRON ŞÜALARININ TƏSIRİ

# R.S.MƏDƏTOV, Q.M.ŞUSİDİ, A.M.ALLAHVERDİYEV, Y.M.MUSTAFAYEV

Sürətləndirilmiş elektronların (4,5MeV) AlGaAs-GaAs günəş elementlərinin elektrik və fotoelektrik xassələrinin deqradasiyasına təsirinin nəticələri göstərilir. Aşkar olunmuşdur ki, şüalanmadan sonra fotohəssaslıq qısa dalğa oblastında azalır.Heterokeçidin parametrləri hesablanmış və radiasiya defektlərinin təbiəti müəyyən olunmuşdur.

#### ВЛИЯНИЕ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ AlGaAs-GaAs СТРУКТУР

# Р.С.МАДАТОВ, Г.М.СУСИДИ, Ф.М.АЛЛАХВЕРДИЕВ, Ю.М.МУСТАФАЕВ

Приводятся результаты влияния облучения ускоренными электронами (4,5МэВ) на деградацию фотоэлектрических свойств СЭ, изготовленных на основе AlGaAs-GaAs. Обнаружено, что после облучения фоточувствительность уменьшается в коротковолновой области спектра. Вычислены параметры гетероперехода (коэффициент идеальности  $\beta$ , ток насыщения  $I_0$  и др.). Показано что в деградации энергетических параметров гетероперехода основную роль играют радиационные дефекты, образованные в верхним слое  $pAl_{0.75}Ga_{0.25}As$ .

Редактор: Т.Джафаров

# ФОТО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ GaS, АКТИВИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ

# Б.Г.ТАГИЕВ<sup>1,2</sup>, С.А.АБУШОВ<sup>1</sup>, О.Б.ТАГИЕВ<sup>1,3</sup>, Г.Ю.ЭЙЮБОВ<sup>1</sup>

Институт Физики НАН Азербайджана<sup>1</sup> AZ 1143, г.Баку, просп.Г.Джавида, 33 Академия Авиации<sup>2</sup> AZ 1045, г.Баку, Бина, 25-ый км <sup>3</sup>Бакинский филиал МГУ им. М.В. Ломоносова AZ 1141, г.Баку, ул. Ф.Агаева, 14

В слоистых кристаллах GaS, активированных редкоземельными ионами Yb<sup>3+</sup>, исследованы фотолюминесценция (ФЛ) в области температур 77÷300К, кинетика затухания ФЛ при различных температурах и термолюминесценция (ТЛ). Установлено, что узкополосное излучение в области 0,9÷1,1мкм обусловлено внутрицентровыми переходами  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  иона Yb<sup>3+</sup>, время жизни возбужденного состояния  ${}^{2}F_{5/2}$  иона Yb<sup>3+</sup> почти не зависит от температуры и составляет ~140µs. По спектрам термолюминесценции определены энергии активации ловушек, которые составляют 0.30; 0.35; 0.43; 0.65 и 0.81эВ.

### ВВЕДЕНИЕ

Фотолюминесценция (ФЛ) монокристалла сульфида галлия, активированного редкоземельным ионом Yb<sup>3+</sup>, впервые была исследована в [1]. Однако в этой работе нет информации о кинетике затухания люминесценции и термолюминесценции в этом кристалле. Анализ литературы показывает, что кинетика затухания люминесценции и термолюминесценция в кристалле GaS: Yb не исследованы [3-14]. Исследование кинетики ФЛ, обусловленной внутрицентровыми излучательными переходами, И термолюминесценции позволяет определить время возбужденного состояния редкоземельного иона и энергетический спектр ловушек, играющих важную роль в генерационно-рекомбинационных процессах в широкозонных кристаллах. Целью настоящей работы является определение времени возбужденного состояния ионов Yb<sup>3+</sup> и энергии активации ловушек в кристаллах GaS, активированных редкоземельным элементом иттербий. Для достижения поставленной цели нами исследованы фото- и термолюминесценция (ТЛ) слоистых кристаллов GaS: Yb в интервале температур 77÷300К.

#### ЭКСПЕРИМЕНТ

Соединение GaS синтезировано из элементов Ga и S, взятых в стехиометрических соотношениях в графитизированных кварцевых ампулах откачанных до  $10^{-4}$ мм. рт. ст. в однотемпературной печи сопротивления при температуре  $1030^{\circ}$ С. Примесь Yb в шихту добавлялась в виде металла. После синтеза проводился отжиг в течение 24 часов при температуре 600°С. Выращивание монокристаллов проводилось видоизмененным методом Бриджмена. Исследование фотолюминесценции проводилось на установке СДЛ-1. Источником возбуждения служил непрерывный Не-Cd лазер ( $\lambda_{воз}$ =441,6 нм), приемниками излучения служили ФЭУ-39А и ФЭУ-62. Кинетика затухания ФЛ исследовалась с помощью импульсного азотного лазера ЛГИ–21 ( $\lambda_{воз}$ =337.1нм, 10нс). ТЛ возбуждалась излучением ртутной лампы ПРК-4 и исследовалась по методике описанной в работе [2].

# ФОТО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ GaS, АКТИВИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 представлен спектр фотолюминесценции монокристаллов GaS, легированных 0,15ат.% Yb, зарегистрированный при 77К в спектральной области 0,48÷0,65мкм. В этом спектре в области 0,48÷0,49мкм наблюдается слабая тонкая структура, состоящая из узких пиков при 0,4820, 0,4850 и 0,4895мкм, а в области 0,49÷0,65мкм – широкая бесструктурная полоса с максимумом при 0,528мкм. С ростом процентного содержания иттербия (0,05÷0,15ат.%) интенсивность широкой полосы и слабых пиков в области 0,48÷0,49мкм уменьшается.



Спектр фотолюминесценции монокристаллов GaS: 0.15ат% : Yb в области 0,48–0,65мкм при 77К.



В ближней инфракрасной области спектра (0,98÷1,1мкм) в интервале температур 77÷300К наблюдается тонкая структура, состоящая из узких пиков излучения. При 77К в указанной области пики соответствуют (Рис.2, кр.1) длинам волн – 0,9852, 0,9864, 1,0390, 1,0409 и 1,0450мкм. Следует отметить, что с ростом процентного содержания иттербия в GaS интенсивности узких линий в инфракрасной области спектра увеличивается. С повышением температуры до 300К (кр.2) интенсивность этих пиков резко уменьшается, а полуширина их заметно не изменяется, слабые пики при 0,9852 и 1,0409мкм исчезают.

Сравнение спектров фотолюминесценции GaS:Yb со спектрами поглощения и излучения нелегированных монокристаллов GaS позволяет заключить, что тонкая структура в области 0,48÷0,49мкм связана с непрямым краевым излучением монокристаллов GaS [3-6]. Малая полуширина и энергетические положения линий при 0,4828 и 0,4860мкм соответствуют излучательным распадам непрямого свободного и связанного [3,5,6] экситонов в GaS при 77К. Бесструктурная полоса в области 0,49÷0,66мкм связана с дефектами кристаллической решетки и неконтролируемыми примесями. Интенсивные линии, наблюдаемые в ближней инфракрасной (ИК) области спектра GaS:Yb, в спектрах излучения нелегированных кристаллов GaS нами и авторами ряда работ [3,7-14] не наблюдались. Следовательно, интенсивные узкие пики в ближней ИК-области ( $\lambda$ =0,9÷1,1мкм) обусловлены внутрицентровыми переходами <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ионов Yb<sup>3+</sup>.



 $Yb^{3+}$ ( $\lambda$ =0,9864мкм) при различных температурах в координатах lgI-t представлена на Рис.3. Видно, что затухание люминесценции носит экспоненциальный характер. Время жизни возбужденного состояния <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> ионов  $Yb^{3+}$ , определенное по кривым затухания, не зависит от температуры в интервале 77÷270К и равно 140мкс.

#### Рис.3.

Кинетика затухания фотолюминесценции Yb<sup>3+</sup> при различных Yb<sup>3-</sup> в GaS: 0.15ат. температурах (К) : 1-77, 2-170, 3-270К.

Следует отметить, что в отличие от ионных кристаллов, активированных ионами Yb<sup>3+</sup>, в монокристаллах GaS: Yb спектры излучения в ближней ИК области имеют сдвиг в длинноволновую сторону, как и в монокристаллах GaP и InP, активированных ионами Yb<sup>3+</sup> [15-18]. Это, по-видимому, связано с сильной экранизацией 4f оболочки (случай слабого кристаллического поля [19,20]) и тем, что атомы второй координационной сферы (Ga) не оказывают заметного влияния на переходы внутри 4f электронной конфигурации.



Спектр термолюминесценции монокристаллов GaS: Уb при различных скоростях нагрева: 1-0,67K/c, 2-1,96K/c.

Спектр термолюминесценции монокристаллов GaS: Yb (Рис.4) представляет собой широкую полосу, охватывающую область температур 100÷440К и состоящую из пяти перекрывающихся полос с максимумами около 140, 164, 204, 306 и 376К. Полуширины полос соответственно равны 26, 33, 69, 50 и 50К. С увеличением скорости нагрева интенсивности полос увеличивается. Низкотемпературная часть первой полосы имеет большую протяженность (T<sub>m</sub>-T<sub>1</sub>>T<sub>2</sub>-T<sub>m</sub>), чем высокотемпературная. Это соответствует кинетике первого порядка [21-24]. У остальных четырех полос протяженность высокотемпературной части больше, чем низкотемпературной, т.е. для них выполняется условие кинетики второго порядка (T<sub>m</sub>-T<sub>1</sub><T<sub>2</sub>-T<sub>m</sub>). Результаты исследования ТЛ анализированы на основе теорий и моделей, развитых в работах [21-24]. Для определения энергии активации ловушек мы пользовались формулами для кинетики первого и второго порядка [21]:

$$E_t = \frac{kT_m^2}{\delta} \quad , \tag{1}$$

ФОТО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ GaS, АКТИВИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ

$$E_t = \frac{2kT_m^2}{\delta},\tag{2}$$

где  $E_t$  – энергия активации ловушек, k – постоянная Больцмана,  $T_M$  – температура максимума полосы ТЛ,  $\delta = T_2$ -  $T_m$  - высокотемпературная полуширина спектра ТЛ.

Вычисленные по формулам (1) и (2) энергии активации ловушек равны: 0.37, 0.40, 0.23, 0.58 и 0.94эВ. Частотный фактор для кинетики первого и второго порядка определяли по формулам [21]:

$$S = 2.67 \cdot \frac{\beta}{W} 10^{\frac{T_m}{W}} , \qquad (3)$$

$$S = \beta \frac{(E/kT_m)^2 \exp(E/kT_m)}{T_m (E/kT_m + 2)} ,$$
 (4)

где  $\beta$ - скорость нагрева K/c, W=T<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>. полная полуширина спектра ТЛ. Определенные по формулам (3) и (4) частотные факторы для кинетики первого и второго порядка равны:  $1,3\cdot10^{13}, 4,9\cdot10^{11}, 2,6\cdot10^{9}, 1,4\cdot10^{8}$  и  $1,8\cdot10^{11}$ с<sup>-1</sup>.

Поскольку в спектрах ТЛ первые три полосы имеют большие перекрытия, для определения энергии аактивации ловушек, ответственных за наблюдаемые широкие полосы ТЛ, пользовались также формулой [24]:

(5)

где  $T_m$  – температура максимума полос TЛ, k – постоянная Больцмана, A – постоянная, значение, которая изменяется в пределах 15÷30 [25,26]. Вычисленные по формуле (5) энергии активации ловушек в GaS:Yb составляют: 0,30; 0,35; 0,43; 0,65 и 0,81эВ. Сравнение значений энергии активации ловушек, определенных по формулам (1), (2) и по формуле(5), показывает удовлетворительное согласие между ними.

Таким образом, исследования спектров ФЛ, кинетики затухания излучения Yb<sup>3+</sup> при различных температурах, а также термолюминесценции в кристаллах GaS, активированных Yb, показывают:

- кинетика затухания излучения, связанного внутрицентровым переходом  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  ионов Yb<sup>3+</sup>, экспоненциальна и время жизни возбужденного состояния  ${}^{2}F_{7/2}$  иона Yb<sup>3+</sup> не зависит от температуры и составляет 140мкс;
- энергии активации ловушек, ответственных за широкополосную ТЛ, определенные двумя разными способами, имеют удовлетворительное согласие и соответственно равны равны: 0,37, 0,40, 0,23, 0,58 и 0,94эВ и 0,30; 0,35; 0,43; 0,65 и 0,81эВ; частотные факторы составляют 3.10<sup>13</sup>, 4,9.10<sup>11</sup>, 2,6.10<sup>9</sup>, 1,4.10<sup>8</sup> и 1,8.10<sup>11</sup>c<sup>-1</sup>.
- 1. B.G.Tagiev, G.M.Niftiev, S.A.Abushov, Phys. Stat. Sol. (b), 118 (1983) k13.
- 2. A.N.Georgobiani, S.A.Abushov, F.A.Kasymova, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev, P.Benalloul, C.Barthou, *Inorg. Mater.*, **42** (2006) 1188.
- 3. A.Mercier, E.Mooser, J.P.Voitchovsky, J. Luminescence, 7 (1973) 241.
- 4. Б.С.Разбирин, М.И.Караман, В.П.Мушинский, А.Н.Старухин, Е.М.Гамарц, *ФТП*, **12** (1978) 33.
- 5. В.П.Мушинский, М.И.Караман, Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халкогенидов галлия и индия. Кишинев, (1975) 79.
- 6. Г.Л.Беленький, М.О.Годжаев, Э.Ю.Салаев, Письма в ЖЭТФ, 28 (1977) 1233.
- 7. Г.А.Ахундов, Получение монокристаллов  $A^{III}B^{VI}$  и исследование их физических свойств, Автореф. док. дисс. физ.-мат. наук. Баку, (1967) 44.
- 8. A.Cingolani, A.Manafra, P.Tantalo, and C.Paorici, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **4** (1971) k83.

- 9. J.L.Brebner, E.Mooser, Proc. Intern. Conf. on Luminescence, Budapest, (1966) 1935.
- 10. М.И.Камаран, В.П.Мушинский, *ФТП*, **4** (1970) 783.
- 11. E.Aulich, J.L.Brebner, E.Mooser, Phys. Stat. Sol., 31 (1969) 129.
- 12. Г.А.Ахундов, И.Г.Аксянов, *ФТП*, **3** (1969) 912.
- 13.G.D.Guseinov, S.G.Abdullaeva, I.G.Aksianov, V.A.Gadjiev, Mat. Res. Bull., 12 (1977) 207.
- 14. А.Г.Багиров, С.Ю.Багиров, Э.Ю.Салаев, *ФТП*, **16** (1982) 2166.
- 15. В.А.Касаткин, Ф.П.Кесаманлы, Б.Е.Саморуков, ФТП, **12** (1978) 1644.
- 16. В.А.Касаткин, В.Г.Макаренко, В.Ф.Мастеров, Б.Е.Саморуков, *ФТП*, **14** (1980) 1832.
- 17. П.Герлих, Х.Каррас, Г.Кетитц, Р.Леман, Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. М.: Наука, (1966) 208 с.
- 18. В.Ф. Мастеров, В.В. Романов, К.Ф.Штельмах, ФТТ, 25 (1983) 1435.
- 19. К. Бальхаузен, Введение в теории поля лигандов, М.: Мир, (1964) 360 с.
- 20. И.Б.Берсукер, Электронное строение и свойства координационного соединения. Л.: Химия, (1976) 208.
- 21. D.R.Rao, Phys. Stat. Sol. (a), 22 (1974) 337.
- 22. Yu.A.Gorochovatsky, G.F.Bordovsky, Termoactivation current spectroscopy of highresistence semiconductors and insulators, Nauka, Moscow, (1991) 245.
- 23. A.Mentel, Phys. Stat. Sol. (a), 130 (1992) k169.
- 24. F.Urbach, Wien. Ber. Abt. B., 11a N139 (1930) 353.
- 25. J.T.Randall, Wilkins M.N.F. Proc. Roy. Soc. London, A184 (1945) 366.
- 26. K.W.Boer, Oberlander S. Ann. Phys., F.7 Bd. 2 No.3/4 (1958) 130.

#### Yb İLƏ AŞQARLANMIŞ GaS MONOKRİSTALLARININ FOTO- VƏ TERMOLÜMİNESSENSİYASI

# B.H.TAĞİYEV, S.A.ABUŞOV, O.B.TAĞİYEV, Q.Y.EYYUBOV

 $Yb^{3^+}$ nadir torpaq ionuları ilə aşqarlanmış GaS monokristallarının 77÷300 K temperatur intervalında fotolüminessensiyası (FL) , müxtəlif temperaturlarda FL sönməsinin kinetikası və termolüminessensiyası (TL) tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 0,9-1,1 µm sahəsindəki ensiz şüalanma zolağı  $Yb^{3^+}$ ionunun mərkəzdaxili  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  keçidi ilə bağlıdır,  $Yb^{3^+}$ ionunun  $^2F_{5/2}$  həyəcanlaşmış halının yaşama müddəti temperaturdan asılı deyil və ~ 140 µs. TL spektrlərindən tələlərin yerləşmə dərinliyi 0,3; 0,35; 0,43, 0,65 və 0,81 eV müəyyən edilmişdir.

# PHOTO- AND THERMOLUMINESCENCE OF THE GaS SINGLE CRYSTALS RARE EARTH ${\rm YB}^{\rm 3+}$ IONS DOPED

# B.G.TAGIEV, S.A.ABUSHOV, O.B.TAGIEV, G.Y.EYYUBOV

Photoluminescence (PL) in the temperature range 77÷300K, the kinetics of luminescence decay at different temperatures and thermoluminescence (TL) have been investigated in the GaS single crystals, rare earth Yb<sup>3+</sup> ions doped. It has been established that the narrow-band radiation at the 0,9÷1,1µm due to the  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  intracenter transitions of the Yb<sup>3+</sup>. The lifetime of the  ${}^{2}F_{5/2}$  excited state of Yb<sup>3+</sup> was almost independent of the temperature and was ~ 140µs. The depth of traps have been determined from the thermoluminescence spectra, which were 0,3; 0,35; 0,43, 0,65 and 0,81eV.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ КООРДИНАЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ В ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ КАРНОЗИНА С АТОМАМИ МЕДИ И ВОДЫ

# С.Д.ДЕМУХАМЕДОВА<sup>1</sup>, И.Н.АЛИЕВА<sup>1</sup>, Н.М.ГОДЖАЕВ<sup>1,2</sup>

Бакинский Государственный Университет<sup>1</sup> AZ 1148, г.Баку, ул.З.Халилова, 23 Университет Гафгаз<sup>1,2</sup> AZ 0101, г.Баку, Сумгаитское шоссе, 16 км

В работе полуэмпирическими методами квантовой химии в приближении PM3 исследовано электронное строение димерных комплексов двух таутомерных форм карнозина (L-CA, β-аланил-L-гистидина) с атомами меди и молекулами воды, изучено их влияние на заселенность атомных орбиталей в координационных полостях этих соединений.

### ВВЕДЕНИЕ

Карнозин (L-CA, β-аланил-L-гистидин) принадлежит к числу наиболее изученных пептидных молекул природного происхождения, однако, интерес к нему возрастает с каждым годом в связи с открытием новых уникальных свойств этого соединения [1-15]. Карнозин синтезируется с помощью фермента карнозинсинтетазы в строго определенных органах (головном мозге, хрусталиках глаз, сердце, скелетных мышцах, почках, коже и слизистой желудка) и играет решающую роль для сохранения оптимальной структуры и функций этих органов. Он противодействует процессу старения организма, связанному с уменьшением активности карнозин-синтетазы, защищает белки от гликозилирования, а молекулы и клетки от окисления активными формами кислорода. Карнозин также используется для защиты клеток и тканей от тяжелых (свинец, ртуть, мышьяк, кадмий) и прооксидантных металлов (железо, медь, цинк), способствующих окислению клеток. Систематическое изучение природных гистидинсодержащих антиоксидантов, к числу которых относится карнозин, его природные и синтетические аналоги, открывает перспективы для создания новых лекарственных препаратов с широким спектром фармакологической активности.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования комплексов карнозина с атомами металлов, поскольку, связываясь с тяжелыми и прооксидантными металлами, карнозин выводит их из организма. Наиболее изученными являются моно- и димерные комплексы карнозина с Cu(II). Первоначальная информация о взаимодействии Cu(II) с карнозином была получена кислотно-основным титрованием лиганда в присутствии и в отсутствии этого катиона [11]. Кристаллический комплекс карнозина с Cu(II) был получен путем взаимодействия между Cu(OH)<sub>2</sub> и карнозином или смешиванием водных растворов лиганда и нитрата меди и доведением рН до 8,0 раствором КОН [16]. Полученный комплекс представляет собой димер, в котором каждый ион Cu(II) имеет координационное число 5. При этом четырьмя ближайшими атомами лиганда являются азот концевой аминогруппы, амидный азот, карбоксильный кислород первой молекулы дипептида и азот N<sup>3</sup> имидазольного остатка второй пептидной молекулы димера. Это означает, что каждая молекула карнозина связана с двумя разными центральными атомами Cu(II). Пятым лигандом каждого катиона, завершающим тетрагонально-пирамидальную структуру, является молекула воды. Исследования растворов методом ЭПР не выявили образования димеров при комнатной температуре [20]. Последующие же измерения при низких температурах позволили обнаружить термическое равновесие между мономерной и димерной формами [21]. Другие исследования растворов с применением ЯМР- и ЭПРспектроскопии показали, что в диапазоне рН 5-7 и при высоком соотношении

# С.Д.ДЕМУХАМЕДОВА, И.Н.АЛИЕВА, Н.М.ГОДЖАЕВ

карнозин: Cu(II) в координационном взаимодействии участвуют только атомы азота имидазольного кольца [22]. ЭПР спектры, снятые при температуре 77 К, указывают на образование четырех связей N-Cu при участии N<sup>3</sup>-атомов [23,24]; это заключение подтверждено результатами независимого исследования спектров ЯМР [25]. В последние годы продолжаются интенсивные работы по изучению структуры карнозина, его аналогов и комплексов с переходными металлами [17-33].

# МЕТОДЫ РАСЧЕТА

В данной работе полуэмпирическим методом квантовой химии в приближении PM3 изучено электронное строение димерных комплексов двух таутомерных форм карнозина (β-аланил-L-гистидина) с атомами меди и воды. Важным этапом интерпретации результатов расчетов многоатомных молекул методами квантовой химии является анализ распределения электронной плотности, а именно электронной заселенности атомов и химических связей. Поэтому в работе на основе данных о геометрической структуре димерных комплексов двух таутомерных форм карнозина с атомами меди (длин связей, валентных и торсионных углов), проанализированы вклады молекулярных орбиталей и изучено влияние молекул воды на заселенность атомных орбиталей координационных связей в изучаемых комплексах. Ранее нами были изучены пространственная и электронная структура мономерных комплексов двух таутомерных форм карнозина с атомом меди [31], а также пространственная структура димерных комплексов карнозина с медью и водой [32]. В данной работе модель димерного комплекса карнозина с атомами меди Cu(II), построенная для двух таутомерных форм карнозина предварительно рассчитывалась методом молекулярной механики в потенциалах полуэмпирического поля ММ+. Полученные координаты равновесных положены конфигураций ядер были в основу дальнейшего расчета пространственной и электронной структуры координационных комплексов с Cu(II) полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ, параметризованным для соединений, содержащих атомы переходных металлов с учетом всех валентных электронов. Для проведения расчетов была использована демонстрационная версия HyperChem.8.03, программы доступная на сайте корпорации Hypercube (http://www.hyper.com/).

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1(а,б) приведены устойчивые конформационные состояния димерных комплексов двух таутомерных форм карнозина N<sup>1</sup>H и N<sup>3</sup>H с атомом Cu(II), полученные в результате оптимизации геометрических параметров комплексов методом PM3 [32].

Для учета молекул воды в координационных полостях димерных комплексов была использована модель, предложенная в работе Э.Х.Бэрана [34] и других авторов [35]. Согласно этой модели координационная сфера атома Cu(II) в димерных комплексах образована N-атомами амина и пептидной связи и одним карбоксильным атомом кислорода глицил-глицина, N<sup>3</sup>-атомом имидазола и кислородом молекулы воды. На Рис.2(а,б) приведены устойчивые конформационные состояния таких комплексов, полученные в результате оптимизации геометрических параметров методом PM3 [32].

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ КООРДИ-НАЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ В ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ КАРНОЗИНА С АТОМАМИ МЕДИ И ВОДЫ



**Рис.1.** Димерные комплексы карнозина N<sup>1</sup>H (а) и N<sup>3</sup>H (б) с Cu(II).



**Гис. 2.** Димерные комплексы карнозина  $N^{1}H$  (а) и  $N^{3}H$  (б) с Cu(II) и H<sub>2</sub>O.

Оптимизация структуры димерных комплексов, проведенная полуэмпирическим методом РМЗ, позволила провести сопоставительный анализ полученных результатов с данными наших предыдущих исследований как для обоих таутомерных форм свободного карнозина, так и его мономерных и димерных комплексов с атомом меди и воды. Полученные результаты обобщены в Таблице 1.

Различия в таутомерных формах димерных комплексов карнозина с Си и  $H_2O$  касаются как величин энергетических характеристик, так и их дипольных моментов (Таблица 1). Как следует из результатов расчетов методом РМЗ, несмотря на то, что различие в полной энергии таутомерных форм свободного карнозина незначительно (0.1 ккал/моль), в оптимизированных димерных комплексах карнозина с Си эта величина составляет 11.7 ккал/моль, а при добавлении  $H_2O$  достигает значения 17.2 ккал/моль. Согласно результатам расчета добавление молекул воды не приводит к существенным изменениям в длинах связей как в координационных сферах в пределах димерного комплекса с Си, так и и в длинах связей  $Cu_{58}$ - $O_{60}$  в комплексах с молекулами воды (Рис.3, Рис.4). Так, например, в комплексе карнозина  $N^1H+Cu+H_2O$  координационная связь  $Cu_{58}$ - $O_{60}$  во

# С.Д.ДЕМУХАМЕДОВА, И.Н.АЛИЕВА, Н.М.ГОДЖАЕВ

второй координационной полости увеличена на 0.12Å, а в комплексе карнозина N<sup>3</sup>H+Cu+H<sub>2</sub>O на 0.55Å.

# Таблица 1.

Энергетические характеристики 2-х таутомерных форм карнозина и его мономерных и димерных комплексов с медью и водой.

Карнозин и его	Энергетические параметры, ккал/моль				μ, D
комплексы с Си и Н <sub>2</sub> О	Е <sub>полн.</sub> *	Е <sub>эл.</sub>	E <sub>ot.</sub>	Е <sub>св.</sub>	•
Карнозин N <sup>1</sup> H	-64839.5	-402729.6	337890.1	-2976.7	2.6
Карнозин N <sup>1</sup> H+Cu	-91898.4	-531950.1	440051.7	-3129.1	10.4
Димер карнозина N <sup>1</sup> H+Cu	-183040.1	-1561247.8	1378207.7	-6104.4	11.9
Димер карнозина	-198047.2	-1858345.9	1660298.7	-6560.5	11.5
$N^{1}H+Cu+H_{2}O$					
Карнозин N <sup>3</sup> H	-64839.6	-403028.3	338188.7	-2976.8	5.8
Карнозин N <sup>3</sup> H+Cu	-91895.4	-512405.26	420509.8	-3126.1	8.6
Димер карнозина N <sup>3</sup> H+Cu	-183051.8	-1617468.0	1434416.2	-6116.1	8.3
Димер карнозина N <sup>3</sup> H	-198030.0	-1860576.5	1662546.5	-6543.4	18.2
+Cu+H <sub>2</sub> O					

\*Примечание: Е<sub>полн</sub>-полная энергия; Е<sub>эл</sub>- электронная энергия; Е<sub>от</sub>-энергия отталкивания атомных остовов; Е<sub>св</sub>-энергия связывания; µ –дипольный момент





Длины валентных связей (Å) в координацонных полостях 1 (а) и 2 (б) димерных комплексов N<sup>1</sup>H карнозина с медью и водой.



Гис.4. Длины валентных связей (Å) в координацонных полостях 1 (а) и 2 (б) димерных комплексов N<sup>3</sup>H карнозина с медью и водой.

Незначительные изменения наблюдаются в значениях валентных углов обоих димерных комплексов карнозина. Они касаются, в основном, валентных углов в координационных полостях в пределах отдельного димерного комплекса при связывании молекул воды (Рис.5, Рис.6).





Значения валентных углов (в град) при связывании меди (а) и воды (б) в координационных полостях 1 и 2 димерных комплексов N<sup>1</sup>H карнозина.



Рис.6.

Значения валентных углов (в град) при связывании меди (а) и воды (б) в координационных полостях 1 и 2 димерных комплексов N<sup>3</sup>H карнозина.

Проанализируем изменения в величинах парциальных зарядов на атомах координационных полостей в оптимизированных по энергии структурах димерных комплексов (Рис.7 и Рис.8). Для устойчивых комплексов карнозина  $N^1H$  с атомами меди величины отрицательных зарядов на атомах  $Cu_{29}$  в первой полости и  $Cu_{58}$  во второй полости различаются на 0.341, однако при присоединении молекул воды они становятся практически одинаковыми (~-0.60). По разному изменяются заряды и в пределах координационных полостей при связывании молекул воды. Так, например, если величина парциального заряда на атоме  $Cu_{29}$  в первой полости комплекса карнозина  $N^1H$  при связывании молекул воды уменьшается на 0.191, то во второй полости увеличивается на 0.144 единиц заряда. Для устойчивых комплексов карнозина  $N^3H$  с атомами меди величины отрицательных зарядов на атомах  $Cu_{29}$  в первой полости и  $Cu_{58}$  во второй полостях различаются на 0.293,

# С.Д.ДЕМУХАМЕДОВА, И.Н.АЛИЕВА, Н.М.ГОДЖАЕВ

однако при присоединении молекул воды они также становятся практически одинаковыми (~-0.66). В отличие от комплекса карнозина  $N^1H$  в комплексе с  $N^3H$  таутомерной формой карнозина заряд на атомах  $Cu_{29}$  и  $Cu_{58}$  в обоих полостях увеличивается приблизительно на одинаковую величину (на 0.157-в первой полости и на 0.188 во второй полости).



Рис.7

Заряды в единицах заряда электрона на атомах координационных полостей при связывании меди (а,в) и воды (б,г) в координационных полостях 1 и 2 димерных комплексов N<sup>1</sup>H карнозина.





Заряды в единицах заряда электрона на атомах координационных полостей при связывании меди (а,в) и воды (б,г) в координационных полостях 1 и 2 димерных комплексов N<sup>3</sup>H карнозина.

В устойчивых структурах димерного комплекса карнозина N<sup>1</sup>H с медью добавление молекул воды практически не меняет величины парциальных зарядов на атомах азота N<sub>9</sub> как в первой, так и на атоме N<sub>38</sub> во второй координационных димерном комплексе карнозина N<sup>3</sup>H полостях. Однако в наблюдается незначительное увеличение заряда на атоме N<sub>9</sub> (на 0.149) в первой и уменьшение величины парциального заряда на соответствующем атоме N<sub>38</sub> (на 0.211) во второй координационной полости комплека. В комплексе карнозина N<sup>1</sup>H при присоединении молекул воды заряд на атоме N<sub>13</sub> увеличивается на 0.032, а на соответствующем атоме во второй полости N<sub>42</sub> уменьшается на 0.101. В комплексе карнозиа N<sup>3</sup>H заряд на соответствующих атомах N<sub>13</sub> увеличивается на 0.126, а на атоме N<sub>42</sub> уменьшается на 0.211.

По разному меняются заряды и на атомах азота, входящих в структуру обоих имидазольных колец, связанных с атомами меди. Так, например, в комплексе карнозина  $N^1H$  заряд на атоме  $N_{32}$  увеличивается на 0.016, а на атоме  $N_3$  уменьшается на 0.043 (Рис.2,а), а в комплексе карнозина  $N^3H$  заряд на атоме  $N_{30}$  уменьшается на 0.115, а на атоме  $N_1$  увеличивается на 0.039 единиц заряда (Рис.2,б).

Таким образом, как следует из результатов расчета, более существенные изменения величин парциальных зарядов характерны для димерных комплексов с N<sup>3</sup>H таутомерной формой карнозина. Сопоставление результатов расчетов геометрических параметров [32] с данными квантово-химических расчетов электронной структуры позволяют сделать вывод, что эти изменения являются результатом более напряженной структуры димерных комплексов, образуемых N<sup>3</sup>H таутомерной формой карнозина (Рис.5 и Рис.6).

Интересно проследить изменения на атомах молекул воды, присоединенных к Cu (II) в координационных полостях димерных комплексов. Известно, что заряд на атоме кислорода в нейтральной молекуле воды H<sub>2</sub>O равен -0.351 единиц заряда. После присоединения молекул воды к атомам меди в димерных комплексах карнозина заряд на атоме кислорода О<sub>59</sub>, присоединенного к первой координационной полости, становится равным -0.139 в комплексе карнозина  $N^{1}H$  и -0.150 в комплексе карнозина  $N^{3}H$ , а на атоме  $O_{60}$ , присоединенном ко второй координационной полости, равным -0.323 (для N<sup>1</sup>H формы) и -0.503 (для N<sup>3</sup>H формы). Таким образом, если в первой полости обоих димерных комплексов (с N<sup>1</sup>H и N<sup>3</sup>H формами карнозина) происходит смещение электронной плотности с атомов кислорода на атомы меди, во второй наблюдается обратная картина. В результате в димерном комплексе с N<sup>3</sup>H формой карнозина величина заряда на атоме O<sub>60</sub> во второй координационной полости становится равной -0.503.

Таким образом, суммарный заряд на атоме кислорода молекул воды положителен в первой полости (0.298 и 0.293 для N<sup>1</sup>H и N<sup>3</sup>H форм, соответственно) и отрицателен во второй полости (-0.011 и -0.056 для N<sup>1</sup>H и N<sup>3</sup>H форм, соответственно) для димерных комплексов обоих таутомерных форм карнозина.

В работе проведен также анализ заселенностей атомных орбиталей координационных связей в димерных комплексах карнозина (Таблица 2). В комплексе карнозина N<sup>1</sup>H при добавлении молекул воды заселенность атома Cu<sub>29</sub> увеличивается на 0.19, в основном, за счет увеличения заселенностей р-орбиталей атома меди (0.25<sup>†</sup>), а во второй полости на атоме Cu<sub>58</sub> уменьшается на 0.13 также за счет  $p_x$  (0.08<sup>↓</sup>) и  $p_y$  (0.07<sup>↓</sup>) орбиталей атома меди. На атоме N<sub>9</sub> суммарная заселенность не меняется, происходит перераспределение заряда между рорбиталями атома ( $p_x$  0.16<sup>↓</sup>,  $p_y$  0.06<sup>↑</sup>,  $p_z$  0.10<sup>↑</sup>). Заселенность атома N<sub>38</sub> увеличивается всего на 0.04, перераспределение происходит только между  $p_y$
# С.Д.ДЕМУХАМЕДОВА, И.Н.АЛИЕВА, Н.М.ГОДЖАЕВ

 $(0.14\uparrow)$  и р<sub>z</sub>  $(0.09\downarrow)$  орбиталями. Заселенность атома N<sub>13</sub> уменьшается всего на 0.03. При этом на  $p_z$  орбитали заселенность уменьшается на 0.06, а на  $p_y$  увеличивается на 0.04. На соответствующем атоме второй полости N<sub>42</sub> заселенность увеличивается на 0.10-основное перераспределение происходит между  $p_x(0.36\downarrow)$  и р<sub>v</sub> (0.46↑)-орбиталями атома. На атоме O<sub>15</sub> заселенность увеличивается всего на 0.02 за счет перераспределения между  $p_x(0.07\downarrow)$  и  $p_y(0.06\uparrow)$  орбиталями. Во второй полости заселенность соответствующего атома О<sub>44</sub> увеличивается на 0.04 только за счет перераспределения между  $p_v$  (0.26<sup>†</sup>) и  $p_z$  (0.29<sup>↓</sup>) орбиталями. На атомах имидазольных колец, соединенных с атомами меди в первой полости на атоме N<sub>32</sub> заселенность уменьшается на 0.05 ( $p_x 0.04\uparrow$ ,  $p_y 0.07\downarrow$ ), а во второй на атоме N<sub>3</sub> увеличивается на 0.03, причем увеличивается заселенность s-орбитали атома на 0.02. На атоме кислорода молекулы воды первой полости димерного комплекса карнозина с медью и водой О<sub>59</sub> по сравнению с заселенностью этого атома в нейтральной молекуле воды происходят следующие изменения в заселенностях орбиталей: наибольшие изменения на  $p_z (0.53\downarrow)$  и на  $p_x (0.33\uparrow)$ , а на s-орбитали на  $0.05\downarrow$ , на p<sub>x</sub> на  $0.03\uparrow$ . На атоме кислорода во второй полости O<sub>60</sub> изменения в заселенностях, в основном, происходят на  $p_v$  (0.24 $\uparrow$ ) и  $p_z$  (0.26 $\downarrow$ ) орбиталях, а на s-орбитали 0.01 $\uparrow$ , на р<sub>x</sub> 0.02 $\downarrow$ . Проведем анализ изменений в зарядах на атомах димерного комплекса карнозина N<sup>1</sup>H с Cu. Как следует из результатов расчета, после оптимизации методом PM3 заряд на атоме Си в первой полости увеличился на 0.558 и на 0.116 во второй полости комплекса. Практически не изменяется заряд на атоме  $O_{15}$ , зато на атоме  $O_{44}$  уменьшается на 0.140. На всех остальных атомах координационных связей заряд уменьшился: на N<sub>9</sub> на величину 0.205, на N<sub>13</sub> на 0.042. На соответствующих атомах во второй полости на атоме N<sub>38</sub> на величину 0.346, на N<sub>42</sub> на 0.045. На атоме N имидазольного кольца, к которому присоединен атом Си в 1-ой полости (атом N<sub>32</sub>) заряд уменьшается на 0.363, а во второй полости (атом N<sub>3</sub>) всего на 0.054. Согласно результатам расчета, после оптимизации методом РМЗ уменьшается заселенность атомных орбиталей Си первой полости на 0.54 за счет уменьшения заселенности на  $p_x$  (на 0.26) и  $p_y$  (на 0.25) орбиталях атома меди. Во второй полости заселенность на атоме меди уменьшается всего на 0.13. При этом увеличилась на 0.25 заселенность на d-орбиталях атома меди и снизилась на s  $(0.12\downarrow)$  и p  $(0.26\downarrow)$  орбиталях. В 1-ой полости на s-орбитали заселенность увеличилась на те же 0.12. На атоме N<sub>9</sub> 1-ой полости заселенность увеличивается на 0.21, причем основное перераспределение происходит на  $p_x(0.32\uparrow)$  и  $p_z(0.13\downarrow)$ орбиталях атома. На атоме N<sub>13</sub> общая заселенность не меняется, хотя происходит перераспределение между  $p_x(0.23\downarrow)$  и  $p_v(0.21\uparrow)$  орбиталями. Аналогичная картина наблюдается и на атоме О<sub>15</sub>-общая заселенность не меняется, но происходит перераспределение между  $p_x$  (0.19<sup>†</sup>) и  $p_y$  (0.24<sup>↓</sup>) орбиталями. На атоме азота имидазольного кольца N<sub>42</sub>, к которому присоединен атом меди второй полости, происходит то же самое-общая заселенность не меняется, а происходит перераспределение между  $p_x(0.25\uparrow)$  и  $p_y(0.25\downarrow)$  орбиталями. На атоме O<sub>44</sub> общая заселенность увеличивается на 0.15 за счет увеличения заселенности p<sub>z</sub> (0.13<sup>†</sup>) орбитали. На атоме N<sub>32</sub> общая заселенность увеличивается на 0.39 в основном за счет увеличения p-орбиталей атома (0.33<sup>†</sup>) и особенно заселенности  $p_z$  (0.24<sup>†</sup>) орбитали. На атоме N<sub>3</sub> заселенность практически не меняется (увеличение на 0.06 происходит в основном за счет увеличения заселенности s-орбитали на 0.07). На атоме N<sub>38</sub> заселенность увеличилась на 0.34 за счет увеличения заселенностей на рорбиталях (0.33<sup>†</sup>) атома из-за сильного перераспределения электронной плотности на этих орбиталях ( $p_x 0.15\uparrow$ ,  $p_y 0.18\downarrow$ ,  $p_z 0.36\uparrow$ ).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ КООРДИ-НАЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ В ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ КАРНОЗИНА С АТОМАМИ МЕДИ И ВОДЫ

орбиталей Рассмотрим, как меняется заселенность атомных координационных связей в димерном комплексе карнозина N<sup>3</sup>H с медью при добавлении молекул воды. Общая заселенность на атомах Си уменьшается всего на 0.14 в первой координационной полости и увеличивается на 0.18 во второй, хотя суммарная заселенность d-орбиталей существенно меняется - на 0.41 уменьшается в І-ой полости ( $0.23\downarrow$  на орбитали  $d_{xz}$  и  $0.17\downarrow$  на  $d_x^2$ ) и на 0.45 увеличивается во IIой (0.12<sup>↑</sup> на  $d_{xz}$ ; 0.13<sup>↑</sup> на  $d_{yz}$  и 0.27<sup>↑</sup> на  $d_x^2$ ). Заселенность р-орбиталей не меняется, а заселенность s-орбитали увеличивается в I-ой полости на 0.19 и уменьшается во II-ой полости на 0.24. На атомах азота N<sub>9</sub> I-ой полости и N<sub>38</sub> II-ой полости, составляющих с медью общую для двух хелатных колец связь, заселенность соответственно уменьшается на 0.16 ( $p_v$  0.22 $\downarrow$  и  $p_z$  0.11 $\uparrow$ ) и увеличивается на 0.22 (на s-орбитали 0.16 $\uparrow$  и перераспределяется между  $p_x 0.37 \uparrow$  и  $p_z 0.38 \downarrow$  орбиталями, не меняя суммарную заселенность р-орбиталей). На других атомах азота N<sub>13</sub> первой полости и N<sub>42</sub> второй полости заселенность соответственно также уменьшается на 0.14 ( $0.15 \downarrow$  на р<sub>x</sub>-орбитали) и увеличивается на 0.22 (0.14 $\uparrow$  на p<sub>x</sub> и 0.09 $\uparrow$  на s-орбиталях). На атомах кислорода: на O<sub>15</sub> заселенность уменьшается на 0.06 (0.11 $\downarrow$  на p<sub>x</sub>-, 0.07 $\downarrow$  на p<sub>y</sub>- и 0.13 $\uparrow$  на p<sub>z</sub>орбиталях), а на О<sub>44</sub> увеличивается на 0.19 (0.12↑ p<sub>x</sub> и 0.10↑ p<sub>y</sub>). А теперь рассмотрим, как в димерном комплексе карнозина N<sup>3</sup>H с медью меняется заселенность при добавлении молекул воды на атомах азота имидазольных колец, образующих связи с атомами меди. Атом N<sub>32</sub> образует связь с атомом меди Cu<sub>29</sub>, а атом N<sub>3</sub> – с Cu<sub>58</sub>. При добавлении молекул воды заселенность атома N<sub>32</sub> уменьшается на 0.10 (0.12↓ p<sub>x</sub>), а заселенность атома N<sub>3</sub> увеличивается на 0.07 (0.13↓ p<sub>x</sub> и 0.18↑ p<sub>y</sub>). На атоме кислорода молекулы воды первой полости димерного комплекса карнозина с медью O<sub>59</sub> по сравнению с атомом кислорода в нейтральной молекуле воды происходят следующие изменения в заселенностях орбиталей: наибольшие изменения наблюдаются на  $p_z$  на  $0.48\downarrow$  и на  $p_x$   $0.30\uparrow$ орбиталях, на s-орбитали всего на  $0.04\downarrow$ , на  $p_v$  на  $0.01\uparrow$ . На атоме кислорода молекулы воды во второй полости O<sub>60</sub> заселенность на p<sub>x</sub> и p<sub>y</sub> –орбиталях увеличиваются соответственно на 0.46 и 0.26, на  $p_z$ -орбитали уменьшается на 0.59, а на s-орбитали практически не меняется  $(0.02\uparrow)$ .

Энергия ионизации, которая соответствует отрицательным значениям энергии B3MO в димерном комплексе карнозина N<sup>1</sup>H+Cu равна 6.26эB (по теореме Купманса энергия ВЗМО молекулы приближенно равна потенциалу ионизации, взятому с обратным знаком). Разность энергий первой вакантной орбитали и энергии ВЗМО интерпретируется как первая энергия возмущения и равна 4.76эВ для димерного комплекса N<sup>1</sup>H+Cu (Рис.9). Чем ближе значения энергий этих орбиталей, тем больше система имеет сродство к электрону. В димерном комплексе карнозина N<sup>3</sup>H+Cu энергия ионизации равна 6.52 эB, а разность энергий ВЗМО и НВМО имеет значение 5.44 эВ. Чем меньше по абсолютному значению энергия ионизации, тем более реакционноспособен комплекс и больше вероятность того, что он сможет отдать электрон. Анализ орбитальных энергий димерных комплексов карнозина с медью показывает большое сходство этих комплексов с точки зрения орбитальной энергии, но все-таки энергия ионизации этих комплексов и сродство к электрону незначительно отличаются на 0.26 в и 0.68 В, что говорит о большей реакционной способности димерного комплекса карнозина N<sup>1</sup>H+Cu. При сравнении орбитальных энергий димерных комплексов карнозина с медью и водой видно, что энергия ионизации димерного комплекса карнозина  $N^{1}H+Cu+H_{2}O$  равна 6.43эB, а димерного комплекса карнозина  $N^{3}H+Cu+H_{2}O$  равна 6.36эВ (Рис.10).

#### С.Д.ДЕМУХАМЕДОВА, И.Н.АЛИЕВА, Н.М.ГОДЖАЕВ

# Таблица 2.

Заселенности атомных орбиталей меди в димерных комплексах карнозина N<sup>1</sup>H и N<sup>3</sup>H с Cu и водой (верхняя строка -до, нижняя строка -после РМЗ).

	Дим	ерни	ый ко	эмпло	екс к	арно	зина	N <sup>1</sup> H-	+Cu	Дим	ерны	й ком	плек	с карі	нозин	a N <sup>1</sup> H	[+Cu+	H <sub>2</sub> O
Атом	Орбиталь						Орбиталь											
	S	<b>p</b> <sub>x</sub>	<b>p</b> <sub>v</sub>	pz	$d_z^2$	d <sub>xz</sub>	d <sub>vz</sub>	$d_x^2$	d <sub>xv</sub>	S	<b>p</b> <sub>x</sub>	p <sub>v</sub>	pz	$d_z^2$	d <sub>xz</sub>	d <sub>vz</sub>	$d_x^2$	d <sub>xv</sub>
<b>C</b>	0.62	0.64	0.67	0.59	1.90	1.91	1.95	1.86	1.81	0.63	0.55	0.62	0.56	1.80	1.76	1.96	1.92	1.92
Cu <sub>29</sub>	0.74	0.38	0.42	0.60	1.51	1.98	1.97	1.99	1.82	0.71	0.45	0.59	0.61	1.49	1.96	1.95	1.92	1.92
<b>C</b>	0.63	0.53	0.65	0.63	1.81	1.96	1.91	1.85	1.89	0.63	0.62	0.57	0.55	1.92	1.96	1.61	1.94	1.93
Cu <sub>58</sub>	0.51	0.53	0.55	0.47	1.92	1.97	1.96	1.95	1.87	0.49	0.45	0.48	0.49	1.91	1.98	1.95	1.89	1.96
	Дим	ерни	ый ко	омпло	екс к	арно	зина	N <sup>3</sup> H-	+Cu	Дим	ерны	й ком	плек	с карі	юзин	a N <sup>3</sup> H	[+Cu+	H <sub>2</sub> O
<b>C</b>	0.60	0.66	0.63	0.60	1.95	1.86	1.93	1.76	1.97	0.68	0.59	0.71	0.57	1.92	1.60	1.96	1.81	1.95
Cu <sub>29</sub>	0.51	0.51	0.55	0.55	1.96	1.88	1.94	1.95	1.94	0.70	0.52	0.62	0.55	1.90	1.65	1.98	1.78	1.95
<b>C</b>	0.63	0.67	0.64	0.59	1.94	1.85	1.91	1.78	1.92	0.58	0.54	0.52	0.51	1.89	1.96	1.97	1.76	1.93
C U 58	0.74	0.56	0.51	0.44	1.98	1.84	1.83	1.63	1.97	0.50	0.51	0.49	0.48	1.93	1.96	1.96	1.90	1.95



(a)

HBMO (№98) -1.50 3B



Рис.9.

Энергетические диаграммы и графическое изображение ВЗМО и НВМО в димерных комплексах карнозина  $N^{1}H(a)$  и  $N^{3}H(b)$  с медью по данным метода РМЗ.



Рис.10.

Энергетические диаграммы и графическое изображение ВЗМО и НВМО в димерных комплексах карнозина N<sup>1</sup>H (a) и N<sup>3</sup>H (б) с медью и водой по данным метода PM3.

Разность энергий первой вакантной орбитали и энергии высшей занятой молекулярных орбиталей, т.е. энергия возмущения равна 5.35 эВ для димерного комплекса карнозина  $N^{1}H+Cu+H_{2}O$  и 5.53 эВ для димерного комплекса карнозина  $N^{3}H+Cu+H_{2}O$  (Таблица 3).

#### Таблица 3.

Энергия (эВ) ВЗМО и НВМО в димерных комплексах карнозина.

Комплекс	Число орбиталей	<b>B3MO</b>	HBMO	Δ
Димер карнозина N <sup>1</sup> H+Cu	97	-6.26	-1.50	4.76
Димер карнозина N <sup>3</sup> H+Cu	97	-6.52	-1.08	5.44
Димер карнозина N <sup>1</sup> H+Cu c H <sub>2</sub> O	105	-6.43	-1.08	5.35
Димер карнозина N <sup>3</sup> H+Cu c H <sub>2</sub> O	105	-6.36	-0.83	5.53

Величина энергетического расщепления между верхней заполненной и нижней вакантной орбиталями определяет реакционную способность комплексов. Чем меньше эта величина, тем больше реакционная способность комплекса, что связано с уменьшением энергии для перехода в первое возбужденное состояние.

Энергия возбуждения меньше в димерных комплексах карнозина N<sup>1</sup>H+Cu, особенно без воды. По-видимому, он имеет большую вероятность распасться или присоединить следующий мономер и в результате образовать полимерную цепочку.

- 1. Л.С.Козина, С.Л.Стволинский, М.С.Степанова и др., Доклады РАН, **418** (2008) 419.
- 2. A.A.Boldyrev, In: Free Radicals, Nitric Oxide and Inflammation: Molecular, Biochemical, and Clinical Aspects /Eds. A. Tomasi et al., IOS Press, (2002) 157.
- 3. A.A.Boldyrev, In: Free Radicals, Nitric Oxide and Inflammation: Molecular, Biochemical, and Clinical Aspects /Eds. A. Tomasi et al., IOS Press, (2002) 206.
- 4. A.A.Boldyrev, In: Molec. Therapeut. Aspects of RedOx Bioch./Eds. T. Bahorun and A. Gurib-Fakim, OICA, (2003) 59.
- 5. А.А.Болдырев, В кн.:Карнозин. Биологическое значение и возможности применения в медицине. /Из-во МГУ: Москва, (1998) 252.
- 6. C.Renner, A.Seyffarth, S.Garcia de Arriba et al., *Int.J.Pept.Res.Ther.*, 14 №2 (2008) 127.
- 7. Chiu-Luan Hsieh, Yi-Chun Ho, Hsi-Huai Lai, Gow-Chin Yen, Journal of Food and Drug Analysis, 10 №1 (2002) 47.
- 8. G.Vistoli, A.Pedretti, M.Cattaneo et al., J.Med.Chem., 49 (2006) 3269.
- 9. A.C.Guiotto, P.Ruzza, G.Borin, Curr.Med.Chem., 12 (2005) 2293.
- 10. K.Bauer, Neurochem.Res., 30 (2005) 1339.
- 11. G.Aldini, R.M.Facino, G.Beretta, M.Carini, Biofactors, 24 (2005) 77.
- 12. A.Pegova, H.Abe, A.Boldyrev, Comp. Biochem. Physiol, B.Biochem. Mol. Biol., 127 (2000) 443.
- 13. M. Teufel, V. Saudek, J.P. Ledig et al., J. Biol. Chem., 278 (2003) 6521.
- 14. И.С.Северина, О.Г. Бусыгина, Н.В.Пятакова, Биохимия, 65 (2000) 921.
- 15. Д.Миллер, А.О'Дауд, Биохимия, 65 (2000) 938.
- 16. E.J.Baran, B.S.Parajon-Costa, T.Rojo et al., J. Inorg. Biochem., 58 (1995) 279.
- 17. E.J.Baran, Journal of Chemical Research, 3 (2002) 134.
- 18. H.Podsiadły, Journal of Solution Chemistry, 37 (2008) 9.
- 19. A.Torreggiani, S. Bonora, G. Fini, Biopolymers, 57 (2000) 352.
- 20. A.Torreggiani, M.Tamba, G.Fini, *Ital. J. Biochem.*, **52** № 2 (2003) 87.
- 21. A.Torreggiani, P.Taddei, A.Tinti, G.Fini, Journal of Molecular Structure, 641 (2002) 61.
- 22. M.K.Saha, U. Mukhopadhyay, I.Bernal, J.Chem.Soc. Dalton Trans., 9 (2004) 1466.
- 23. C.C. Wagner, E.J.Baran, Journal of Raman Spectroscopy, **39** (2008) 474.
- 24. L.Schroder, C.H.J.Schmitz, P.Bachert, Journal of Inorganic Biochemistry, 102 №2 (2008) 174.
- 25. A.Torreggiani, P.Taddei, G.Fini, Biopolymers, 67 (2002) 70.
- 26. M. Tamba, A. Torreggiani, G. Fini, Spectroscopy of Biological Molecules: New Directions / Eds by J.Greve, G.J.Puppels, C.Otto, Kluwer Academic Publishers, (1999) 71.
- 27. A.Torreggiani, M.Tamba, G.Fini. Biopolymers: Biospectroscopy, 57 (2000) 149.
- 28. Н.М.Годжаев, С.Д.Демухамедова, И.Н.Алиева, *Journal of Qafqaz University*, **21** (2007) 614.
- 29. С.Д.Демухамедова, И.Н.Алиева, Н.М.Годжаев, Н.С.Набиев, *Journal of Qafqaz* University, **23** (2008) 62.
- 30. С.Д.Демухамедова, И.Н.Алиева, Н.М.Годжаев, Н.С.Набиев, *Journal of Qafqaz* University, **25** (2009) 114.

- 31. И.Н.Алиева, С.Д.Демухамедова, Н.М.Годжаев, Вестник Бакинского Университета (серия физ-мат.наук), №3 (2009) 163.
- 32. С.Д.Демухамедова, Journal of Oafqaz University, 29 (2010) 37.
- 33. С.Д.Демухамедова, И.Н.Алиева, Н.М.Годжаев, *Журнал структурной химии*, **51** (2010) 854.
- 34. E.J.Baran, B.S.Parajon-Costa, T.Rojo et al., *J. Inorg. Biochem.*, **58** (1995) 279. 35. R.E.Viola, C.R. Hartzell, J.J. Villafranca, *J. Inorg. Biochem.*, **10** (1979) 293.

#### KARNOZİNİN MİS ATOMLARI VƏ SU MOLEKULLARI İLƏ DİMER KOMPLEKSLƏRİNİN KOORDİNASİYA RABİTƏLƏRİNİN ATOM ORBİTALLARININ MƏSKÜNLAŞMASININ KVANT-KİMYƏVİ ANALİZİ

## S.D.DEMUXAMEDOVA, İ.N.ƏLİYEVA, N.M.QOCAYEV

Karnozin (L-CA, β-alanil-L-histidin) molekulunun iki tautomer formasının mis atomları və su molekulları ilə əmələ gətirdiyi dimer komplekslərinin elektron quruluşu, onların koordinasiya rabitələrinin atom orbitallarının məskunlaşmasına təsiri kvant kimyasının yarımempirik PM3 üsulunun köməyi ilə hesablanmışdır

#### QUANTUM-CHEMICAL ANALYSES OF ATOMIC ORBITALS POPULATIONS OF THE COORDINATION BONDS IN THE DIMERIC CARNOSINE COMPLEXES WITH COPPER ATOMS AND WATER MOLECULES

## S.D.DEMUKHAMEDOVA, I.N.ALIEVA, N.M.GODJAYEV

The electron structure of the two tautomeric carnosine (L-CA,  $\beta$ -alanyl-L-histidine) dimeric complexes with copper atoms and water molecules and their effect on the population of atomis orbitals into coordonation cavity had been investigated by the quantum chemistry PM3 semiempirical method.

Редактор: Т.Гусейнов

# FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – ÜN DİELEKTRİK İTKİSİNİN TEZLİK VƏ TEMPERATURDAN ASILILIĞI

# N.N.NİFTİYEV, O.B.TAĞİYEV<sup>\*</sup>, A.Ə.NƏBİYEV, F.M.MƏMMƏDOV<sup>\*\*</sup>, F.A.KAZIMOVA<sup>\*</sup>

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti AZ 1000, Bakı, Ü. Hacıbəyov, 34 AMEA Fizika institutu<sup>\*</sup> AZ 1143, Bakı, H. Cavıd pr., 33 AMEA Kımya Problemləri İnstitutu<sup>\*\*</sup> AZ 1143, Bakı, H. Cavıd pr., 29

FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> - ün dielektrik itkisinin tangens bucağının tezlik və temperaturdan asılılığı tədqiq edilmi Qdir. Müəyyən edilmi Qdr ki, tədqiq olunan temperatur intervalında dielektrik itkisi elektrik keçirici mexanizmi ilə Qərtlənir. FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristalı üçün elektrik keçiriciliyi iki mexanizm ilə əlaqədar olur: zona və sıçrayı Q. Müxtəlif tezliklər üçün aktivlə Qmə enerjisi hesablanmı Qvə  $\Delta E_1 = 0.10 \pm 0.02$  eV ;  $\Delta E_2 = 0.18 \pm 0.02$  eV qiymətləri tapılmı Qdır.

Son illər d və f təbəqələri tamamilə dolmayan elementlər daxil olan üçlü xalkoqenit birləGmələr çoxkomponentli yarımkeçiricilər sinfinə aid olub geyri - adi fiziki və praktik tətbiqləri sayəsində intensiv tədqiqatların obyektinə çevrilmiQlir. Bu birləGmələr fotoelektronikanın yeni nəsil cihazlarının funksional diopazonunu icərisində geniGandirmak üçün böyük potensiala malik olan fiziki proseslari az öyranilmiGAB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (burada A-Mn, Fe,Co,Ni; B-Ga, In; X-S,Se,Te) tipli magnit yarımkeçiriciləri xüsusi maraq kəsb edir[1-9]. Bu birləGnələrdə özünü təGkl spesifik xüsusiyyətindən təyin olunan nəzarət edilən atomların tərkibindən asılı olaraq və atomlar arası qarGlıqlı təsir prosesi nəticəsində fiziki xassələrin güclü sürətdə dəyiGnəsi müGalidə edilir. Bu birləGnələrin əsasında lezerlər, iGq modulyatorları, fotodedektorlar, termorezistorlar, düzləndiricilər və s. funksional qurğular yaratmaq üçün perspektivlidir. Qeyd edilən birləGnələr sinfinə aid olan FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – ün bəzi elektrofiziki xassələri [10-13] iGərində FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləGnəsinin dielktrik itkisinin tezlik və övrənilmiGdir. Hal-hazırkı iGd temperaturdan asılılığı tədqiq edilmiGdr.

FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristalı stexiometrik miqdarda yüksək təmizlikli (99,999%) elementlərdən alınmıĢd**r**. Rentqenoqrafik metodla analiz nəticəsəndə müəyyən edilmiĢd**r** ki, FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləĢnəsi kristal qəfəs parametrləri a=3,67Å və c=12,07Å olan triqonal ( $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub> )quruluĢamalik olur [9]. Dielktrik itkisini öyrənmək üçün qalınlığı ~ 0,5mm olan kristal lövhələrə gümüĢ pastası vuraraq kondensatorlar hazirlanmıĢd**r**. Kristallar 293÷400K temperatur intervalında tənzimlənə bilən kriostatda yerləĢd**r**ilmiĢd**r**. Temperatur ölçmələrinin dəqiqliyi ± 0,5K təĢkl edir. Dielktrik itkisinin tangens bucağının ölçülməsi E7 - 20 (25÷10<sup>6</sup>Hz) rəqəmli immetans ölçü cihazının köməyi ilə aparılmıĢd**r**. Nümunəyə 1V ölçmə gərginliyi verilmiĢd**r**.

Məlumdur ki, elektrotexnikada enerji itkisi adətən  $\varphi$  bucağı ilə təsvir olunur. Dairəvi vektor dioqramında bu bucaq gərginlik və cərəyan arasındakı bucaqdır. Dielektriklərdə itkini təsvir etmək üçün bu xarakteristika əlveriĢl deyildir. Ona görə də dielektrik itkisini  $\varphi$  -ni  $\pi/2$  - yə tamamlayan  $\delta$  bucağı ilə xarakterizə etmək qəbul olunmuĢdur Qaydaya görə dielektrik itkisini təsvir etmək üçün itki bucağının tangensindən istifadə edilir. Tangens itki bucağı  $tg\delta$  ədədi qiymətcə keçirici cərəyanın yerdəyiĢnə cərəyanına nisbətinə bərabərdir.  $tg\delta$  dielektriki makroskopik xarakterizə edir. Dielektrik itki bucağının tangensinin temperaturdan, elektrik sahəsinin tezliyindən və digər parametrlərindən asılılığı dielektrik qavrayıcılığının uyğun asılılıqları kimi dielektrikin çox mühüm xarakteristikalarındandır. Qeyd etmək lazımdır ki,  $tg\delta$  itki xarakteristikası kimi ancaq dəyiĢn elektrik sahəsində fiziki məna kəsb edir:

$$tg\delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{j_{am}}{j_{rm}}.$$
(1)

ġəkil 1- də FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristalı üçün 294K temperaturda  $\ln(tg\delta \cdot \omega) \sim \ln \omega$  asılılıq qrafiki qurulmuĢdur Məlumdur ki, dielektrik itkisinin tezlik asılılığı keçiriciliyin mexanizmindən asılıdır. Belə ki, elektrik keçiriciliyi özü tezlikdən asılı ola bilər. SıçrayıĢ mexanizmində  $\sigma \sim \omega^{S}$  (S<1) olur. Keçiricilikdə üstün rol oynayan müxtəlif mexanizmlər üçün dielektrik itkisinin tangens bucağının tezlikdən asılılığını aĢağıdakı kimi ifadə etmək olar [14]:

$$tg\delta(\omega) \sim (\omega^{-1} + \omega)$$
 zona mexanizmi (2)

$$tg\delta(\omega) \sim \omega(\omega^{\delta-2} + 1)$$
 sıçrayı G nexanizmi (3)

(2)-dən görünür ki, keçiricilikdə üçtün rol oynayan zona mexanizmində  $tg\delta \cdot \omega = f(\omega)$ koordinatında düz xətt asılılığı müGabidə edilməlidir. gəkildən görünür ki, alınmıGəyri düz xəttə yaxın olsa da ondan bir qədər fərqlənir. Bu onu göstərir ki, FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristalı üçün elektrik keçiriciliyi qarıGq-zona və sıçrayıG nexanizmi[13] ilə əlaqədar olur.

Məlumdur ki, dielektrik və yarımkeçiricinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı  $\sigma \sim \exp(-\Delta E_{\sigma}/kT)$  və polyarizasiyanın relaksasiya müddəti  $\tau \sim \exp(\Delta E_{\mu}/kT)$  olduğunu nəzərə alsaq tg $\delta \sim f(T)$  asılılığı aÇağıdakı kimi təyin olunar:

$$tg\delta(T) \sim \left[\frac{1}{\omega}\exp(-\Delta E_{\sigma}/kT) + \omega\exp(\Delta E_{\mu}/kT)\right],$$
 (4)

burada  $\Delta E_{\sigma}$  və  $E_{\mu}$  - uyğun olaraq elektrik keçiriciliyinin və yüyürüklüyün aktivləĢnə enerjisidir. (4) - dən görünür ki, dielektrik və ya pis keçirən yarımkeçiricinin dielektrik itkisinin tangens bucağı aÇağıtezlikli oblastda  $\omega$  = const olduqda temperatur artdıqca arta, azala və sabit qala bilər. Yəni  $\Delta E_{\sigma} \neq \Delta E_{\mu}$  olar.



**Şəkil 1.** FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristalı üçün 294K temperaturda  $\ln(tg\delta \cdot \omega)$ ~  $\ln\omega$  aslılığı.

 $\label{eq:sphere:sphe$ 

N.N.NĠŦĠYEV, O.B.TAĞĠYEV, A.Ə.NƏBĠYEV, F.M.MƏMMƏDOV, F.A.KAZIMOVA

Qeyd edildiyi kimi tədqiq olunan birlə Gnələrdə temperatur artdıqca tg<br/> $\delta$  - nin artması onu göstərir ki, tədqiq olunan temperatur intervalında di<br/>elektrik itkisi əsasən (4) ifadəsinin I üzvündən, yəni keçiricilik cərəyanından təyin olunur. Ona görə də (4) dən yazmaq olar:

$$tg\delta(T) \sim \frac{1}{\omega} \exp(-\Delta E_{\sigma}/kT)$$
(5)

(5) - dən görünür ki, aGağı tezlikli oblastda ( $\omega \tau \ll 1$ ) elektrik keçiriciliynin əsas rol oynadığı dielektrik itkisi  $lg(tg\delta \cdot \omega) \sim f(1/T)$  koordinat sistemində düz xətt asılılığı olmalıdır. Uyğun düz xəttin meyl bucağı keçiriciliyin aktivləGmə enerjisini xarakterizə etməlidir.

ģəkil 2-də FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristalı üçün müxtəlif tezliklərdə lg(tg $\delta \cdot \omega$ ) ~ f(1/T) koordinat sistemində  $tg \delta \cdot \omega$ - in 10<sup>3</sup>/T - dən asılılıq qrafiki təsvir edilmiÇdir. Əyrilərin meylindən müxtəlif tezliklər üçün aktivləÇnə enerjisi hesablanmıÇvə  $\Delta E_1 = 0.10 \pm 0.02 \text{eV}$ ;  $\Delta E_2 = 0.18 \pm 0.02 \text{eV}$  qiymətləri tapılmıÇdır. Bu qiymətlər FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristalı üçün lg $\sigma \sim 10^3$ /T asılılığından da tapılmıÇdır[15]. Bu onu göstərir ki, dielektrik itkisi elektrik keçirici mexanizmi ilə əlaqədardır.

Beləliklə, FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləĢməsinin dielektrik itkisinin tezlik və temperaturdan asılılığı tədqiq edilmiĢdr. Müəyyən edilmiĢdi ki, tədqiq olunan temperatur intervalında dielektrik itkisi keçiricilik cərəyanından təyin olunur. FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristalı üçün elektrik keçiriciliyi qarıĢq-zona və sıçrayıĢmexanizmi ilə əlaqədar olur. Müxtəlif tezliklər üçün aktivləĢmə enerjisi hesablanmıĢvə  $\Delta E_1 = 0.10 \pm 0.02$ eV ;  $\Delta E_2 = 0.18 \pm 0.02$ eV qiymətləri tapılmıĢdı.

- 1. И.В.Боднарь, В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь, *ФТП*, **43** (2009) 1549
- 2. И.В.Боднарь, В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь, Е.И.Теруков, ФТП, 44 (2010) 39
- 3. З.Д.Ковалюк, В.И.Катеринчук, В.В.Нетяга, А.В. Заслонкин, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, **5** (2007) 43
- 4. Н.Н.Нифтиев, О.Б.Тагиев, *ФТП*, **43** ( 2009 )1172.
- 5. Н.Н.Нифтиев, О.Б.Тагиев, М.Б.Мурадов, *ФТП*, **42** (2008) 268.
- 6. Н.Н.Нифтиев, О.Б.Тагиев, М.Б.Мурадов, ФТП, 43 (2009) 1447.
- 7. Н.Н.Нифтиев, О.Б.Тагиев, М.Б.Мурадов, Ф.М.Мамедов, Ф.А.Казымова, *Письма в ЖТФ*, **35** (2009) 79.
- 8. F.J.Manjon, A.Segura, M.Amboage, J.Pellicer, J.F.Sancer–Royo and at.al., *Physics Status Solidi* (b), **244** (2006) 229
- 9. L.Dogguy-Smiri, M.Pardo, N.Dung, C. R. Akad. Sc. Paris, 287 (1978) 415
- 10. N.N.Niftiyev, M.A.Alidzhanov, O.B.Taqiev, M.B.Muradov, F.M.Mamedov, Ukr. J. Phys., 49 (2004) 34
- 11. N.N.Niftiyev, O.B.Tağiev, F.M.Məmmədov, Fizika, XI (2005) 34
- 12. N.N.Niftiyev, O.B.Tağiev, F.M.Məmmədov, M.B.Muradov, T.g.HəĢinova, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXVII №5 (2007) 84
- 13. N.N.Niftiyev, O.B.Tağiev, F.M.Məmmədov, M.B.Muradov, T.g.HəĢimova, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXX №5 (2010) 166
- 14. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, М., Мир, (1982) 662
- 15. Н.Н.Нифтиев, Т.Ш.Гашимова, О.Б.Тагиев, Ф.М.Мамедов. Труды IX международной конференции «Опто, наноэлектроника и микросистемы», Ульяновск, УлГУ (2007) 94.

#### FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – ÜN DŒLEKTRŒ ŒKŒSŒNŒN TEZLŒ VƏ TEMPERATURDAN ASILILIĞI THE FREQUENCIES AND TEMPERATURE DEPENDENCES OF DIELECTRIC LOSS IN FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

## N.N.NIFTIYEV, O.B. TAGHIYEV, A.A.NABIYEV, F.M.MAMMADOV, F.A.KAZIMOVA

The results of study of the dielectric loss tangent of angle in  $FeGa_2S_4$  at different frequencies and temperatures have been provided. It has been found that in the studied temperature range, the dielectric losses have been due to the mechanism of conductivity. Conductivity of crystals of  $FeGa_2S_4$  has been associated with two mechanisms: band and hopping. It has been calculated the activation energy at different frequencies and found the value  $\Delta E_1=0.10\pm0.02eV$  and  $\Delta E_2=0.18\pm0.02eV$ .

#### ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ОТ ЧАСТОТЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ

#### Н.Н.НИФТИЕВ, О.Б.ТАГИЕВ, А.А.НАБИЕВ, Ф.М.МАМЕДОВ, Ф.А.КЯЗИМОВА

Приводятся результаты исследования тангенса угла диэлектрических потерь в FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> при различных частотах и температурах. Установлено, что в исследованном температурном интервале диэлектрические потери обусловлены механизмом электропроводности. Электропроводность для кристаллов FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> связана с двумя механизмами: зонным и прыжковым. Рассчитаны энергии активации при различных частотах и найдено значение  $\Delta E_1$ =0.10±0.02eV и  $\Delta E_2$ =0.18±0.02eV.

Редактор: Р.Сардарлы

# РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ ЧАСТИЦА В ОДНОМЕРНОМ δ-ОБРАЗНОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ – РЕЛЯТИВИСТСКИЙ "ДЕЛЬТАВОДОРОД"

## Ш.М.НАГИЕВ, Г.Г.КУЛИЕВА

Институт Физики НАН Азербайджана AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Исследовано движение релятивистской квантовой частицы в  $\delta$ -образном потенциальном поле, определен явный вид волновых функций как в импульсном, так и в релятивистском конфигурационном пространстве. Найден энергетический спектр системы и вычислена функция распределения Вигнера. Импульс частицы принадлежит одномерному пространству Лобачевского. Вычислены нерелятивистские пределы полученных выражений. Показано, что и в релятивистском случае, как в нерелятивизме, существует одно едиственное дискретное состояние.

В рамках нерелятивистской квантовой механики движение частицы в одномерном  $\delta$  - образном потенциальном поле изучалось во многих работах [1,2]. Соответствующее уравнение Шредингера и его нормированное решение имеют вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_N''(x) - \alpha\delta(x)\psi_N(x) = E_N\psi_N(x) , \qquad (1)$$

$$\psi_N(x) = A_N e^{-\kappa |x|}, \ A_N = \sqrt{\kappa}, \ \kappa = \sqrt{\frac{2m|E_N|}{\hbar^2}}.$$
 (2)

Частицу, движущуюся в одномерном притягивающем  $\delta$ -функционном потенциале, называют также одномерным атомом водорода или атомом "дельтаводорода". При масштабном преобразовании  $\delta$ -функция ведет себя подобно кулоновскому потенциалу, т.е. как для  $\delta(x)$ , так и для  $|x|^{-1}$  имеем  $V(\lambda x) = \lambda^{-1}V(x)$ , поэтому она была использована в качестве одномерного аналога кулоновского потенциала [3-5].

Волновая функция (2) непрерывна во всех точках, в том числе, и в точке x = 0, т. е  $\psi_N(+0) = \psi_N(-0)$ . Из уравнения (1) вытекает разрывной характер производной волновой функции.

Проинтегрируем уравнение (1) в области  $-\varepsilon < x < \varepsilon$ , где  $\varepsilon > 0$ , а затем устремляя  $\varepsilon \to 0$ , находим:

$$\psi_{N}'(+0) - \psi_{N}'(-0) = -\frac{2m\alpha}{\hbar^{2}}\psi_{N}(0)$$
 (3)

Отсюда следует, что система имеет только одно состояние дискретного спектра энергий

$$E_N = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}, \ \kappa = \frac{m\alpha}{\hbar^2}.$$
 (4)

Для средних значений кинетической и потенциальной энергии имеем

$$\overline{E}_{Nk} = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_N^*(x) \hat{p}^2 \psi_N(x) dx = \frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} = -E_N, \qquad (5a)$$

$$\overline{E}_{Np} = -\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi_N^*(x) \delta(x) \psi_N(x) dx = -\frac{m\alpha^2}{\hbar^2} = -2E_N.$$
(5b)

Перепишем теперь уравнение (1) в импульсном *p* - представлении:

$$\frac{p^2}{2m}\phi_N(p) - \frac{\alpha}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_N(p) dp = E_N \phi_N(p) , \qquad (6)$$

# РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ ЧАСТИЦА В ОДНОМЕРНОМ $\delta$ - ОБРАЗНОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ – РЕЛЯТИВИСТСКИЙ "ДЕЛЬТАВОДОРОД"

где  $\phi_N(p)$ - волновая функция в *p* - представлении

$$\phi_N(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_N(x) e^{-ipx/\hbar} dx \quad . \tag{7}$$

Введя обозначение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_N(p) dp = B_N , \qquad (8)$$

находим из уравнения (6) волновую функцию в импульсном представлении

$$\phi_N(p) = \frac{\alpha m}{\pi \hbar} \frac{B_N}{p^2 + 2m|E_N|} .$$
<sup>(9)</sup>

Из (8) и (9) следует, что

$$1 = \frac{\alpha m}{\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{p^2 + 2m|E_N|} = \frac{\alpha}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2|E_N|}} \quad . \tag{10}$$

При выборе  $B_N = \sqrt{\frac{2\pi m\alpha}{\hbar}}$  волновая функция (9) становится нормированной

на единицу. Ясно, что явный вид волновой функции (9) можно определить и непосредственно с помощью Фурье преобразования (7).

Функция распределения Вигнера

$$W_N(p,x) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_N^*(x-y) \psi_N(x+y) e^{-2ipy/\hbar} dy$$
(11)

для рассматриваемой системы имеет вид [6]

$$W_{N}(p,x) = \frac{1}{\pi\hbar} \frac{e^{-2\kappa|x|}}{1 + p^{2}/\kappa^{2}\hbar^{2}} \left( \cos\frac{2p|x|}{\hbar} + \frac{\kappa\hbar}{p}\sin\frac{2p|x|}{\hbar} \right).$$
(12)

Цель данной работы - обобщить одномерную задачу о движении квантовой частицы в б-образном потенциальном поле (об атоме "дельтаводорода") на релятивистский случай. Эту задачу мы будем решить в рамках релятивистской квантовой механики, развитой в работах [7-13]. В данной теории ключевую роль играет понятие релятивистского конфигурационного пространства [7].

Одномерное релятивистское конфигурационное *х*-пространство [11] вводится с помощью разложения волновой функции по релятивистским плоским волнам

$$\xi(p,x) = \left(\frac{p_0 - p}{mc}\right)^{-ix/\lambda} = e^{ix\chi/\lambda} \quad , \tag{13}$$

где  $\chi = \ln((p_0 + p)/mc)$  - быстрота,  $\lambda = \hbar/mc$  - комптоновская длина волны частицы. Здесь импульсы релятивистских частиц принадлежат одномерному пространству Лобачевского, реализованного на верхней ветви массовой параболы

$$p_0^2 - p^2 = m^2 c^2, \ p_0 > 0.$$

Условие ортогональности и полноты для плоских волн (13) имеют вид:

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\xi^{*}(p',x)\xi(p,x)dx = \frac{p_{0}}{m}\delta(p-p') = \frac{1}{mc}\delta(\chi-\chi'),$$
(14a)

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\xi^{*}(p,x')\xi(p,x)d\Omega_{p} = \delta(x-x'), \qquad (14b)$$

где  $d\Omega_p = mc \frac{dp}{p_0} = mcd\chi$  есть инвариантный элемент объема в одномерном импульсном пространстве Лобачевского.

В релятивистском одномерном конфигурационном *x*-представлении операторы свободного гамильтониана (кинетической энергии) *H*<sub>0</sub> и импульса  $\hat{p}$  являются конечно-разностными операторами вида

$$H_0 = mc^2 chi\lambda\partial_x, \quad \hat{p} = -mcshi\lambda\partial_x. \tag{15}$$

Они коммутируют между собой:  $[\hat{H}_0, \hat{p}] = 0$ . Их общими собственными функциями будут релятивистские плоские волны (13), т.е

$$(H_0 - E_p)\xi(p, x) = 0, \ (\hat{p} - p)\xi(p, x) = 0, \ E_p = cp_0 = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}$$
 (16)

В конфигурационном *x*-представлении движение релятивистской квантовой частицы в  $\delta$ -образном поле  $V(x) = -\alpha \delta(x)$ , где  $\alpha > 0$ , описывается конечно-разностным уравнением

$$H\psi(x) = \left[mc^2 chi\lambda\partial_x - \alpha\delta(x)\right]\psi(x) = E\psi(x).$$
(17)

Чтобы решить это уравнение перейдем в импульсное *p* - представление:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) \xi(p, x) d\Omega_p, \quad \phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \xi^*(p, x) dx. \quad (18)$$

В результате получаем простое алгебраическое уравнение

$$mc^{2}ch\chi - \frac{\alpha}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\phi(p)d\Omega_{p} = E\phi(p).$$
<sup>(19)</sup>

Отсюда легко находим явный вид волновой функции в импульсном представлении

$$\phi(p) = \frac{\alpha}{2\pi\hbar} \frac{B}{mc^2 ch\chi - E},$$
(20)

где, по аналогии с (8), введено обозначение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) d\Omega_p = B.$$
(21)

Очевидно, что в нерелятивистском пределе получаем ожидаемое соотношение  $\lim_{n \to \infty} \phi(p) = \phi_N(p)$ . Из (20) и (21) следует равенство [14]

$$1 = \frac{\alpha mc}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\chi}{mc^2 ch\chi - E} = \frac{2\alpha mc}{\pi\hbar\sqrt{(mc^2)^2 - E^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{mc^2 + E}{mc^2 - E}}.$$
 (22)

Уравнение (22) определяет энергетический спектр релятивистской квантовой частицы в поле  $V(x) = -\alpha \delta(x)$  и при  $c \to \infty$  переходит в уравнение (10), где

$$\lim_{c\to\infty} \left( E - mc^2 \right) = E_N.$$

Вводя безразмерные величины

$$\xi = \sqrt{\frac{mc^2 - E}{mc^2 + E}} \ge 1 \quad \text{if } \beta = \frac{\alpha}{\hbar c} > 0$$
(23)

перепишем уравнение (22) в виде

$$\operatorname{arctg} \xi = \frac{\pi\xi}{\beta(1+\xi^2)}$$
(24)

# РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ ЧАСТИЦА В ОДНОМЕРНОМ $\delta$ - ОБРАЗНОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ – РЕЛЯТИВИСТСКИЙ "ДЕЛЬТАВОДОРОД"

Это уравнение можно решить либо численно, либо графически. При графическом решении корни уравнения (24) определяются точками пересечения кривых  $\eta = \arctan \xi$  и  $\eta = \frac{\pi\xi}{\beta(1+\xi^2)}$ . На Рис.1 изображена кривая  $\eta = \arctan \xi$  и четыре кривые  $\eta = \frac{\pi\xi}{\beta(1+\xi^2)}$ . Кривая 1 соответствует неравенству  $\frac{\pi}{2\beta} < \frac{\pi}{4}$  или  $\beta > 2$ . В этом случае отсутствует пересечение и следовательно, нет стационарных состояний. Частица не задерживается в  $\delta$  - образной яме и может уходить в бесконечность –



отствуют связанные состояния. Кривые 2, 3 и 4 соответствуют константу взаимодействия  $\beta$ , при котором выполняется неравенство

$$\frac{\pi}{2\beta} \ge \frac{\pi}{4}$$
или  $\beta \le 2$ .

В этих случаях имеется одно пересечение - одно дискретное стосояние. Это аналогично нерелятивистскому случаю.

Итак, наличие или отсутствие связанного состояния в δ-образной потенциальной яме определяется величиной константы взаимодействия.

## **Рис.1.** Графическое решение уравнения (24).

Мы можем теперь найти явный вид волновой функции в *х*-представлении. Для этого надо учесть (20) в (18). Тогда получаем

$$\psi(x) = \frac{\alpha B}{\lambda \sqrt{2\pi\hbar}} \frac{sh\left(\frac{x}{\lambda} \arccos\left(-\frac{E}{mc^2}\right)\right)}{\sqrt{(mc^2)^2 - E^2} sh\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right)} = A\left[ch\left(\frac{ax}{\lambda}\right) - cth\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right)sh\left(\frac{ax}{\lambda}\right)\right].$$
(25)

где  $a = \arccos\left(\frac{E}{mc^2}\right)$ . При выводе выражения (25) мы воспользовались тем, что [14]

$$\int_{0}^{\infty} \frac{\cos bx}{a + chcx} dx = \frac{\pi}{c\sqrt{1 - a^2}} \cos ech\left(\frac{b\pi}{c}\right) sh\left(\frac{b}{c} \arccos a\right), -1 < a < 1, \text{ Re } c > |\text{Im } b|$$

Нормировочную постоянную А определим из условия, что

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{sh^2 \left(\frac{x}{\lambda}(\pi - a)\right)}{sh^2 \left(\frac{\pi x}{\lambda}\right)} dx.$$
 (26)

Для вычисления этого интеграла воспользуемся формулой [14]

$$\int_{0}^{\infty} \frac{sh^2 bx}{sh^2 cx} dx = \frac{c - \pi b ctg(b\pi/c)}{2c^2}, \operatorname{Re} c > |\operatorname{Re} b|.$$
(27)

Результат будет таким

$$A = \sqrt{\frac{\pi mc}{\hbar [1 + (\pi - a)ctga]}} \,.$$

Средние значения кинетической и потенциальной энергий в состоянии (25) равны

$$\overline{E}_{k} = mc^{2} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^{*}(x) [chi\lambda\partial_{x} - 1] \psi(x) dx = E - mc^{2}, \qquad (28a)$$

$$\overline{E}_{p} = -\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi^{*}(x) \delta(x) \psi(x) dx = -\alpha |\psi(0)|^{2} = -\frac{\alpha (\pi - a)^{2}}{\lambda \pi [1 + (\pi - a)ctga]}.$$
(28b)

Функцию распределения Вигнера в релятивистском случая определим формулой

$$W(p,x) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x-y)\psi(x+y)e^{-2i\chi y/\hbar}dy.$$
<sup>(29)</sup>

Эту функцию можно представить в виде

$$W(p,x) = \frac{A^2}{\pi \hbar} \left[ \frac{sh2(\pi-a)x/\lambda}{sh2\pi x/\lambda} Q_1 \cos 2x\chi/\lambda + \frac{ch(2(\pi-a)x/\lambda)}{sh(2\pi x/\lambda)} Q_2 \sin 2x\chi/\lambda \right], \quad (30)$$

где

$$Q_1 = \frac{2\hbar ch\chi \sin a}{ch2\chi - \cos 2a} , \quad Q_2 = 2\hbar \left(\frac{1}{2sh\chi} - \frac{sh\chi \cos a}{ch2\chi - \cos 2a}\right). \quad (31)$$

С помощью предельных соотношений [15]

$$\arccos(1-x) \simeq \sqrt{2x + \frac{1}{3}x^2 + \dots}, \ ctgx \simeq \frac{1}{x} - \frac{1}{3}x - \dots,$$

справедливых при  $x \rightarrow 0$ , легко проверить, что в нерелятивистском пределе

$$\lim_{c \to \infty} A = A_N = \frac{\sqrt{m\alpha}}{\hbar} , \lim_{c \to \infty} \psi(x) = \psi_N(x),$$
$$\lim_{c \to \infty} \overline{E}_k = \overline{E}_{Nk}, \quad \lim_{c \to \infty} \overline{E}_p = \overline{E}_{Np} \text{ is } \lim_{c \to \infty} W(p, x) = W_N(p, x).$$

При  $|x| \to \infty$  будем иметь  $\psi(x) \simeq A e^{-\frac{\alpha}{\lambda}|x|}$ .

В заключение отметим, что в данной работе мы исследовали движение релятивистской квантовой частицы в б-образном потенциальном поле (задачу об атоме "дельтаводорода") и определили явный вид волновых функций как в импульсном, так и в релятивистском конгурационном представлениях. Нашли энергетический спектр системы. В релятивистском случае аналогично нерелятивистскому случаю имеется одно дискретност состояние. Вычислили функцию распределения Вигнера. Показали, что полученные выражения имеют правильный нерелятивистский предел. Мы надеемся, что результаты данной работы могут найти применение при расчете различных физических характеристик релятивистских квантовых систем.

- 1. З.Флюгге, Задачи по квантовой механике, М.:Мир, 1 (1974).
- 2. В.М.Галицкий., Б.М.Карнаков., В.И.Коган, Задачи по квантовой механике, *М.:Наука*, (1981).
- 3. R.J.White, F.H.Stillinger, J. Chem. Phys., 52 (1969) 5800.
- 4. J.G.Loeser, D.R.Herschbach, J. Chem. Phys., 86 (1987) 2114.
- 5. S.M.Blinder, *Phys. Review*, A37 (1988) 973.
- 6. N.L.Balazs, B.K. enninngs, Phys. Reports, 104 (1984) 347.
- V.G.Kadyshevsky., R.M.Mir-Kasimov, N.B.Skachkov, Nuovo Cimento, 55A (1968) 233.
- 8. В.Г.Кадышевский, Р.М.Мир-Касимов, Н.Б.Скачков, *ЯФ*, **9** (1969) 212.

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ ЧАСТИЦА В ОДНОМЕРНОМ  $\delta$  - ОБРАЗНОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ – РЕЛЯТИВИСТСКИЙ "ДЕЛЬТАВОДОРОД"

9. M.Freeman, M.D.Mateev, R.M.Mir-Kasimov, Nucl. Phys., B12 (1969) 197.

- 10. В.Г.Кадышевский, Р.М.Мир-Касимов, Н.Б.Скачков, ЭЧАЯ, 2 (1972) 635.
- 11. Н.М.Атакишиев, Р.М.Мир-Касимов, Ш.М.Нагиев, *ТМФ*, **44** (1980) 47.
- 12. Sh.M.Nagiyev, E.I.Jafarov, M.Y.Efendiyev, Nuovo Cimento, 124B (2009) 395.
- 13. Sh.M.Nagiyev, S.I.Guliyeva, Phys. Lett.A, A373 (2009) 2810.
- 14. А.П.Прудников, Ю.А.Брычков, О.И.Маричев, *Интегралы и ряды.* Элементарные функции, М.: Наука, (1981).
- 15. Г.Б.Двайт, *Таблица интегралов и другие математические формулы*, М.:Наука, (1977).

#### RELYATİVİSTİK KVANT ZƏRRƏCİYİ δ-ŞƏKİLLİ POTENSİYAL SAHƏDƏ -RELYATİVİSTİK "DELTAHİDROGEN"

#### Ş.M.NAĞIYEV, G.H.QULİYEVA

Məqalədə relyativistik kvant zərrəciyinin  $\delta$ -şəkilli potensial sahədə hərəkətinə baxılmış, həm impuls, həm də relyativistik konfiquryasiya fəzasında dalğa funksiyalarının aşkar şəkli müəyyən olunmuşdur. Sistemin enerji spektri tapılmış, Viqner paylanma funksiyası hesablanmışdır. Zərrəciyin impulsu birölçülü Lobaçevski fəzasına məxsusdur. Alınmış ifadələrin qeyri-relyativistik limitləri hesablanmışdır. Relyativistizimdə də, qeyri-relyativistizimdə olduğu kimi, bir diskret hal mövcuddur.

#### RELATIVISTIC QUANTUM PARTICLE IN A δ-FUNCTION POTENTIAL FIELD-RELATIVISTIC "DELTAHYDROGEN"

#### Sh.M.NAGIYEV, G.H.GULIYEVA

A motion of relativistic quantum particle in the  $\delta$  function potential field has been considered. We have defined an explicit form of the wave functions in the both momentum and relativistic configurational spaces. The energy spectrum and Wigner distribution function for the system have been found. The particle momentum belongs to the one-dimensional Lobachevsky space. The non-relativistic limits of the obtained expressions have been calculated. As in the non-relativistic case, in the relativistic case the sistem has had an one diskret state.

Редактор: О.Абдинов

# ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНИЛОРТОСИЛИКАТОВ

#### М.Н.МИРЗОЕВ, Н.Н.ГАДЖИЕВА, А.А.ГАРИБОВ, Р.Н.МЕХТИЕВА

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана AZ1141, г.Баку, ул.Ф.Агаева 9,

Методами ИК-спектроскопии поглощения и диффузного рассеяния исследованы синтезированные по новому методу уранилортосиликаты с различной концентрацией уранила и активностью образцов. Изучено изменение относительных оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний U-O и Si-O связей UO<sub>2</sub> –групп и SiO<sub>4</sub>-тетраэдров с максимумами при 920 и 950см<sup>-1</sup> от весовой концентрации уранила. Установлено, что предельная концентрация уранила в составе силиката составляет 9,1вес%, при этом максимальная удельная активность связанного урана равна 7950Бк/г.

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительное количество работ, посвященных к исследованию силикатов уранила, интерес к этим объектам по-прежнему остается повышенным [1-3]. Это связано как с точки зрения контроля и прогноза экологической ситуации в местностях с естественными урановыми залежами, так и проведения мониторинга загрязненных урановыми отходами почв. Немаловажным является также поиск новых перспективных ядерных горючих, к числу которых относятся и уранилортосиликаты [1]. В настоящей работе представлены результаты ИКсинтезированных спектроскопических исследований по новому методу уранилортосиликатов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали уранилортосиликаты, синтезированные по методу [4]. Весовая концентрация уранила в составе от 5,3 до 46,7%. Удельная активность урана в силикатов варьировалась уранилортосиликатах рассчитывалась по программе GENIE 2000 на основе гамма -спектров линий изотопов U(235) и U(238), регистрированных на γ- спектрометре и составляла 1050-9750Бк/г. ИК-спектры поглощения синтезированных образцов регистрировали на спектрофотометре Specord 71 JR (Carl- Zeiss -Jena, Germany) в области частот от 4000 до 650см<sup>-1</sup>. Спектры поглощения получены в виде таблеток твердых растворов в смеси с КВr (1:100) путем прессования при 250кг/см<sup>2</sup> в течение 15 минут с помощью пресс-формы фирмы Shimadzu (Япония), предназначенной для оптических исследований. С целью обнаружения низкочастотных колебаний снимались также спектры диффузного рассеяния порошкообразных образцов на Фурье ИК-спектрофотометре (Varian 3600 FT-IR) в области частот от 4000 до 200см-1. Определены оптические плотности полос валентных колебаний U-O и Si-O - связей UO2-групп и SiO4-тетраэдров с максимумами при 920 и 950см<sup>-1</sup> и их соотношения. Количество молекул воды в составе уранилортосиликатов определялось дериватографически.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 приведены ИК-спектры поглощения чистого кремнезема и синтезированных образцов уранилсиликатов, условно обозначенных в зависимости от весового содержания уранила **2** (5,3), **3** (9,1), **4** (13,5) и **5**(46,7 вес%). Как видно, в спектре SiO<sub>2</sub> (кривая 1) наблюдаются полосы поглощения при 1180, **1080** и 800см<sup>-1</sup>. Наиболее интенсивная полоса, представляющая собой дублет с

### ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНИЛОРТОСИЛИКАТОВ

максимумами при 1180 и 1080см<sup>-1</sup> связана с асимметричными ( $v_{as}$ ), а полоса при 800см<sup>-1</sup> с симметричными валентными колебаниями мостиковых Si-O-Si связей [5,6]. В спектре образцов присутствуют полосы, ответственные за колебания мостиков с максимумами 1076 и 810см<sup>-1</sup> и новые полосы поглощения при 920, 830 и 420см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний  $v_3$ ,  $v_1(UO_2)$  и v(O-U-O) связей (кривые 2-5).



Рис.1.

ИК-спектры поглощения чистого кремнезема SiO<sub>2</sub> (1) и образцов уранилортосиликата с весовым содержанием уранила 5,3(2);9,1(3);13,4(4) и 46,7вес%(5).

Образование новых полос поглощения наблюдается также в области деформационных колебаний  $\delta(UO_2)$ , так как в спектрах появляются полосы с максимумами при 268 и 128см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям  $\delta(UO_2)$ , или  $\delta(O-U-O)$  [1,2]. Причем низкочастотное деформационное колебание при 128см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах эти образцов впервые зарегистрировано нами. Образование нового вещества сопровождается незначительным смещением на  $\Delta v=4$ см<sup>-1</sup> полосы поглощения валентных колебаний Si-O-Si от 1080 до 1076см<sup>-1</sup>. Оно указывает на слабое возмущение решетки кремнезема при взаимодействии и образование комплексов типа (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·SiO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (где п согласно дериватографическим исследованиям варьируется от 2 до 6).

В спектрах ИК-поглощения образцов четко проявляется полоса при 1620см<sup>-1</sup>, относящаяся к поверхностно-адсорбированной воде, так как она остается после нагрева при 283К. Однако в спектрах не наблюдается полоса поглощения при 3100см<sup>-1</sup>, δ(ОН)-группами содержат связанная с [1]. Образцы слегка кристаллическую воду, так как в спектре она характеризуется наличием четкой узкой полосы поглощения при 1590см<sup>-1</sup>. Структурная вода удаляется при сравнительно высоких температурах Т~553 и Т~773К во время разложения молекулы воды на отдельные ее компоненты. Это свидетельствует о том, что H<sub>2</sub>Oгруппы локализованы в межслоистых областях и находятся в координационной сфере урана [7,8]. Сравнение спектров поглощения синтезированных образцов в областях валентного и деформационного колебаний молекул воды показывает, что в зависимости от концентрации уранила в составе силикатов происходит трансформация спектров этих областях, сопровождающаяся В с

89

## М.Н.МИРЗОЕВ, Н.Н.ГАДЖИЕВА, А.А.ГАРИБОВ, Р.Н.МЕХТИЕВА

перераспределением интенсивностей полос поглощения ОН-групп и молекул Н2О (кривые 2-5). При этом наиболее стехиометрическом соотношении приемлемым является образец 3. Действительно сравнение наших измерений ИК-параметров – положение полос поглощения и их интенсивностей образца (3) и литературных образцов уранилортосиликата показывает, что ИК-данных между ними наблюдается хорошее согласие (Таблица 1), где представлено также отнесение полос поглощения к отдельным видам колебаний [1,2]. Это позволяет утверждать, синтезированное нами вещество (3) действительно является уранилортосиликатом и содержит в своем составе 4 молекулы воды, то есть  $(UO_2)_2 \cdot SiO_4 \cdot nH_2O$ .

## Таблица 1.

ИК-данные (положение и интенсивности) полос поглощения уранилортосиликата с 9,1% весовым содержанием уранила по сравнению их с литературными измерениями

cm <sup>-1</sup> [1]	[1]	$(cm^{-1})$ [2]	(cm <sup>-1</sup> ) (экс.данные)
3450	v(OH)	3450±10	3450±10
1620	δ(HOH)	1635±5	1620±5
1580	δ(HOH)	1588	1590
955 (st)	$v(SiO_4)$	963(st)	950(st)
905(st)	$v(UO_2)(v_3)$	920±3(st)	908±2(st)
870(st)	$v(SiO_4)$	878(st)	880(st)
830(m)	$v(UO_2)(v_1)$	835±4(m)	830±2(m)
809(m)	$v(SiO_4)$	812±1(m)	810±1(m)
610(m)	$\delta(SiO_4)$	617(m)	616(m)
500(Sch)	$\delta(SiO_4)$	520±10(Sch)	520±5(Sch)
420(m,b)	$v(UO_3)$	431±4(m,b)	428(m,b)
305(st)	$\delta(SiO_4)$	315±1(st)	312±2(st)
268	$\delta(UO_2)(v_2)$	278(m)	266(m)
	$v(UO_3)$		128±1(m)

На Рис.2. показано изменение относительных оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний  $v(UO_2)$  ( $v_3$ ) и  $v(SiO_4)$  с максимумами при 920 и 950см<sup>-1</sup>, т.е. (D<sub>920</sub>/ D<sub>950</sub>) в зависимости от весового содержания уранила в синтезированных образцах (**2**), (**3**), (**4**) и (**5**). Следует отметить, что с ростом концентрации уранила в этих образцах от 5,3 до 46,7вес% удельная активность урана увеличивается от 1050 до 9750Бк/г. С увеличением концентрации уранила до 9,1вес.% или удельной активности урана до 7950Бк/г четко проявляется эффект увеличения интенсивности полосы валентного колебания  $v_3(UO_2)$  при 920см<sup>-1</sup>. Выше этих значений концентрации уранила и активности урана происходит



уменьшение оптической плотности полосы валентного колебания  $v(UO_2)$ , так как соотношение плотностей полос поглощения валентных колебаний  $v(SiO_4)$  и  $v(UO_2)$ , изменяется в пользу первого (Рис 2).

#### Рис.2.

Зависимость относительных оптических плотностей (D<sub>920</sub>/D<sub>950</sub>) полос поглощения валентных колебаний v(UO<sub>2</sub>) и v(SiO<sub>4</sub>) в уранилортосиликатах от весового содержания уранила.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНИЛОРТОСИЛИКАТОВ

Дальнейшее увеличение концентрации приводит к образованию области насыщения. Наблюдаемая особенность указывает на то, что в образцах 4 и 5 некоторая часть уранила остается в свободной форме и не входит в состав комплекса. При этом предельная концентрация уранила составляет 9,1вес%, а максимальная удельная активность связанного урана равна 7950Бк/г.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ИК-спектроскопии поглощения и Фурье ИК-спектроскопии диффузного рассеяния исследованы синтезированные нами по новому методу уранилортосиликаты с различным весовым содержанием уранила (5,3; 9,1; 13,5 и 46,7вес.%) и активностью образцов (1050, 7950, 8100 и 9750Бк/г). По концентрационной зависимости относительных оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний U-O и Si-O связей UO<sub>2</sub>-групп и SiO<sub>4</sub>-тетраэдров с максимумами при 920 и 950см<sup>-1</sup> установлено, что предельная концентрация уранила в составе силиката составляет 9,1вес%. При этом максимальная удельная активность связанного урана равна 7950Бк/г.

- 1. H.Moll, W.Matz, G.Schuster, E.Brender, J. of Nuclear Materials, 227 (1995) 40.
- 2. J.P.Legros and R.Legros, E.Masdupuy, Bull. Soc. Chim. France, 8 (1972) 3051.
- 3. S.Lungu, J. of Nuclear Materials, 56 (1975) 307.
- 4. A.A.Qəribov, R.N.Mehdiyeva, M.N.Mirzəyev, "Nüvə Enerjisinin Dinc Məqsədlərlə İstifadəsi prespekrivləri" üzrə Beynəlxalq konfransın tezis materialları. Bakı, 8-10 noyabr, (2010) 69.
- 5. И.Х.Абдулкадырова, Неорганические материалы, 11 (2004) 1350.
- 6. А.А.Гарибов, Н.Н.Гаджиева, С.З.Меликова, *Физика и химия обработки материалов*, **3** (2008) 19.
- 7. Drew Gorman-Lewis, Lena Mazeina, J.B. Fein, E.S.Jennifer, J. Chem. Thermodynamics, **39** (2007) 568.
- 8. L.N.Cojocaru, J.of Nuclear Materials, 34 (1970) 135.

## URANİLORTOSİLİKATIN İQ SPEKTROSKOPİK TƏDQİQİ

## M.N.MİRZƏYEV, N.M.HACIYEVA, A.A.QƏRİBOV, R.N.MEHDİYEVA

 $IQ_{-1}$  udulma və diffuziyon səpilmə spektroskopik metodlarla yeni üsulla sintez olunmuş və müxtəlif konsentrasiyalı uranil ionuna malik və müxtəlif aktivliklikli uranilortosilikat nümunəsi tədqiq olunmuşdur. UO<sub>2</sub> qrupuna və SiO<sub>4</sub> tetraedirlərinə malik U-O və Si-O rabitələrinin valent rəqslərinin 920 və 950sm<sup>-1</sup> maksimumlarının udulma zolaqlarının optik sıxlıqlarının uranilin konsentrasiyadan asılılığı öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki,silikatın tərkibində uranilin son konsentrasiyası 9.1% çəki faizinə bərabərdir. Bu zaman uranilin xüsusi aktivliyinin qiyməti 7950Bk/q təşkil edir.

#### IR SPECTROSCOPIC OF URANILORTOSILICATES

## M.N.MIRZAYEV, N.M.HACIYEVA, A.A.QARIBOV, R.N.MEHDIYEVA

The uranylorthosilicates with various concentration of uranyl and with various activity of uranium synthesized by new method have been investigated by methods of IR-spectroscopy absorption and diffusion scattering. The changes of relative optical density of absorption band of valent fluctuations U-O and Si-O in communications with  $UO_2$  group and SiO<sub>4</sub> tetrahedrons with 920 and 950cm<sup>-1</sup> maxima from weight concentration of uranium have been studied. It has been established that critical concentration of uranyl in the silicate was 9.1%, the maximal specific activity was equal 7950Bq/q.

Редактор: Р.Мадатов

# Co<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> FERRİMAQNİTİN EPR SPEKTRİ

# E.Ə.EYVAZOV, U.S.PAŞABƏYOVA, S.Ş.QURBANOV, V.İ.HÜSEYNOV

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti AZ 1000, Bakı, Üz.Hacıbəyov küçəsi, 34A

İşdə ferrimaqnit  $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_4$  maddəsinin 300 ÷ 450K temperatur intervalında EPR spektri tədqiq edilərək, bütün temperaturlarda spektrin Lorens formalı olması və temperaturun artması ilə rezonans xəttinin daralması müəyyən edilmişdir. Rezonans xəttinin daralması spin-spin relaksasiyası ilə izah olunur.

## GİRİŞ

Son illərdə spintronikanın intensiv inkişafı ilə bağlı otaq temperaturu yaxınlığında maqnit faza keçidli yeni maddələrin alınması və onların tədqiqi aktual məsələyə çevrilmişdir. Maqnit yarımkeçiricilərdə çarpaz maqnitoelektrik və elektromaqnit effektlərin yaranma ehtimalı çox olduğundan onların öyrənilməsi spintronikanın bugünkü tələbatına uyğundur. Xrom əsaslı halkoşpinellər otaq temperaturunun yaxın ətrafında maqnit faza keçidinə və yarımkeçirici xarakterli elektrik keçiriciliyinə malik olduqlarından onların öyrənilməsi. əhəmiyyət kəsb edir [1]. Bu sistemə aid olan maddələrdən biri ferrimaqnit yarımkeçirici olan  $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_4$  birləşməsidir. Onun Küri nöqtəsi T<sub>C</sub>≈296K temperatura uyğundur [2]. Bu maddənin alınma texnologiyası və bir sıra kinetik və maqnit xassələrinin tədqiqi ilkin işlərimizdə [3, 4] verilmişdir. Hazırkı işdə  $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_4$  maddəsinin EPR spektri araşdırılmışdır.

## EKSPERİMENTİN APARILMASI VƏ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Polikristal ferrimaqnit  $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_4$  maddəsinin EPR spektri 300÷450K temperatur bölümündə və 10kOe maqnit sahəsində "Jeoel" radiospektrometrində alınmışdır. Skin effekt hesabına rezonans xətlərinin formasının dəyişməsini mümkün qədər aradan qaldırmaq üçün tədqiq olunan nümunə ovuntu halına salınmışdır. Müxtəlif temperaturlarda alınmış EPR əyriləri 1-ci şəkildə verilmişdir.

Eksperimentin aparıldığı temperatur bölümündə rezonans əyriləri praktiki olaraq simmetrik – lorens əyrisinə bənzər formaya malikdir.

Şəkildən göründüyü kimi, temperaturun artması ilə rezonans əyrisinin intensivliyi azalır. Bu azalmanın xarakterini müəyyən etmək üçün aşağıdakı verilmiş məlum ifadənin köməyi ilə rezonans əyrilərinin intensivliyi nisbi vahidlərlə təyin edilmişdir:

$$I = Y_{\max} \left( \Delta H_{\max} \right)^2, \tag{1}$$

burada  $2Y_{max}$ -EPR xətti üzərində ən böyük meylə uyğun nöqtələr arasındakı amplituda ,  $\Delta H_{max}$  isə bu nöqtələr arasında rezonans xəttinin enidir. Nisbi intensivliyin temperatur asılılığı 2-ci şəkildə göstərilmişdir.

Rezonans əyrisinin eni T=300÷450K temperatur intervalında temperaturun artması ilə  $\Delta H_{\text{max}} = \Delta H_{\text{max}}^{300} - K_1 T$  xətti qanunu üzrə azalır, başqa sözlə, temperaturun artması ilə rezonans xəttinin daralması baş verir ( $\Delta H_{\text{max}}^{300}$  və  $K_1$ -in qiyməti cədvəldə verilmişdir) və bu, keyfiyyətcə spin-spin relaksasiyasının həlledici rol oynaması ilə izah oluna bilər. Məsələyə aydınlıq gətirmək üçün EPR-də istilik tarazlığının prinsipcə yaranma mexanizmini xatırlayaq. Məlumdur ki, paramaqnit sistemdə istilik tarazlığının yaranması həyəcanlanma enerjisinin digər sərbəstlik dərəcələrinə ötürülməsi yolu ilə baş verir. Sərbəstlik dərəcələri təbiətinə görə ikidir: maddədə atom və molekulların hərəkəti ilə bağlı olan və cütləşməmiş spinlərin oriyentasiyası ilə bağlı sərbəstlik dərəcələri. Sərbəstlik dərəcələrinə həyəcanlanma enerjisinin ötürülməsi birinci halda həyəcanlanmış elektronun atom və ya molekul arasındakı qarşılıqlı təsirlə (spin-qəfəs mexanizmi), digər halda isə həyəcanlanan elektronun maqnit momenti ilə digər elektronların maqnit momentləri arasındakı qarşılıqlı təsir (spin-spin mexanizmi) vasitəsi ilə baş verir.



**Şəkil1.**  $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_4$  ferrimaqnetin EPR spektri.

Şəkil 2. Co<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> maddəsi üçün EPR xətlərinin nisbi intensivliyinin temperatur asılılığı.

Çoxsaylı tədqiqatlarla müəyyən olunmuşdur ki, temperaturun artması ilə spinqəfəs qarşılıqlı təsir güclənir və müvafiq relaksasiya müddəti  $\tau_{sq} \sim T^{-1}$  qanununu ilə azalır [5]: qeyri-müəyyənlik prinsipinə görə  $\Delta E \Delta \tau \approx \hbar$  və rezonans şərtinə görə  $\Delta E \approx 2\mu \Delta H$  olduğundan  $\Delta H \sim 1/\tau \sim T$  olur. Göründüyü kimi, temperatur yüksəldikcə spinqəfəs relaksasiyası nəticəsində EPR xəttinin eni artmalı idi. Deməli, temperatur yüksəldikcə rezonans xəttində müşahidə etdiyimiz genişlənmə spin-qəfəs mexanizmi ilə bağlı deyil. Bu səbəbdən ehtimal etmək olar ki, nəzərdən keçirdiyimiz halda istilik tarazlığı spin–spin relaksasiyası yolu ilə bərqərar olur. Son deyilənlər baxımından apardığımız qiymətləndirməyə görə spin-spin relaksasiya müddəti ~10<sup>-9</sup> saniyə tərtibində olub temperaturun artması ilə  $\tau_{ss} \approx \tau_{ss}^{300} + K_2T$  xətti qanununa uyğun artır (cədvələ bax).

# Cədvəl.

$\Delta H_{ m max}^{300}$ , Gs	$K_1, Gs/K$	$ au_{ss}^{300}$ x10 <sup>9</sup> , san	$K_2 \ 10^2$ , san/K	g
328	1,90	1,08	2,60	2,26

Cədvəldən göründüyü kimi, spin-spin relaksasiyasının reallığı çərçivəsində hesablanan g-faktorun qiyməti, sərbəst elektron üçün alınmış qiymətdən ( $g_e=2,003$ ) xeyli böyükdür və temperaturdan asılı deyil. İlk baxışda spin-spin relaksasiya müddətinin temperaturla xətti artımı anlaşılmaz görünə bilər. Doğrudan da, bir çox nəzəri tədqiqatlarda [6] spin-spin qarşılıqlı təsirin hamiltonunun temperaturdan asılı olmadığı göstərilir. Belə olduqda, aydındır ki, uyğun relaksasiya müddəti də temperaturdan asılı olmayacaq. Lakin spin-spin relaksasiya müddətinin temperatur asılılığı iki səbəbdən ola bilər. Onlardan biri kristalda paramaqnit atomlarının intensiv hərəkəti ilə bağlıdır və

## Co<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> FERRİMAQNİTİN EPR SPEKTRİ

kifayət qədər yüksək temperaturlarda effektivdir. Təbii ki, bizim tədqiqat apardığımız temperatur bölümü kristalda intensiv diffuziya üçün kafi olmadığından, rezonans xəttinin temperaturla daralması bu mexanizmlə izah edilə bilməz. Digər mexanizm isə müxtəlif maqnit səviyyələrində Bolsman məskunlaşmasının müxtəlifliyi ilə bağlıdır. Kristalda hər bir maqnit ionuna xarici maqnit sahəsi ilə yanaşı eyni zamanda qonşu ionların yaratdıqları lokal maqnit sahəsi də təsir edir və nəticədə qonşu ionların spinlərinin istiqamətindən asılı olaraq rezonans xəttinin eni və ya relaksasiya müddəti, dəyişir.

Rezonans xəttinin genişlənməsi (daralması) lokal maqnit sahəsinin intensivliyindən ( $\bar{h}$ ) asılıdır. Digər tərəfdən lokal intensivlik  $\bar{h} \sim \bar{r}^3$  olduğundan (r-maqnit ionları arasındakı məsafədir), xəttin eninə, əsasən, ən yaxın qonşu ionlar əlavə verəcək. Bu baxımından temperaturun artması ilə xəttin genişlənməsi maqnit ionları arasındakı məsafənin böyüməsi, (lokal sahə intensivliyinin azalması) ilə izah edilə bilər.

Lokal sahənin nəzərə alınması istilik tarazlığının bərqərar olmasında özünəməxsusluğa gətirir. Doğrudan da [6]-da nəzəri olaraq müəyyən olunmuşdur ki, nisbətən aşağı temperaturlarda spin-spin relaksasiya müddəti  $\tau_{ss} \approx (2mc/e\bar{h})$  ifadəsi ilə təyin olunur (*m*-elektronun kütləsi, *c*- işığın boşluqda yayılma sürəti, *e*- elektronun yüküdür). Göründüyü kimi,  $h \sim T^{-1}$  olduğundan  $\tau_{ss} \sim T$ , yəni temperaturun artması ilə relaksasiya müddəti artır, rezonans xətti isə daralır. Hesab edirik ki, tədqiq etdiyimiz  $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_4$  maddəsinin Küri temperaturu EPR spektrinin tədqiq edildiyi temperatur oblastına yaxın olduğundan, rezonans xəttində müşahidə etdiyimiz daralma çox ehtimal ki, şərh etdiyimiz spin-spin relaksasiya mexanizmi ilə bağlıdır.

Hazırkı tədqiqatda diqqəti cəlb edən məqamlardan digəri rezonans əyrisindən hesablanmış g- faktorun qiymətinin sərbəst elektron üçün məlum olan qiymətindən (~2.003) xeyli böyük olmasıdır (cədvələ bax). Bu məsələ çoxsaylı tədqiqatlarda araşdırılmışdır. Xüsusi halda, [7] işində göstərilir ki, yuxarıda qeyd olunan fərqlilik spinorbital və s-d mübadilə qarşılıqlı təsirlərinin birgə nəticəsidir və bu halda g- faktor aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$g = g_e - 8\lambda_0 K_{\pi\delta} \Delta^{-1} + 3z I_{sd} / 4E_F, \qquad (2)$$

burada  $\Delta$ - kristaldaxili kubik sahədə enerji səviyyəsinin parçalanma miqdarı, z- bir atoma düşən yükdaşıyıcıların sayı,  $E_{\rm F}$ - Fermi enerjisi,  $I_{\rm sd}$ - sd mübadilə integralı,  $\lambda_0$ sərbəst ionun spin-orbital rabitə sabiti və  $K π \delta$  - rabitə yaranma effektlərinin bir elektronlu dalğa funksiyasına və spin-orbital qarşılıqlı təsirə verə biləcək əlavəni nəzərə almağa imkan verən parametrdir. NMR (nüvə maqnit rezonansı) tədqiqatlarına görə  $Co_{0,7}Cu_{0,3}Cr_2S_4$  maddəsində mis ionları birvalentli , xrom ionları  $Cr^{3+}$  və  $Cr^{4+}$  valent hallarında, kobalt ionları isə ikivalentli halda yerləşir [4]. Göründüyü kimi, tədqiq etdiyimiz maddədə maqnitoaktiv ionlar  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  və  $\text{Cr}^{4+}$  kimidir. [7] işində göstərilir ki, bu ionlar üçün spin-orbital rabitə sabiti, uyğun olaraq -180,87 və 164sm<sup>-1</sup> kimidir. Son deyilənləri nəzərə alsaq deyə bilərik ki, xrom ionlarının  $(Cr^{3+} v = Cr^{4+})$  konsentrasiyasının  $Co^{2+}$ azalmasına  $(\lambda > 0$ olduğundan), ionlarının artması g-faktorun  $(\lambda < 0)$ konsentrasiyasının artması isə g- faktorun artmasına gətirməlidir. Tədqiq edilən maddəsi üçün (2) ifadəsinin sağ tərəfindəki ikinci və üçüncü hədlərə  $Co_0 _7Cu_0 _3Cr_2S_4$ daxil olan kəmiyyətlər məlum olmadığından, Co<sup>2+</sup> ionlarının spin-orbital və mübadilə qarşılıqlı təsirlərinin g- faktoruna verə biləcəyi əlavəni dəqiq hesablamaq mümkün deyil. Lakin kristallik sahə yaxınlaşmasında ( $K_{\pi\delta} \approx 1$ ;  $\lambda_0 \approx \lambda$ ) ikinci həddin tərtibini qiymətləndirmək olar. Doğrudan da, şpinel sulfidlər üçün  $\Delta \approx 14900$  sm<sup>-1</sup>, g- faktorun artmasına gətirən Co<sup>2+</sup> ionları üçün  $\lambda \approx 180 \text{ sm}^{-1}$  olduğundan [6] (2) ifadəsindən s-d mübadilə ilə bağlı üçüncü həddi nəzərə almadıqda g=2.099 alınır. Göründüyü kimi gfaktorun təcrübi qiymətinin (geks=2.26) sərbəst elektronun müvafiq qiymətindən (g=2.003) fərqliliyini yalnız spin-orbital qarşılıqlı təsirin verə biləcəyi əlavə ilə izah etmək mümkün deyil. Son deyilənləri və Co<sub>0.7</sub>C.3Cr2S4 maddəsində ferrimaqnitizmin

# E.Ə.EYVAZOV, U.S.PAŞABƏYOVA, S.Ş.QURBANOV, V.İ.HÜSEYNOV

yaranmasında müsbət s-d mübadilə qarşılıqlı təsirinin həlledici rol oynadığını, yəni  $I_{sd}>0$  olduğunu nəzərə almaqla belə qənaətə gəlmək olar ki, tədqiq etdiyimiz halda  $g_{eks} > g_e$  olması spin-orbital və s-d mübadilə qarşılıqlı təsirlərinin birgə əlavəsi ilə bağlıdır.

- 1. Б.П.Захарченя, В.Л.Коренев, *УФН*, **175** (2005) 629.
- 2. Э.А.Эйвазов, А.Ф.Сафаров, У.С.Пашабекова, *Из.АН.СССР. Неор.Мат.*, **14** (1985) 1372.
- 3. Э.АЭйвазов, А.Ф.Сафаров, Из.АН.СССР. Неор. Мат. 12 (1988) 978.
- 4. Э.А.Эйвазов, А.Ф.Сафаров, *Журн.физ.хмиии.*, **11** (1994) 1772.
- 5. Дж.Вертц. Дж.Болтон, Теория и практические приложения метода ЭПР, Москва (1975) 497.
- 6. С.В.Вонсовский, Магнетизм. "Наука", Москва.(1971) 1032с.
- 7. В.А.Боков, Физика магнетиков, Санк-Петербург (2002) 272.

## ESR-SPECTRUM OF Co<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> COMPOUND

## E.A.EYVAZOV, U.S.PASHABEYOVA, S.Sh.GURBANOV, V.I.HUSEYNOV

ESR spectrum of  $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_4$  compound has been investigated at 300÷450K temperature range. It has been determined that the spectrum in the Lorentz form at all temperatures and when temperature increased, resonance line narrowed this has been explained by the role of spin-spin interaction.

## ЭПР СПЕКТРЫ Со<sub>0.7</sub>Си<sub>0.3</sub>Сг<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

## Э.А.ЭЙВАЗОВ, У.С.ПАШАБЕКОВА, С.Ш.КУРБАНОВ, В.И.ГУСЕЙНОВ

В сравнительно широкой температурной области исследованы спектры ЭПР ферримагнетика  $Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_{4.}$ . Установлено, что спектры имеют лоренцовую форму и с увеличением температуры наблюдается сужение резонансных линий, связанное с доминирующей ролью спин-спиновой релаксации.

Редактор:

# ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛА ТІGaTe<sub>2</sub>

## А.П.АБДУЛЛАЕВ

## Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана AZ 1143, Баку, Ф. Агаев, 9

Изучены температурные зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  одномерных (1D) монокристаллов TlGaTe<sub>2</sub>. Обнаружена суперионная проводимость кристалла TlGaTe<sub>2</sub> выше температуры 305К, связанная с диффузией ионов Tl<sup>+</sup> по вакансиям в подрешетке таллия между наноцепочками (nanorods) (Ga<sup>3+</sup>Te<sup>2</sup><sub>2</sub>). Установлен релаксационный характер диэлектрических аномалий, что предполагает существование в кристаллах TlGaTe<sub>2</sub> при переходе в суперионное состояние являются диполи Tl<sup>+</sup>- цепочки (Ga<sup>3+</sup>Te<sup>2</sup><sub>2</sub>), возникающие в результате плавления таллиевой подрешетки и прыжков ионов Tl<sup>+</sup> из одного локализованного состоянии на другое. Обнаружен эффект индуцированного полем перехода кристалла TlGaTe<sub>2</sub> в суперионное состояние.

#### ВВЕДЕНИЕ

Суперионные проводники представляют собой особый класс веществ, привлекший в последние годы пристальное внимание весьма широкого круга исследователей. Необычные свойства этих веществ представляют интерес как с позиций фундаментальных проблем физики твердого тела и физической химии, так и в связи с чисто прикладными вопросами [1-5]. Одной из важнейших черт, отличающих суперионные проводники, является их аномально высокая ионная проводимость. По порядку величины ионная проводимость суперионных проводников близка к значениям, характерным расплавов для И концентрированных растворов сильных электролитов, в соответствии с этим суперионные проводники называют также твердыми электролитами. Таким образом, речь идет о веществах, обладающих своеобразными гибридными свойствами — проводимостью жидкого расплава или раствора и механической прочностью и упругостью твердого тела.

Кристаллы со структурным разупорядочением, которые мы будем называть суперионными кристаллами, могут находиться в двух качественно различных фазах. При температурах ниже критической они ведут себя подобно обычным ионным кристаллам (диэлектрическая фаза), при температурах выше критической они переходят в особое состояние — суперионное (электролитическая фаза). В указанном состоянии эти кристаллы и являются суперионными проводниками.

Электрическая проводимость и диэлектрические свойства соединения TlGaTe<sub>2</sub> изучены лишь до температуры 300К [6-10], выше этой температуры данные об электрофизических свойствах отсутствуют.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований диэлектрических и электрических свойств соединения TlGaTe<sub>2</sub> при температурах выше 300К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и электропроводности кристаллов TlGaTe<sub>2</sub> были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов. Обкладки конденсаторов были получены нанесением серебряной токопроводящей пасты на поверхности пластинок. Исследования диэлектрической проницаемости и электропроводности проводились цифровым измерителем

особенности проводимости и диэлектрической проницаемости кристалла тібате<sub>2</sub> иммитанса Е7-20 на частоте 1МГц в интервале температур 100÷450К. Амплитуда измерительного поля не превышала 1Всм<sup>-1</sup>.

В работе [6] нами было показано, что в монокристаллах TlGaTe<sub>2</sub> в интервале температур 90К÷300К проводимость по разрешенной зоне как в направлении цепочек, так и перпендикулярно им осуществляется термовозбужденными примесными носителями заряда. С понижением температуры перенос заряда осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, энергетически более выгодным, хотя пространственно более удаленным, что является характерным для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При дальнейшем понижении температуры наблюдается обычная прыжковая проводимость, при которой средняя длина прыжка носителей заряда составляет величину порядка среднего расстояния между примесями и при изменении температуры не меняется. Анализ зависимости σ~(E<sup>1/2</sup>) показывает, что ток в нелинейной области (с учетом термополевого эффекта Пула-Френкеля) обусловливается слабым полевым эффектом при измерениях как при параллельном, так и при перпендикулярном направлениях к кристаллографической оси тетрагонального кристалла TlGaTe<sub>2</sub>.

Целью настоящей работы было изучить особенности температурных зависимостей диэлектрических (ε(T)) и электрических (σ(T)) свойств кристалла TlGaTe<sub>2</sub> при температурах выше комнатной (>300K).

Температурная зависимость электропроводимости  $\sigma(T)$  в соединении TlGaTe<sub>2</sub> представлена на Рис.1, (а) - измерения выполнены вдоль тетрагональной оси кристалла  $\sigma_{\parallel}(T)$  и (b) – перпендикулярно ей  $\sigma_{\perp}(T)$ .

Как видно из вставки к Рис.1 (а), экспериментальные точки зависимости  $Ln(\sigma \cdot T)$  хорошо укладываются на прямую линию, которая описывается для случая ионной проводимости уравнением [11-13]

$$\sigma \cdot \mathbf{T} = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta \mathbf{H}^a / \mathbf{k} \mathbf{T}), \tag{1}$$

где  $\Delta H^a$  – энтальпия активации электропроводности ( $\Delta H^a_{\parallel} = 0,21$  eV). Аналогичные результаты получены для измерений электропроводности перпендикулярно оси с

Рис.1 (b), при этом энергия активации оказалась равной  $\Delta H^{a} \perp = 0,11 eV$ . Известно, что такой характер электрической проводимости указывает на преобладающий характер ионной проводимости выше критической температуры.

Наблюдаемое скачкообразное изменение электропроводимости в кристаллах TlGaTe<sub>2</sub> при температуре 305К можно объяснить резким изменением числа ионов в состояниях, обладающих высокой подвижностью.

## Рис.1.

Температурная зависимость электропроводности σ(T) для кристаллов TlGaTe<sub>2</sub>, а – измерения выполнены вдоль тетрагональной оси с кристалла, b перпендикулярно ей.



#### А.П.АБДУЛЛАЕВ

Известно, что полупроводниковые кристаллы TlGaTe<sub>2</sub> принадлежат к классу  $A^{3}B^{3}C_{2}^{6}$ кристаллизующиеся соединений группы в тетрагональной пространственной группе D<sub>4h</sub><sup>18</sup> (структурный тип TlSe). Из соединений этой группы, наиболее изучены соединения TISe и TIS. Исследования неупругого когерентного и некогерентного рассеяния нейтронов, Рамановского рассеяния первого и второго порядка [14-16] показали наличие щели в плотности фононных состояний в кристаллах TISe и TIS. Характерной особенностью кристаллов TIGaTe<sub>2</sub> является то, что они представляют собой цепочки Ga-Te, вытянутые вдоль тетрагональной оси с кристалла. Тетрагональная ось является оптической осью.  $T1^+$ Олновалентные атомы октаэдрически окружены Te. атомами Из кристаллохимических соображений можно полагать, что структура TlGaTe<sub>2</sub> в



благоприятствует наибольшей степени мобильности катионов  $Tl^+$ . Благоприятствующим фактором здесь выступает наличие обширных полостей, соединяющихся между собой через общие проводимости, грани-окна a также принципиальная возможность существования дефицита по одновалентным Такая ионам таллия. дефицитность способна существенно усилить ионную проводимость (Рис.2).

#### Рис.2.

#### Структура кристалла TlGaTe<sub>2</sub>.

Возрастание  $\sigma(T)$  с увеличением температуры обусловлено, главным образом, диффузией ионов  $Tl^+$  по вакансиям в подрешетке таллия кристалла  $TlGaTe_2$ . Это изменение происходит в результате фазового перехода, сопровождающегося разупорядочением (плавлением) Tl подрешетки кристалла  $TlGaTe_2$ . Такая картина проводимости типична для суперионных проводников [1-5].

Как известно [11,12] в суперионных проводниках при повышении температуры кроме экспоненциального роста электропроводности наблюдается также и экспоненциальное возрастание диэлектрической проницаемости (є), которая при высоких температурах может достигнуть достаточно больших значений.

Рассмотрим полученные данные для температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, измеренные для двух геометрий эксперимента  $\epsilon_{\parallel}(T)$  (Рис.3,а) и  $\epsilon_{\perp}(T)$  (Рис.3,b). В обоих направлениях измерений наблюдается экспоненциальный рост в температурной зависимости диэлектрической проницаемости

# $\varepsilon^{c}(T) \sim \exp(-\Delta E^{a}/k \cdot T).$ (2)

Вычисленные из формулы (2) энергии активации  $\Delta E_{\parallel}=0,21eV$  и  $\Delta E_{\perp}=0,23eV$  близки по величине к значениям энергий активаций, полученных из измерений электропроводности (Рис.1,а и Рис.2,b). Такое поведение  $\epsilon(T)$  связано, повидимому, с тем, что ионная проводимость наиболее легко осуществляется по дефектной подрешетке Tl<sup>+</sup> в TlGaTe<sub>2</sub>, т.е. по кристаллографическому направлению как вдоль тетрагональной оси с, так и перпендикулярно ей.

В работе [17] нами было показано, что максимум температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (T<sub>мах</sub>) зависит от частоты измерительного поля, такая зависимость диэлектрической проницаемости от



температуры и ее максимума Т<sub>мах</sub> от частоты измерительного поля говорит о релаксационной природе аномалии. Последнее предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов. Как показано выше, кристаллохимический анализ позволяет утверждать, что такими зарядами в кристалле TlGaTe<sub>2</sub> могут быть катионы Tl<sup>+</sup>. Релаксаторами в кристаллах TlGaTe<sub>2</sub> при переходе в суперионное состояние могут быть  $(Ga^{3+}Te^2_2)$ ,  $T1^+$ диполи цепочки возникающие В результате плавления талиевой подрешетки и прыжков ионов Tl<sup>+</sup> из одного локализованного состоянии на другое.

#### Рис.3.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε (T) для кристаллов TlGaTe<sub>2</sub>. а – измерения выполнены вдоль тетрагональной оси с кристалла, b - перпендикулярно ей.

Полученные экспериментальные результаты tg $\delta(T)$  показывают, что с ростом частоты измерительного поля пики tg $\delta(T)$  закономерно смещаются в более высокую область температур, а величина tg $\delta$  падает. Полученные данные позволяют найти частоту попыточных колебаний путем построения зависимости Lg(f<sub>max</sub>) в функции 1/T для TlGaTe<sub>2</sub> (Pиc.4,a, b). Экстраполяция прямой к 1/T $\rightarrow$ 0 определяет частоту попыточных колебаний (f<sub>//</sub>=2 $\cdot$ 10<sup>12</sup>Гц и f<sub>1</sub>=4 $\cdot$ 10<sup>12</sup>Гц). Полученная частота для электронных процессов слишком низка. Сказанное позволяет отнести



описанный колебательный процесс за счет образом, катионов T1. Таким ИЗ кристаллохимических соображений И температурной зависимости Lg(fmax) можно полагать, что суперионная проводимость в кристалле TlGaTe<sub>2</sub> связана с мобильностью катионов Tl<sup>+</sup>. Выше обсуждалось ионное разупорядочение В зависимости ОТ температуры кристалла TlGaTe<sub>2</sub>.

#### Рис.4.



Вместе с тем степень разупорядочения может в общем случае изменяться под воздействием внешних полей. Возможность разупорядочения в электрическом поле приповерхностного слоя кристалла, имеющего толщину порядка дебаевской длины экранирования, связанна с перераспределением подвижных носителей.

#### А.П.АБДУЛЛАЕВ

Теоретический анализ термодинамики разупорядочения одной из подрешеток во всем объеме кристалла, помещенного во внешнее электрическое поле, был впервые проведен в работе [18], где была показана возможность скачкообразного изменения концентрации междоузельных ионов в кристалле при определенном критическом значении поля.

Развитая в [18] теория индуцированного электрическим полем фазового перехода в состояние с суперионной проводимостью базируется на представлениях о существенной роли взаимодействия дефектов Френкеля в кристалле и о влиянии электрического поля на энергию образования дефектов. Таким образом, проведенный анализ показывает, что, приложив к кристаллу TlGaTe<sub>2</sub> электрическое поле, можно осуществить, при определенном критическом его значении, разупорядочение катионной подрешетки, скачкообразное приводящее к увеличению концентрации междоузельных катионов во всем объеме кристалла. Проведенное нами исследование в соединении TlGaTe<sub>2</sub> позволяет сделать вывод, что высокопроводящее состояние кристалла может быть достигнуто путем индуцированного электрическим полем "плавления" катионной подрешетки Tl<sup>+</sup>, происходящего без нагрева кристалла. Более того, из анализа поведения системы при таких значениях параметров, когда температурные фазовые переходы невозможны, а индуцированный полем фазовый переход может реализоваться, следует, что состояние суперионной проводимости достижимо в кристаллах, которые нельзя перевести в высокопроводящее состояние только путем нагрева. В работе [18] использовалась относительно простая модель распределения катионов по междоузельным позициям и наиболее простой закон взаимодействия в системе дефектов Френкеля.

Рассмотренная в [18] модель индуцированного электрическим полем скачкообразного разупорядочения подрешетки кристалла допускает также обобщения, учитывающие перестройку жесткой подрешетки кристалла, происходящую одновременно с разупорядочением.

кристаллов Результаты измерения электропроводности TlGaTe<sub>2</sub> ОТ напряженности электрического поля Е при различных температурах как вдоль тетрагональной оси с, так и перпендикулярно ей представлены на Рис.5 (a, b). При относительно малых полях проводимость σ практически не зависит от поля. Как видно из Рис.5 (a, b), (при напряженности поля E=181V/cm) скачкообразное проводимости наблюдается при температуре Т=267К изменение (вдоль тетрагоналной оси с) и T=242К (перпендикулярно ей) при переходе в суперионное состояние, проводимость кристалла TlGaTe<sub>2</sub> в увеличивается 1500 раз.



Рис.5.

Температурная зависимость проводимости кристалла TlGaTe2, при внешнем статическом поле (181 В / см), а –  $\sigma$  // с, b –  $\sigma$   $\perp$  с.

ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛА TIGaTe<sub>2</sub>

Таким образом, полученные результаты показывают, что при температурах ниже 300К преобладает электронная составляющая в проводимости [6]. С дальнейшим ростом температуры (выше 300К) наблюдается скачкообразный рост проводимости, что связывается с ростом ионной составляющей, обусловленной разупорядочением катионной подрешетки Tl<sup>+</sup>. В указанной области температур преобладать ионная проводимость уже начинает над электронной. Экспериментальные исследования электропроводности кристаллов TlGaTe<sub>2</sub> от напряженности приложенного электрического поля Е указывают на возможность возникновения при определенном значении критического электрического поля (E=181B/см) скачкообразного разупорядочения ионной подрешетки Tl<sup>+</sup>, которая сопровождается скачкообразным изменением ионной проводимости.

Подчеркнем вместе с тем, что описанный эффект индуцированного полем скачкообразного разупорядочения дает возможность, в принципе, реализовать суперионное состояние кристалла TlGaTe<sub>2</sub> при достаточно удобных, с прикладной точки зрения, температурах, например комнатных, что открывает интересные возможности практического использования.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено наличие суперионной проводимости в кристалле TlGaTe<sub>2</sub> выше температуры 305К, связанное с диффузией ионов Tl<sup>+</sup> по вакансиям в подрешетке таллия между наноцепочками (nanorods) (Ga<sup>3+</sup>Te<sup>2</sup><sub>2</sub>). Установлен релаксационный характер диэлектрических аномалий, что предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов. Релаксаторами в кристаллах TlGaTe<sub>2</sub> при переходе в суперионное состояние являются диполи Tl<sup>+</sup> - цепочки (Ga<sup>3+</sup>Te<sup>2</sup><sub>2</sub>), возникающие в результате плавления таллиевой подрешетки и прыжков ионов Tl<sup>+</sup> из одного локализованного состоянии в другое. Показано, что при достижении критического значения напряженности поля наблюдается эффект индуцированного полем перехода кристалла TlGaTe<sub>2</sub> в суперионное состояние.

- 1. Л.С.Парфеньева, А.И.Шелых, А.И.Смирнов, А.В.Прокофьев, В.Ассмус, Х.Мисиорек, Я.Муха, А.Ежовский, И.Г.Васильева, *ФТТ*, **45** 1991 (2003).
- 2. Е.А. Укше, Н.Г. Букун, Твердые электролиты, М.: Наука, (1977).
- 3. В.Н.Чеботин, М.В.Перфильев, Электрохимия твердых электролитов, М.: Химия, (1978).
- 4. Ю.Я.Гуревич, Ю.И.Харкац, *УФН*, **136** (1982) 693.
- 5. Ю.Я.Гуревич, А.К. Иванов Щиц Электрохимия, 16 3 (1980).
- 6. Р.М. Сардарлы, О.А.Самедов, А.П.Абдуллаев, Э.К.Гусейнов, Ф.Т.Салманов, Г.Р.Сафарова, ФТП, **44** (2010) 610.
- 7. Э.М.Годжаев, Г.С.Оруджев, Д.М.Кафарова, *ФТТ*, **46** (2004) 811.
- 8. K.Okazaki, K.Tanaka, J.Matsuno, A.Fujimori, L.F.Mattheiss, S.Iida, E.Kerimova, N.Mamedov, *Phys. Rev.*, **64** (2001) 045210.
- 9. M.P.Hanias and A.N.Anagnostopoulos, *Phical Review.*, **47** (1993) 4261.
- 10. A.F.Qasrawi and N.M.Gasanly, J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009) 235802.
- 11. А.Лидьярд, Ионная проводимость кристаллов, Изд-во ИЛ, М., (1962) 222.
- 12. Л.С.Парфеньева, А.И.Шелых, А.И.Смирнов, А.В.Прокофьев, В.Ассмус, ФТТ, **46** (2004) 998.
- 13. А.Э.Алиев, Я.В.Бурак, И.Т.Лысейко, Неорган. матер., 26 (1990) 1991.
- 14. С.Б.Вахрушев, Б.Е.Квятковский, Н.М.Окунева, К.Р.Аллахвердиев, Н.А.Бахышов, Р.М.Сардарлы, П.Г.Иванитский, В.Г.Кротенко, В.И.Слисенко, *ФТТ*, **26** (1984) 1225.

## А.П.АБДУЛЛАЕВ

- 15. М.В.Белоусов, Р.М.Сардарлы, ФТТ, **27** (1985) 662.
- 16. A.M.Panich and R.M.Sardarly, Physical Properties of the Low Dimensional A<sup>3</sup>B<sup>6</sup> and A<sup>3</sup>B<sup>3</sup>C<sup>6</sup><sub>2</sub> Compounds, Nova Science Publishers, Inc. NY, (1910) 287.
- 17. Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.П.Абдуллаев, А.И.Наджафов, Ф.Т.Салманов, Г.Р.Сафарова, ФТТ, Актуальные проблемы физики твердого тела, Сборник докладов Международной научной конференции (20-23 октября, Минск, 3 (2009) 32.

18. Ю.И.Харкац, ФТТ, **23** (1981) 2190.

#### TIGaTe2 KRİSTALININ DİELEKTRİK NÜFUZLUĞUNUN VƏ ELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

#### A.P.ABDULLAYEV

Bir ölçülü (1D) TIGaTe<sub>2</sub> monokristalının dielektrik nüfuzluğunun  $\varepsilon$  (*T*) və elektrik keçiriciliyinin  $\sigma$  (*T*) temperaturdan asılılıqları öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, (Ga<sup>3+</sup>Te<sup>2</sup><sub>2</sub>)<sup>-</sup> nanozəncirləri arasında tallium altqəfəslərinə Tl<sup>+</sup> ionlarının diffuziyası ilə əlaqədar olaraq 305K temperaturdan yuxarı temperaturda TIGaTe<sub>2</sub> kristalında superion keçiriciliyi baş verir. Dielektrik anomaliyasının relaksasiya xarakterli olması müəyyən olunmuşdur ki, bu da kristal qəfəsdə mövcud olan elektrik yükdaşıyıcılarının qəfəslə zəif əlaqədə olması ilə bağlıdır. TIGaTe<sub>2</sub> kristalında relaksatorlar superion hala keçid zamanı (Ga<sup>3+</sup>Te<sup>2-</sup><sub>2</sub>)<sup>-</sup> zənciri ilə Tl<sup>+</sup> ionları arasında dipol yaradır, bu zaman tallium altqəfəslərinin əriməsi nəticəsində Tl<sup>+</sup> ionunun bir lokallaşmış haldan digərinə sıçrayışı baş verir. Elektrik sahəsinin təsiri altında TIGaTe<sub>2</sub> kristalının superion hala keçidi müşahidə olunmuşdur.

## FEATURE OF THE CONDUCTIVITY AND DIELECTRIC CONSTANT OF TIGaTe<sub>2</sub> CRYSTALS

#### A.P.ABDULLAYEV

Temperature dependences of conductivity  $\sigma$  (*T*) and dielectric permeability  $\varepsilon$  (*T*) of onedimensional (1D) TlGaTe<sub>2</sub> crystals have been investigated. The superionic conductivity of TlGaTe<sub>2</sub> crystal has been obtained above temperature 305K. It has been suggested that diffusion of Tl<sup>+</sup> ions on vacancies in sublattice thallium between nanocheins (nanorods) (Ga<sub>3</sub>+Te<sub>2</sub><sup>-</sup><sub>2</sub>)<sup>-</sup> happened. Relaxation character of dielectric anomalies has been established. It has been assumed the existence of charge carriers loosely coupled with crystal lattice. DipolesTl<sup>+</sup>- i.e. chains (Ga<sub>3</sub>+Te<sub>2</sub><sup>-</sup><sub>2</sub>)<sup>-</sup> have been relaxsators in TlGaTe<sub>2</sub> crystals at transition in a superionic condition. These dipoles have been the result from of thallium sublattice fusion and jumps of ions Tl<sup>+</sup> from one localized condition on another. The effect of transition of TlGaTe<sub>2</sub> crystal in superionic state induced by electric field has been obtained.

Реддактор: Ш.Гасанлы

## NANO NICKEL-BASED CATALYSTS FOR HYDROGENATION OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS

# FIROOZEH TAGHAVI, E.E.RAMAZANOVA, L.BAIRAMI, R.S.GURBANOV, A.L.SHABANOV

Azerbaijan State Oil Academy RI "Geotechnological problems of oil, gas and chemistry" AZ 1010, Baku, Azadliq ave., 20

It was found that nitrophenols could reduce in presence of nano nickel boride catalyst without organic solvent and in aquous media easily. The reduction of p-nitrophenol has been monitored by Gas Gromatrography analysis. Complete conversion of the nitro compound to amino compound was achieved. This process is cost effective, organic solvent free, safe and green.

#### **INTRODUCTION**

Organic compounds containing amino groups are ubiquitous throughout the chemical industry. They serve both as precursors and as end products in the preparation of a large variety of fine and bulk chemicals, e.g. in several industries such as dyes and pigments, rubber, agrochemicals, polymers and pharmaceuticals [1]. In view of the growing demands for p-aminophenol, there exists a scope for the exploration of other efficient and greener catalytic routes [2]. Hydrogenation would be the cleanest reduction process for high value products with 100% atom utilization of the reducing agent and water as a benign co-product. For this hydrogenation reaction, the selective reduction of the nitro group to an amino group is highly desirable thus, the choice of catalyst and process conditions is very critical. [1]

Palladium catalyst supported on sulfonated polystyrene-divinyl benzene resin [3], Pt/C and Pd/C catalyst [4], Ni supported on kieselguhr, TiO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5-6], Pd/C in an alcohol [7], Raney nickel [8] used for the hydrogenation of PNP to PAP.

The reduction of aromatic nitro compounds or dyes catalyzed by the noble metal nano particles stabilized with surfactant or dendrimer has been reported [9–14].

Usually, the hydrogenation processes for aromatic nitrated compounds are carried out in the presence of catalysts comprising at least nickel and aluminum values [15]. Due to cheaper price and higher catalytic activity, supported nickel catalysts are widely used in various reactions [16-22]. The most readily available and most widely used Raney catalyst is Raney nickel [23]. Raney nickel is widely used as catalyst but suffers the twin disadvantages of being moisture sensitive and pyrophoric [24,25].

It is well known that nickel is an active and facile catalyst in hydrogenation reaction [86] and better catalytic results were observed with nano sized nickel catalysts [26-29]. However, commercially available Raney Ni catalyst not only catalyzes the hydrogenation of nitro group to amino one but also catalyzes the hydrogenation of aromatic ring, perhaps caused by the micro pores of Raney Ni [26].

Zue et al. [29] reported that nickel nano catalysts were better than RNi in terms of activity, selectivity and thermal stability in the hydrogenation of nitrobenzene

Nano-sized nickel catalysts [26], Ni nano particles on carbon filaments [30], resin bound silver nano composite [31], bimetallic Pt–Ni nano particles [32], Pd-coated Ni nano particles, Pd/Ni and Pd/Cu was reported in hydrogenation of aromatic nitrocompounds but application of mentioned catalysts is not viable in plant scale because production method of such catalysts is very complicated and not economic.

Cobalt and nickel borides were the most investigated catalysts [33]. In the present paper, we examined the properties and performance of nickel-based catalysts in two

FIROOZEH TAGHAVI, E.E.RAMAZANOVA, L.BAIRAMI, R.S.GURBANOV, A.L.SHABANOV

different forms especially nickel boride in an effort to develop inexpensive but effective catalysts for hydrogenation of p-nitrophenol.

# EXPERIMENTAL DETAILS

PNP procured from Anhui Bayi, China with purity 99.5% and dried to loose its humidity. Alcohol (96%) free of sulfur compounds was purchased from Nasr Company, Iran. Sodium borohydride with a purity of 99% was purchased from Merck Company, Germany. Hydrogen with assay of 99.999% and 50% caustic soda was prepared from Chlor Pars Company, Iran.

The products were analyzed by a GC (Agilent 7890 Series, USA) equipped with a FID detector and a manual-sampler. Chromatographic separations were performed at 325 °C using an Agilent 19091j-413 30 m× 320  $\mu$ m×0.25  $\mu$ m column. Carrier gas was nitrogen at a flow rate of Q = 1 ml · min<sup>-1</sup> was used.

**Preparation of nickel boride:** Nickel boride was prepared by adding alkaline borohydride solutions into the solutions of NiCl<sub>2</sub>. The formed black precipitates were separated from the solution and washed at room temperature [34].

**Preparation of Raney Ni:** The precursor alloys Ni–Al (50%-50%) were prepared by arc-melting the pure constituent metals in a water-cooled copper hearth in an argon atmosphere. The alloy ingots were remelted three to four times to ensure homogeneous compositions. The size of alloys were then reduceded and sieved then reacted with a 40 wt.% NaOH solution to leach the aluminum out at about 70 °C for several hours and then kept in the alkaline solution for use [34].

**Preparation of sodium borohydride solution:** Borohydride solutions were prepared by dissolving sodium borohydride into a NaOH solution [35].

**Catalytic reduction of nitrophenol:** The catalytic hydrogenation of p-nitrophenol to paminophenol was carried out in a 600 ml stainless steel autoclave equipped with a shaker. The reactor was purged with nitrogen for one minute to remove air. Then definite amounts of catalysts and m = 14 g p-nitrophenol in definite amount of solvent were introduced into the autoclave, it was sealed. The reactor was then heated by water recirculation in jacket. When the temperature reached T =60 °C, the shaking was started at the same time, hydrogen was fed to the reactor with pressure (p=2.5 MPa). As the pressure decreased to p = 2.4 MPa, the hydrogen was fed to p = 2.5 MPa again. When the pressure kept constant, we considered that the hydrogenation reaction had been over. After completion of rection, filter the reaction media and separate the catalyst. Put the filtrate in ice bath and filter the PAP crystals by Buchner filter.

# **RESULTS AND DISCUSSION**

According to report of Levy et al. [36], the reduction reaction of metal salts proceeds as follows:

 $CoCl_2 + 2NaBH_4 + 3H_2O = 6.25H_2 + 0.5Co_2B + 2NaCl + 1.5HBO_2$ 

But Mochalov [37] and Awadalla [38] considered that the reduction reaction can be expressed by the equation:

 $4BH_4 + 2C0^{2+} + 9H_2O = Co_2B + 3H_3BO_3 + 12.5H_2$ 

We take 3.56 grams nickel chloride for preparation of 0.75 grams nickel boride. After drying of catalyst, we weighed the nickel boride and found that catalyst quantity is higher than expected value so we considered the other reaction reported by Lu et al. [39] for nickel boride catalyst:

 $5BH_4^{-} + 6M^{2+} + 6H_2O = 2M_3B + 3HBO_2 + 7H^+ + 11H_2$ 

But the quantity of nickel boride (table.1) was higher than stoichiometry in above reaction too. It seems the catalyst quantity is around 1.45 with consideration of losses

NANO NICKEL-BASED CATALYSTS FOR HYDROGENATION OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS

occurred during washing and filtration of catalyst so we indicated the boron ratio to nickel in catalyst.

Table.1.

Nickel boride c	atalyst quantity
-----------------	------------------

PH of sodium borohydride solution	Catalyst quantity
9.97	1.42
11.92	1.35
12	1.33
12.5	1.39

Liu et al. [34] suggested that the characteristics and properties of Co-B catalysts were very sensitive to their formation conditions. The pH value of the reduction solution would significantly influence the structure and catalytic activity of the formed catalyst [39-41]. The effect of NaOH concentration on reaction rate shown in figure.1. When NaOH concentration was 0.075 M, there was no influence on hydrogenation rate. When NaOH concentration was increased to 0.1 M, hydrogenation rate was affected. The optimum reaction rate was attained when NaOH concentration was 0.05 M. Paul et al. [42] reported that the catalytic activity of nickel boride was strongly dependent on the pH during its formation, and nickel boride prepared in alkaline solution showed much lower activity than the ones prepared in acidic or neutral conditions but according to figure.2, the activity of catalyst is increased up to pH=11.92 and decreased with further increasing the pH.



Fig.1.

Effect of NaOH concentration on activity of catalyst and rate of reaction of aminophenol by direct hydrogenation of para nitrophenol in presence of nickel boride catalyst and ethanol as solvent.



Fig.2.

Effect of pH of sodium borohydride solution on activity of catalyst and rate of reaction of aminophenol by direct hydrogenation of p-nitro phenol in presence of nickel boride catalyst and ethanol as solvent

## FIROOZEH TAGHAVI, E.E.RAMAZANOVA, L.BAIRAMI, R.S.GURBANOV, A.L.SHABANOV

NaOH concentration and pH of sodium borohydride solution affects the para amino phenol yield too. When concentration of caustic soda is increased, the yield is decreased because the nickel ions formation in hydrogenation reaction medium is decreased (figure.3 and figure.4). At first, we supposed that pH of sodium borohydride solution affect the pH of raw material mixtures (PNP+catalyst+alcohol) but according to table.2, initial pH of raw material mixture does not effect by pH of sodium borohydride solution and pH of mentioned mixture is fixed.

# Table.2.

pH of raw material mixture with nickel boride catalyst prepared at different pH of sodium

boronyariae solut	lon.
PH of sodium borohydride solution	Initial PH of solution
9.97	6
11.92	6.01
12	6.01
12.5	6.09



nitrophenol in presence of nickel boride catalyst.

The experiment was performed with sodium p-nitrophenolate in lieu of pnitrophenol too. 16.2 grams sodium p-nitrophenolate was dissolved in 100 ml water instead of ethanol and sodium boride catalyst was prepared with optimum concentration of NaOH (0.05 M caustic soda). The hydrogenation reaction time was 1.5 hours.

We repeat the hydrogenation reaction with Raney nickel and hydrogenation reaction time was 2.3 hour so sodium boride shows better catalytic activity in comparation with Raney nickel. (Table.3) The hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol is structure sensitive, the nickel particle diameter has a great influence on the catalytic activity of nickel and the smaller nickel particle diameter is beneficial to obtain a higher catalytic activity [111].

# Table.3.

Effect of catalyst on rate of hydrogenation reaction of sodium nitrophenolate in 100 ml water.

Catalyst type	Reaction time(hours)
Nickel boride	1.5
Raney nickel	2.3

In the mean while, the rate of hydrogenation reaction with sodium pnitrophenolate is higher than para nitrophenol at same condition in presence of nickel boride catalyst. It means that alkaline medium accelerate the hydrogenation reaction in presence of sodium boride.

The rate of hydrogenation reaction in water and ethanol in presence of Raney nickel catalyst was compared in table 3. It seems the rate of hydrogenation reaction with alcohol is better than water. In closely related solvents; the rate may be directly proportional to the solubility of hydrogen in the solvent. Solvents can compete for catalyst sites with the reacting substrates, change viscosity and surface tension, and alter hydrogen availability at the catalyst surface [43].

The use of ethanol has some drawbacks owing to its toxicity, flammability and hazards. Further more, the organic solvents are very castle to use in commercial scale production and separation of amino compound from alcohol need distillation tower but recirculation and separation of water from amino compound is easier and less investment is needed for separation of water, so reduction in an aqueous medium is safer and more cost effective than reduction in an organic medium.

# Table.4.

Effect of solvent on production of PAP by direct hydrogenation of PNP.

Solvent	Reaction time(hours)	
Water	6:30	
Ethanol	5	

Initial pH of raw material mixture does not affect the activity of Raney nickel but according to below information affects the yield of reaction (see table.4). The blue complex of nickel with p-aminophenol was formed at acidic medium. Nickel ions were detected by dimethylglyoxime. Complex of p-aminophenol was broken by ammonia solution but yield was not affected due to increasing the solubility of p-aminophenol in alkaline media. The color of PAP produced in acidic media is better than alkaline media because basic solvents cause the formation of azo, azoxy, and hydrazo compounds, paralleling chemical reductions. [43]

# Table.4.

Effect of initial pH of raw material mixture (PNP+ Raney nickel catalyst in water) on yield of hydrogenation reaction.

Initial PH of solution	PAP Yield
3	29%
7.5	48%

## KINETIC OF REACTION

Initial rate of hydrogenation was found to increase with increase in the solvent polarity because initial rate of hydrogenation in water was higher than ethanol. This result was completely in compliance with Vaidya et al. [2] reports but the average catalytic activity in ethanol was higher than water so The rate of PNP to PAP hydrogenation was higher when ethanol was used as a solvent as compared to water.

The intraparticle (pore diffusion) mass transfer in any porous solid-catalyzed reaction can be eliminated by using the small catalyst particle size $\leq$ 45µm [44]. The kinetics of fast three-phase hydrogenation reactions in conventional slurry or batch reactors is often limited by mass transfer of hydrogen gas through the liquid due to the limited solubility of hydrogen in organic substrates and solvents [45].In hydrogenations
of p-nitro phenol by nano-sized nickel boride catalyst in ethanol, the hydrogenation rate is first order.



Fig.5.

Hydrogen consumption kinetics (Nickel boride: 1.5g, solution: 14gr. PNP in 100ml alcohol, Nickel boride: 1.5gr. PNP in 100ml water).

Our studies on the comparison of Raney Ni and nickel boride catalyst for the process showed that the latter shows higher activity for the hydrogenation but initial rate of hydrogenation in presence of Raney nickel and nickel boride is close together and initial rate of p-nitrophenol hydrogenation in presence of nickel boride is slightly higher than Raney nickel catalyst (see Fig.6 and Fig.8).



**Fig.6.** Hydrogen consumption kinetics (Raney Ni: 1.5g, solution: 14gr. PNP in 100ml water, Nickel boride: 1.5gr. PNP in 100ml water).

Fig.7 and Fig.8 show that the initial rate of PNP hydrogenation decreases with increasing the PNP concentration that is completely in contrary with Vaida et al. [2] results. In the hydrogenation reactions, gas–liquid, liquid–solid and intraparticle diffusion (pore diffusion) resistances are likely to be important for consumption of hydrogen. [46] Mole concentration of PNP is three times excess so the hydrogen concentration of the mixture is a restricting factor in the reaction due to low hydrogen solubility and slow transfer to the catalyst surface. PNP can compete with hydrogen for catalyst sites and alter hydrogen availability at the catalyst surface.



Fig.7.

Hydrogen consumption kinetics (Nickel boride: 1.5, solution: 14gr. PNP in 100ml water, Nickel boride: 1.5gr. 14gr. PNP in 200ml water).

The effects of catalyst type, hydrogen partial pressure, solvent and substrate concentration on hydrogenation reaction of PNP shown on Fig. 8. The reaction was found to be first order with respect to the hydrogen partial pressure, first order with respect to PNP concentration for PAP formation. The experimental data could be fitted to the model involving a surface reaction controlling mechanism with dissociative adsorption of hydrogen for PNP hydrogenation.



Pressure versus time.

The effect of catalyst type, p-nitrophenol concentration, solvent and hydrogen partial pressure on the initial rate of hydrogenation was studied. The analysis of initial rate data indicated that the mass-transfer resistances were not significant under the prevailing reaction conditions. A simple Langmuir–Hinschelwood (L–H)-type model was found to represent the kinetics of hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol satisfactorily. [2] The models involving surface reaction controlling mechanism with dissociative adsorption of hydrogen for PNP hydrogenation were found to be the best models as compared to other models. These models are based on the assumption that one of the three elementary steps (adsorption of substrate, adsorption of hydrogen, on surface reaction between adsorbed substrate and hydrogen) is rate controlling. [46]

The effect of initial p-nitro phenol charge on the initial hydrogenation rate and selectivity was investigated at 60°C and the results are presented in Table.5. The selectivity to p-aminophenol was found to remain constant (98.5%) but the initial rate of hydrogenation was decreased with decrease in p-nitrophenol initial concentration.

## Table.5.

Initial rate of hydrogenation reaction.								
Initial rate $(r_0)$	$\ln(r_0)$	PNP initial concentration(g/ml)						
0.83	-0.186	Ni-B	Water	0.14				
0.9	-0.105	Ni-B	Water	0.07				
0.2	-1.609	Ni-B	Ethanol	0.14				
0.8	-0.233	Raney Nickel	Water	0.14				

- 1. G.Yadav, P.Goel, Journal of Clean Technologies and Environmental Policy, 4 (2003) 227.
- 2. M.J.Vaidya, S.M.Kulkarni, R.V.Chaudhari, Organic Process Research Development, 7 (2003) 202.
- 3. V.Kratky, M.Kralik, M.Hronec, M.Zecca, Pet Coal, 42 (2000) 128.
- 4. F.Lu, Z.Shao, M.Tung, L.Jia, Chemical Abstracts, Appl., 133 (1999) 692.
- 5. H.Lu, H.Yin, Y.Liu, T.Jiang, L.Yu, Catalysis Communications, 10 (2008) 313.
- 6. R.CHEN, Y.DU, W.XING, N.XU, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **14** (2006) 665.
- 7. F.Masatomo, T.Kenkichi, I.Kouji, JP, 53031632, 1987.
- 8. U. Y.Hw, N.S.Choe, patent Kr 9502831B, (1995).
- 9. N.R.Jana, T.K.Sau, T.Pal, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 115.
- 10. T.K.Sau, A.Pal, T.Pal, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 9266.
- 11. N.R.Jana, Z.L.Wang, T.Pal, Langmuir, 16 (2000) 2457.
- 12. S.K.Ghosh, S.Kundu, M.Mandal, T.Pal, Langmuir, 18 (2002) 8756.
- 13. K.Esumi, K.Miyamoto, T.Yoshimura, *Journal of Colloid Interface Science*, **254** (2002) 402.
- 14. K.Esumi, R.Isono, T.Yoshimura, Langmuir, 20 (2004) 237.
- 15. P.Marion, US Patent, 2001/0027257AI, (2001).
- 16. P.A.Rautanen, J.R.Aittamaa, A.O.I.Krause, *Chemical Engineering Science*, **56** (2001) 1247.
- 17.[17]D.J.Suh, T.J.Park, S.H.Lee, K.L.Kim, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **285** (2001) 309.
- 18. W.H.Wu, J.Xu, Catalysis Communications, 5 (2004) 591.
- 19. W.H.Wu, J.Xu, R.Ohnish, Applied Catalysis B: Environ., 60 (2005) 129.
- 20. M.P.Kapoor, Y.Matsumura, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **178** (2002) 169.
- 21. S. Toppinen, T.K. Rantakyh, T.Salmi, J.Aittamaa, Catalysis Today, 38 (1997) 23.

- 22. C.E.Quincoces, M.G.Gonzfilez, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 9 (2001) 190.
- 23. D.Vanoppen, M.Veith, K.Valtchev, US Patent, 2003/0144553, (2003.
- 24. S.Xu, X.Xi, J.Shi, S.Cao, Journal of Molecular Catalysis A: Chemica, 160 (2000) 287.
- 25. K.Koprivova, L.Cerveny, Research on Chemical Intermediates, 34 (2008) 93.
- 26. Y.Du, H.Chen, R.Chen, N. Xu, Applied Catalysis A: Gen., 277 (2004) 259.
- 27.J.Z.Gao, F.Guan, Y.C.Zhao, W.Yang, Y.J.Ma, X.Q.Lu, J.G.Hou, J.W.Kang, *Material Chemistry and Physics*, **71** (2001) 215.
- 28. S.Kapoor, H.G.Salunke, A.K.Tripathi, S.K.Kulshreshtha, J.P.Mittal, *Material Research Bulletin*, **35** (2000) 143.
- 29. D.Zuo, Z.Zhang, Z.Cui, L.Dong, Chin. J. Catal., 17 (1996) 166.
- 30. N.Mahata, A.F.Cunha, J.J.M.Orfao, J.L.Figueiredo, *Applied Catalysis A: General*, **351** (2008) 204.
- 31. J.Subhra, K.G. Sujit, N.Sudip, P.Surojit, P.Snigdhamayee, P.Sudipa, B.Soumen, E.Takeshi, P.Tarasankar, *Applied Catalysis A: General*, **313** (2006) 41.
- 32. K.G.Sujit, M.Madhuri, K.Subrata, N.Sudip, P.Tarasankar, *Applied Catalysis A: General*, **268** (2004) 61.
- 33. C.M.Kaufman, B.Sen, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 307.
- 34. B.H.Liu, Q.Li, International journal of hydrogen energy, 33 (2008) 7385.
- 35. B.H.Liu., Z.P.Li, S.Suda, Journal of Alloys and Compounds, 415 (2006) 288.
- 36. A.Levy, J.B.Brown, C.J.Lyons, Ind. Eng. Chem., 52 (1960) 211.
- 37. K.N.Mochalov, N.V.Tremasov, Trud. Kazan. Khim. Tekhn. Inst., 36 (1967) 48.
- 38. F.T.Awadalla, Z.Yin, B.Pesic, In: F.D. Doyle (Editor), Topical Symp. Innovations Materials Processing Using Aqueous, Colloid, and Surface Chemistry. TMS Annu. Meet. (Las Vegas, Nevada, Feb. 27-March 3, (1989) 273.
- 39. J.Lu, D.B.Dreisinger, W.C.Cooper, Hydrometallurgy, 45 (1197) 305.
- 40. G.N.Glavee, K.J.Klabunde, C.M.Sorensen, G.C.Hadjipanayis, *Langmuir*, (1993) 162.
- 41. J.Saida, A.Inoue, T.Masumoto, Metallur. Trans. A, 22 (1991) 2125.
- 42. R.Paul, P.Buisson, N. oseph, Ind. Eng. Chem., 44 (1952) 1006.
- 43. P.N.Rylander, *Hydrogenation Methods: Best Synthetic Methods, Academic Press, Rep Sprl edition*, (1985).
- 44. V.R.Choudhary , M.G.Sane S. S.Tambe, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37** (1998) 3879.
- 45. S.Tadepalli, A.Lawal, J.Muslehiddinoglu, D.Kientzler, *Kinetic Study of Catalytic Hydrogenation of Aromatic Nitro Compound in a Microchannel Reactor, AICHE*, (2007).
- 46. S.P.Bawane, S.B. Sawant, Applied Catalysis A: General, 293 (2005) 162.

## AROMATİK NİTROBİRLƏŞMƏLƏRİN HİDROGENLƏŞMƏSİ ÜÇÜN NANONİKEL ƏSASINDA KATALİZATORLAR

## F.TƏQAVİ, E.E.RAMAZANOVA, L.BAYRAMİ, R.S.QURBANOV, Ə.L.ŞABANOV

Zəruri preparat olan p-sitamolun alınmasında istifadə olunan p-nitrofenolun p-aminofenola qədər hidrogenləşməsi üçün nanoölçülü nikel-borid katalizatoru alınmış və onun xassələri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, nanoölçülü nikel-borid katalizatoru nikel Reneya katalizatoru ilə müqnayisədə daha effektiv katalitik sistemdir. Katalizatorun dəfələreə istifadadən sonra xassələrini qoruyub saxlamasını nəzərə alaraq, ondan p-nitrofenolun reduksiyasında istifadə olunmuşdur.

#### КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОНИКЕЛЯ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

#### Ф. ТАГАВИ, Э.Э.РАМАЗАНОВА, Л.БАЙРАМИ, Р.С.ГУРБАНОВ, А.Л.ШАБАНОВ

Получен никель-боридный наноразмерный катализатор и изучены его свойства при гидрировании п-нитрофенола до п-аминофенола, необходимого препарата п-цитамола. Показано, что наноразмерный никель-борид по сравнению с катализатором никель Ренея является более эффективной каталитической системой для осуществления многократного использования при восстановлении п-нитрофенола.

Редактор: М.Асадов

## ОПТИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ А<sup>3</sup>В<sup>5</sup>, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ И ГАММА КВАНТАМИ

## Ш.Ш.РАШИДОВА

## Институт Физики НАН Азербайджана AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33

Работа посвящена обзору экспериментальных и теоретических результатов по влиянию облучения быстрыми электронами и гамма квантами на оптические и кинетические свойства кристаллов A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>. Приводятся данные по энергии активации уровней в полупроводниках InP и InP<Sn>, легированных радиационными дефектами.

<u>В настоящее время направленное изменение свойств полупроводниковых</u> <u>материалов, вызванное радиационным воздействием, является одной из наиболее</u> <u>важных задач.</u> В области опто-, микро- и наноэлектроники облучение открывает новые возможности управления свойствами полупроводниковых материалов и создания приборов на их основе. Радиационное легирование производится посредством контролируемого введения в полупроводник дефектов (состава и структуры).

Радиационные дефекты (РД) являются дефектом структуры полупроводникового материала. Радиационное дефектообразование вызывает появления локальных энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника, при этом дефекты являются поставщиками и ловушками электронов (т.е. донорами или акцепторами), или центрами рекомбинации носителей заряда.

Известно. что при воздействии высокоэнергетической радиации (бомбардировка гамма квантами, электронами, ионами, быстрыми нейтронами) в формируются или локальные энергетические полупроводниках дефектные состояния оборванных связей в случае облучения кристалла гамма квантами, электронами или протонами малых энергий, или локальные энергетические уровни и хвосты щелевых состояний за счет формирования точечных дефектов и макроскопических скоплений дефектов (кластеров) при бомбардировке полупроводника тяжелыми ионами или быстрыми нейтронами. Это приводит к значительному изменению кинетических и оптических свойств полупроводников, так как в результате накопления в кристаллической решетке полупроводника радиационных дефектов (РД) изменяется положение уровня Ферми, что является главной причиной модифицирования электронных характеристик материала.

Обзор посвящен изучению влияния облучения быстрыми электронами и гамма квантами на оптические и кинетические свойства основных материалов современной полупроводниковой электроники, опто-, микро- и наноэлектроники-соединениям  $A^3B^5$  (арсенид галлия, арсенид индия, фосфид индия и т.д.).

Следует отметить, что при облучении электронами дефекты распределяются неравномерно по объему образца, а при гамма облучении дефекты возникают, в основном, за счет упругих соударений электронов с атомами кристалла, при чем из-за большой проникающей способности гамма квантов дефекты оказываются практически равномерно распределенными по объему образца. В этом смысле гамма облучение является наиболее совершенным способом создания точечных дефектов.

Простейшими собственными точечными дефектами в кристаллической решетке соединений  $A^3B^5$  являются вакансии, междоузельные атомы и антиструктурные дефекты. Все эти дефекты могут образовывать комплексы между собой, а также с атомами легирующих и остаточных примесей [1-2].

Обзор состоит из трех частей, посвященных оптическим и кинетическим свойствам, и моделям положения уровня Ферми в облученных основных

#### Ш.Ш.РАШИДОВА

кристаллах, используемых в современной полупроводниковой электроникесоединения A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>. При анализе радиационного дефектообразования в полупроводниках под действием гамма облучения и электронами в настоящем обзоре основное внимание уделяется работам, которые имели своей задачей не только фундаментальные исследования, но и практическую направленность.

За последние годы радиационные дефекты в соединениях  $A^3B^5$  особенно в GaAs, исследовались достаточно интенсивно, но для детального изучения их природы является препятствием высокая загрязненность примесями по сравнению с германием и кремнием [ 3]. Образованию радиационных дефектов в соединениях  $A^3B^5$  под действием электронного, нейтронного и гамма облучения посвящены несколько обзорных работ [4-7].

Авторы работы [8] установили, что в результате облучения частицами высоких энергий (гамма квантами, электронами,  $\alpha$  частицами) при 300К в n-InP возникают в основном одни и те же электронные ловушки  $E_1$ - $E_6$ , имеющие уровни, отстоящие от дна зоны проводимости соответственно на 0.20, 0.19, 0.32, 0.4,0.60,0.7эВ.

Были исследованы p-InP, облученные электронами с энергией 1МэВ при комнатной температуре и определены дырочные ловушки H<sub>1</sub>-H<sub>5</sub> [9], имеющие уровни, отстоящие от потолка валентной зоны на 0.167, 022, 0.32, 0.37, 0.53, 0.23 эВ. В p-InP по сравнению с n-InP скорость введения ловушек основных носителей заряда намного больше. Было измерено оптическое поглощение α(ω) InAs  $(n=10^{17} \text{ cm}^{-3})$ , InP  $(n=5\cdot10^{16} \div 2.9\cdot10^{17} \text{ cm}^{-3})$ , облученных при температуре  $T=250^{\circ}C$ электронами с энергией 2.5÷50 МэВ (Ф=1.5·10<sup>17</sup>см<sup>-2</sup>) и гамма квантами  $(\Phi=1.2\cdot10^{16}$ см<sup>-2</sup>). В спектре  $\alpha(\omega)$  этих кристаллов наблюдаются следующие полосы: Е1=0.4эВ, Е2=0.37эВ, Е3=0.21эВ, Е4=0.16эВ, Е5=0.142эВ, Е6=0.135эВ и Е7=0.95эВ. Методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) определен энергетический спектр и проанализированы дозовые зависимости концентрации глубоких уровней (ГУ), возникающих в InP (n≈10<sup>15</sup>·см<sup>-3</sup>) в результате облучения гамма квантами <sup>60</sup>СО при 400<sup>0</sup>С. Наблюдалось образование, по меньшей мере шести электронных ловушек Е<sub>1</sub>-Е<sub>6</sub>. Установлено, что ловушки Е<sub>2</sub> и Е<sub>6</sub> (энергия активации термоэмиссии 0.19 и 0.7эВ) вводятся с потоком облучения.

Показано, что образование дефекта, обусловливающего уровень  $E_6$ , характеризуется наибольшей начальной скоростью введения. (7·10<sup>-3</sup> см<sup>-1</sup>) и не приводит к удалению основных носителей заряда (ОНЗ). Определено, что скорость удаления ОНЗ в n-InP при облучении гамма квантами <sup>60</sup>CO на порядок меньше, чем в GaAs и близка к соответствующим значениям для Si [10].

полоса Е<sub>1</sub> отсутствует, что обусловлено В гамма облученном InAs пороговой энергией образования междоузельных превышением атомов. ответственных за поглощение, на *ћ* $\omega$ =0.49В энергии гамма квантов. Полосы E<sub>2</sub>-E<sub>7</sub> наблюдаются во всех измеренных образцах при указанных внешних воздействиях без изменения их энергетического поглощения. Это означает, что вероятной природой возникновения полос является наличие моновакансией или вакансионных комплексов [11].

Длина диффузии носителей заряда в облученных гамма квантами <sup>60</sup>СО монокристаллах InP изучалась в [12]. Обнаружено, что в InP скорость отжига при комнатной температуре радиационных введенных дефектов в InP пропорционально концентрации носителей в степени 2/3.

В [13] приводятся результаты исследований оптических свойств нелегированных и легированных железом монокристаллов InP. Установлено, что спектр фотолюминесценции кристаллов фосфида индия в области ~1.1эВ состоит из двух элементарных полос с максимумами при 1.8 и 1.14эВ (T=6K), причем последняя обладает фононной структурой. Исследования зависимости спектров

фотолюминесценции от различных последующих термообработок, а также спектры примесного электропоглощения позволили установить, что первая из полос обусловлена центром, в состав которого входит вакансия фосфора, а вторая полоса обусловлено ассоциатом [S<sub>In</sub>Fe<sub>In</sub>] с расстоянием между составляющими центрами, равным постоянной решетки фосфида индия R≈а.

В работе [14] нами исследовано методом радиотермолюминесценции (РТЛ) процесс образования антиструктурных дефектов в кристаллах легированного оловом n-InP, подвергнутых облучению гамма-квантами дозой 10÷100кГр. Обнаружено, что уровень с энергией активации 0.26эВ благоприятствует получению полуизолирующего фосфида индия. Также были исследованы спектры пропускания монокристаллов, облученных гамма квантами дозой 10 кГр. Обнаружено, что при облучении появляются новые полосы поглощения с энергиями активации E<sub>a</sub>=0.37эВ и 0.24эВ [15]. Содержание индия и железа увеличивает концентрацию собственных доноров, так как железо является глубоким акцептором доноров, который замещает индий в n-InP. Облучение монокристаллов вводит комплекс состоящий из атома железа и связанной вакансии (фосфор). Способность атомов железа взаимодействовать с дефектами в решетке InP приводит к образованию активных центров, при этом создаются комплексы, содержащие антиструктурные дефекты In<sub>P</sub> и атомов железа. При гамма облучении уменьшается концентрация дефектов, образующих энергетические состояния Е<sub>4</sub> (0.26)В) и исчезают дефекты, создающие энергетические состояния Е<sub>6</sub>=0.15 и Е7=0.12эВ. В работе [16] нами был обнаружен уровень с энергией активации Е2=0.21эВ методами ИК поглощения и методом радиотермолюминесценции. Показано, что облучение кристаллов InP гамма квантами приводит к образованию данного уровня, глубина которого с увеличением дозы гамма облучения на порядок (10-100кГр), увеличивается в четыре раза, что указывает на увеличение концентрации антиструктурных дефектов. При этом сужение полосы поглощения



E<sub>2</sub>=0.21эВ по мере увеличения дозы гамма облучения связано с однородностью образовавшегося комплекса.

Методом радиотермолюминесценции В легированных оловом и облученных гамма -квантами монокристаллах InP обнаруженны пики люминесценции (Рис.1) [17]. Как видно ИЗ Рис.1 в спектре термолюминесценция легированного InP(Sn) кроме характерных нелегированного пиков, для InP, наблюдается явно выраженный пик при 230К с энергией акативации 0.19эВ, приписанный комплексу вакансияантиструктурный примесный дефект донорного типа.

#### Рис.1.

Кривые РТЛ кристалла InP: нелегированного (кp1.) и легированного оловом, облученного γ–квантами дозой 10 (кp2.) и 35 кГр.(кp 3.)

Образование антиструктурных дефектов В облученных кристаллах подтверждается данными ИК-спектроскопии [17]. При повышении дозы облучения наблюдается трехкратное увеличение интенсивности пика, что объясняется изменением концентрации антиструктурных дефектов. Увеличение интенсивности пиков с повышением дозы облучения обуславливается увеличением концентрации радиационных дефектов И изменением инверсности при легировании оловом, то есть наличием п-типа проводимости.

#### Ш.Ш.РАШИДОВА

В работе [18] исследованы спектры радиотермолюминесценции кристаллов, облученных гамма квантами дозами 10кГр и 35кГр в интервале температур облучении гамма квантами  $80 \div 400^{\circ}$  К. Обнаружено, что при кристаллов образуются антиструктурные дефекты донорного служащие P<sub>In</sub> типа, безизлучательной рекомбинацией, что является причиной уменьшения интенсивности радиотермолюминесценции.

Хорошо известно, что радиационные дефекты являются электрически создают энергетические уровни В запрещенной зоне активными И полупроводникового кристалла. Вопрос о природе основных радиационных дефектов даже в наиболее изученном из соединений  $A^{3}B^{5}$  материале- арсениде галлия остается дискуссионным. Надежной идентификации вводимых нарушений до сих пор не существует. Известно, что в некоторых полупроводниках, например в n-GaAs, при облучении резко уменьшается электропроводность, они становятся высокоомными и даже полуизолирующими что связывается с появлением в запрещенной зоне полупроводника глубоких акцепторов [19].

В конце 70-х годов была осуществлена конверсия проводимости слабо легированного GaAs из n- в p-тип путем облучения электронами [20]. Глубокие центры в облученном частицами высоких энергий n-InP образуется в результате вторичных процессов, т е. при взаимодействии мигрирующих в объеме кристалла первичных радиационных дефектов (вакансий и межузельных атомов) между собой и примесями [21]. В работе [22] установлено, что в результате облучения частицами высоких энергий ( $\gamma$ -квантами, электронами, -частицами) при комнатной температуре в n-InP возникают в основном одни и те же электронные ловушки E<sub>1</sub>-E<sub>6</sub>, имеющие уровни, отстоящие от дна зоны проводимости соответственно на 0.20, 0.19, 0.32, 0.4, 0.60, 0.7эВ.

Монокристаллы n-InP (n=5,3·10<sup>15</sup>см<sup>-3</sup>) до и после облучения гамма-квантами  $^{60}$ CO с дозой 10 кГр в температурном интервале 77÷320К были исследованы [23]. По зависимостям подвижности (T(U)) и коэффициента Холла от температуры (T(R)) обнаружено, что при облучении  $\gamma$ -квантами в кристаллах n-InP образуются антиструктурные дефекты акцепторного типа, что благоприятствует получению нелегированного полуизолирующего фосфида индия.

В работах [24-26] изучалось влияние электронного облучения на термо э.дс. в твердых растворах  $In_{0.96}Ga_{0.04}As$ ,  $In_{0.99}Ga_{0.01}As$  и InAs с концентрациями электронов  $n=3.4\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $1.1\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $2\cdot10^{16}$  см<sup>-3</sup>, соответственно. Образцы облучались быстрыми электронами с энергией 6МэВ и дозой  $2\cdot10^{17}$  эл/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. По экспериментальным результатам значения  $\alpha$  до облучения было обнаружено, что параметр рассеяния r=0 и носители заряда рассеиваются на акустических колебаниях решетки. По данным термо э.д.с., измеренным при 300К можно заключить, что, начиная с концентраций n= $10^{17}$  см<sup>-3</sup> до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> облучение не влияет на механизмы рассеяния в этих материалах, и носители заряда рассеиваются на оптической ветви колебаний решетки.

Облучением создаются дефекты, существующие либо в нейтральном состоянии  $(V_{In} P_{In}^{+})$  либо в позитивном трехкратно заряженном состоянии  $V_P P_{In}^{+} P_{In}^{++} (V_{In}, V_P являются вакансиями индия и фосфора, <math>P_{In}$  антиструктурный дефект атома фосфора), кроме того при облучении также образуются другие заряженные дефекты в кристаллах InP, которые становятся ловушками [27]. Наличие многочисленных заряженных дефектов приводит к большой деформации кристаллической решетки, и, отсюда, к резкому уменьшению теплопроводности. После облучения гамма квантами наблюдается уменьшение электропроводности, что обусловлено глубоко лежащим уровнем радиационно введенных дефектов, которые компенсируют электропроводность кристалла. При более высокой температуре (выше 200К) захват электронов уменьшается. По измерениям

температурной зависимости электропроводности ( $\sigma$ ), постоянной Холла (Rx) и теплопроводности ( $\chi$ ) в [28-30] исследовались образования и изохронный (в течении15 мин) отжиг в температурной области 50÷500<sup>0</sup>C радиационных дефектов в двух группах кристаллов n-InP (n<sub>1</sub>= 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup> и n<sub>2</sub>=5.3·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>), облученных при 300К электронами с энергией 5 МэВ, флюенсами Ф<sub>1</sub>=1.3÷10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> и Ф<sub>2</sub>= 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. Было показано, что наряду с точечными РД образуются также разупорядоченные области, отжиг которых происходит при T=300<sup>0</sup>C. Наблюдаемые аномалии температурной зависимости  $\sigma$ , Rx и Холловской подвижности связываются с введением комплексов РД и разупорядоченных областей.

При облучении у-квантами, электронами или быстрыми нейтронами в полупроводниках формируются локальные энергетические дефектные состояния оборванных связей или локальные уровни за счет формирования точечных дефектов и макроскопических скоплений дефектов (кластеров). Это приводит к значительному изменению электрофизических свойств полупроводников. Обнаружено, что эффективность дефектообразования и тип вводимых (РД) в сильной степени зависит от электронных параметров исходного материала (положения уровня Ферми и протекает по-разному в нейтральной области и области пространственного заряда материала [31-38]. Показано, что при концентрации превышающей концентрацию исходных PД, легирующих химических примесей (условие сильного облучения) имеет место закрепление уровня Ферми в предельном (стационарном положении) F<sub>lim</sub>, характерном для каждого полупроводника, которое инвариантно как к условиям облучения, так и предыстории материала. В работе [39] представлены расчетные значения F<sub>lim</sub> для большой группы полупроводниковых материалов, которые обобщены в виде эмпирических закономерностей, связывающих положение F<sub>lim</sub> в облученном кристалле с его химическим составом и особенностями его электронного зонного спектра. Следует отметить, что результаты, полученные в наших работах хорошо согласуются с прогнозными электрофизическими параметрами облученных полупроводников.

Из данных, представленных [39], следует, что полупроводники с узкой запрещенной зоной (Eg<1эВ) в результате облучения приобретают n-(арсениды и фосфиды) или p-(антимониды) тип проводимости, в то время как широкозонные (Eg≥1эВ) материалы после облучения становятся высокоомными.

Изменения электрофизических свойств п-проводника облучении при численно могут быть проанализированы на основе решения уравнения электронейтральности, если известен спектр PД [39]. Уравнение электронейтральности справедливо и для полупроводников, которые в результате облучения приобретают n+ или p+ тип проводимости. Отсюда следует, что облученный полупроводник всегда является материалом с низкой плотностью свободных электронов (дырок).

Идея о закреплении уровня Ферми в сильно облученных полупроводниках была высказана сначала для InP в работе [40], а позже для GaAs [41].

Модифицирование электрофизических свойств и смещение уровня Ферми в стационарное состояние F<sub>lim</sub> при радиационном воздействии можно рассматривать как процесс самокомпенсации в кристаллах, независимо от ширины их минимальной запрещенной зоны. При этом выигрыш в свободной энергии за счет захвата свободных носителей на РД не является определяющим как при формировании типов РД, так и при их последующей стабилизации в решетке кристалла.

Для прогнозной оценки свойств облученных полупроводников могут быть использованы следующие модели:

#### Ш.Ш.РАШИДОВА

- модель, основанная на идее компенсации исходной проводимости материала в результате облучения, в которой в качестве запрещенной зоны полупроводника рассматривается не минимальная энергетическая щель Eg, а средний энергетический зазор <E<sub>G</sub>> между нижней зоной проводимости <Ec> и верхней валентной зоной <E<sub>V</sub>> (<E<sub>G</sub>>=<Ec>-<E<sub>V</sub>>) в пределах всей зоны Бриллюэна полупроводника (т. н. модель кристалла с изотропной энергетической щелью). «Размазанность» состояний РД подтверждается исследованиями электрофизичес-ких свойств облученных полупроводников в условиях всестороннего сжатии [42].
- модель зарядовой нейтральности. Используя идею об уровне зарядовой нейтральности [43] для приповерхностных состояний, Tepcod [44] предложил аналитическое выражение для расчета положения уровня зарядовой нейтральности из условия равенства нулю усредненной по элементарной ячейке функции Грина. Уровень зарядовой нейтральности как критерий для нахождения энергии, вблизи выступает которой происходит смена характера дефектных (щелевых) состояний зоны проводимости (акцепторные состояния) и валентной (донорные сотояния) [45].
- модель «амфотерного» локального уровня, расчет которой базируется на определении химпотенциала электронов с учетом того, что полная энергия системы с лишним электроном (или лишней дыркой) может быть вычислена по их локальным (дефектным) состояниям с энергиями в запрещенной зоне. Это позволяет ввести химпотенциал для электронов (дырок), локализованных на дефектных состояниях кристалла [46]:
- модель наиболее глубокого (наиболее локализованного) уровня. В каждом полупроводнике имеется наиболее глубокое (наиболее локализованное) щелевое состояние, которое имеет единое энергетическое положение в кристаллах с родственным характером химических связей. Была разработана модель такого состояния и рассчитано энергетическое положение соответствующего этому состоянию модельного уровня Е<sub>В</sub> в группе полупроводников [47-50].

В результате облучения легированного материала происходит "возврат" уровня Ферми из положения, задаваемого уровнем легирования, в положение F<sub>lim</sub>, которое тождественно значению уровня Ферми примеси. При этом облученный полупроводник является материалом с высокой степенью компенсации. Именно



это позволяет рассмотреть радиационное модифицирование свойств полупроводника как процесс, обратный легированию химическими примесями, в результате которого понижается исходная электрическая активность материала и растет степень его компенсации.

#### Рис. 2

## ПОДПИСЬ К РИС

Схематически изменение положения уровня Ферми в полупроводнике при легировании донорными (акцепторными) примесями и последующем облучении показано на Рис.2 (представлен полупроводник, изменение свойств которого при облучении качественно подобно поведению InP). [51]

Модифицирование электрофизических свойств полупроводника при радиационном воздействии – это процесс понижения исходной электрической

## ОПТИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ А<sup>3</sup>В<sup>5</sup>, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ И ГАММА КВАНТАМИ

активности материала, в результате которого уровень Ферми смещается из своего исходного положения, задаваемого легированием химической примесью, и закрепляется вблизи значения F<sub>lim</sub>, характерного для каждого полупроводника. усредненным Положение Flim определяется по всей зоны Бриллюэна энергетическим спектром полупроводника, в то время как электронные параметры облученного материала (тип проводимости, плотность свободных носителей заряда) зависят как раз от особенностей зонного спектра полупроводника в энергетическом интервале вблизи его минимальной запрещенной зоны, т.е. определяются положением уровня F<sub>lim</sub> относительно ближайших экстремумов зоны проводимости или валентной зоны.

В заключение отметим, что радиационное легирование является одним из направлений радиационного модифицирования полупроводников и осуществляется путем контролируемого введения в полупроводник примесных дефектов и собственных структурных дефектов. Легирование радиационными дефектами одно из наиболее значимых направлений радиационного легирования, так как в настоящее время более широко используется в технологии полупроводниковых материалов и приборов в сравнении с ионным или ядерным легированием.

Контролируемое ввеление радиационных лефектов в сочетании с термическими обработками позволяет широких в пределах изменять электрофизические характеристики полупроводника, такие как электропроводность, тип проводимости, концентрация, подвижность и время жизни носителей заряда. Разработка в последние годы способов создания в кристаллах арсенида галлия радиационных дефектов с высокой температурой отжига позволила резко расширить круг приборов СВЧ и силовой высоковольтной электронике. Хорошие перспективы имеет легирование радиационными дефектами также и в области оптоэлектроники.

- 1. М.Г.Мильвидский, В.В.Освенский, Структурные дефекты в монокристалла полупроводниках. Москва «Металлургия», (1984) 256.
- 2. В.В. Михайловский, К.С.Расселл, В.И.Сугаков, ФТТ, **42** (2000) 471.
- 3. Вопросы радиационной технологии полупроводников под редакцией Л.С.Смирнова (Новосибирск, Наука 1980).
- 4. D.V.Lang, In Radiation Effects in Semiconductors (Inst.Phys.conf.ser. London-Bristol), **31** (1977) 70.
- 5. D.Pons, J.C.Bourgoin, J. Phys. C. Sol. St. Phys, 18 (1985) 3839.
- 6. J.C.Bourgain, H.J.Bardeleben, D.Stevenard, J. Apply. Phys., 64 (1988) R 65.
- 7. J.C.Borgain, H.J.Bardeleben, D.Stievared, Phys. St. Sol. (a), 102 (1987) 499.
- 8. Т.И.Колченко, В.М.Ломако, С.Е.Мороз, *ФТП*, **22** (1988) 740.
- 9. A.Silile, J.C.Bourgein, Appl. Phys. Lett., 41 (1982) 956.
- 10. Т.И. Колченко, В.М.Ломако, С.Е.Мороз, ФТП, **21** (1987) 6 1075.
- 11. А.Г.Моментом, ФТП, 7 (1983) 1310.
- 12. MaSafumi Yamaguchi, Akio Yamamota and Chikao, Apply Phys., 23 (1984) 788.
- 13. J.Suski., J.C.Bourgoin, H.Lim, J.Apply. Phys., 54 (1983) 2852.
- 14. М.И.Алиев, Ш.Ш.Рашидова, М.А.Гусейнли, И.М.Алиев, Н.Н.Гаджиева, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, **5** (2008) 49.
- 15. М.И.Алиев, Ш.Ш.Рашидова, М.А.Гусейнли, И.М.Алиев, Н.Н.Гаджиева, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **5** (2010) <u>**СТр.**</u>

- 16.Ш.Ш.Рашидова, М.И.Алиев, Н.Н.Гаджиева, М.А.Гусейнли, Г.Б.Ибрагимов, И.М.Алиев, Сб. докладов Международной научной конференции 20-23 октября, Минск, 3 (2009) 82.
- 17. М.И.Алиев, Ш.Ш.Рашидова, М.А.Гусейнли, Н.Н.Гаджиева, *Физика и* обработка материалов, **5** (2008) 5.
- 18. М.И.Алиев, М.А.Гусейнли, Ш.Ш.Рашидова, И.М.Алиев, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, **2** (2005) 49.
- 19. M.I.Aliyev, M.A.Huseynli, Sh. Sh Rashidova, I.M.Aliyev, N.N.Gadjieva, *Proceedings of 3<sup>rd</sup> International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, Ankara, Turkey*, (2006) 730.
- 20. J.C.Farmer, D.C.Look, J.Apply.Phys., 50 (1979) 2970.
- 21. В.А.Козловский, ФТП, **35** (2001) 769.
- 22. Т.И.Кольченко, В.М.Ломако, С.Е.Мороз, ФТП, **22** (1988) 740.
- 23. М.И.Алиев, М.А.Гусейнли, И.М.Алиев, С.С.Рагимов, Межд.Конф. «Физика-2005» Баку, 161.
- 24. М.И.Алиев, Х.А.Халилов, Г.Б.Ибрагимов. Ш.Ш.Рашидова, *ДАН Азерб. ССР*, **43** (1987) 19.
- 25. M.I.Aliyev, M.A.Huseynli, Sh.Sh.Rashidova, I.M.Aliyev, *Semicond.Sci.Technol.*, **19** (2004) 472.
- 26. M.I.Aliyev, Sh.Sh.Rashidova, I.M.Aliyev, M.A.Huseynli, M.A.Jafarova, *Cryst. Res. Technol.*, **39** (2004) 598.
- 27. Ш.Ш.Рашидова, *ИФЖ*, **2** (2011) 442.
- 28. W.T.Anderson, G.E.Davis, Matter J.S JEEE Trans, Nuclear Sci, 31 (1984) 1476.
- 29. M.I.Aliyev, Kh.A.Khalilov, Reports of the Acad. of Sci., Azerb., 36 (1980) 25.
- 30. M.I.Aliyev, Sh.Sh.Rashidova, I.M.Aliyev, M.A.Guseynli, *Materials of 3rd International Conf. Nuclear and radiation physics*" JCNPR 4-7 June Alma-Ata, Kazakhstan, (2001) 370.
- 31. В.Н.Брудный, В.В.Пешев, А.М.Притулов, ФТП, **22** (1988) 1124.
- 32. В.Н. Брудный, Н.Н.Бакин, В.В. Пешев, ФТП, 23 (1989) 890.
- 33. V.N.Brudniy, V.V.Peshev, S.V.Smorodinov, Phys. Stat. Sol. (a), 2 (1989) 114.
- 34. V.V. Brudniy, V.V. Peshev, Phys. Stat. Sol. (a), 118 (1990) 219.
- 35.В.Н.,Брудный, В.В. Пешев, С.В. Смородинов, Изв. вузов. Физика, <u>4677-D90</u> <u>год, том</u>
- 36. V.N. Brudniy, V.V.Peshev, S.V.Smorodinov, Phys. Stat. Sol. (a), 128 (1991) 311.
- 37. В.Н.Брудный, В.В.Пешев, А.П.Суржиков, Радиационное дефектообразование в электрических полях: арсенид галлия, фосфид индия, Новосибирск: Наука, (2001) 136.
- 38. В.Н.Брудный, В.В. Пешев, *ФТП*, **37** (2003) 22.
- 39. В.Н.Брудный, Н.Г.Колин, Л.С.Смирнов, *ФТП*, **41** (2007) 1031.
- 40. J.P.Donelly, C.E.Hurwitz., Sol.St.Electron., 22 (2001) 777.
- 41. V.N.Brudniy, M.A.Krivov, A.J.Potapov, Sol. St. Commun, 34 (1980) 117.
- 42. В.Н.Брудный, *ФТП*, **33** (1999) 1290.
- 43. F.Flores, C.J.Tejedor, Phys. C., 20 (1987) 145.
- 44. J.Tersoff, Surf/ Sci., 168 (1986) 275.
- 45. В.Н.Брудный, С.Н.Гриняев, ФТП, **32** (1998) 315.

- 46.В.Е.Степанов, Новые материалы в электронной технике, Под ред. Ф.А. Кузнецова. Новосибирск: Наука, (1990) 26.
- 47. В.А.Козлов, В.В.Козловский, ФТП, **35** (2001) 769.
- 48. В.Н. Брудный, С.Н.Гриняев, Н.Г.Колин, *ФТП*, **37** (2003) 557.
- 49. В.Н Брудный., С.Н.Гриняев, Н.Г.Колин, Изв. вузов. Физика, 6 (2003). 59.
- 50. V.N.Brudniy, S.N.Grinayev, N.G.Kolin, *Physica B Cond. Matter.*, **348** 1, (2004) 213.
- 51. В.Н Брудный, Вестник Томского Гос. Университета, 285 (2005) 95.

## A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> KRISTALLARININ SÜRƏTLI ELEKTRONLAR VƏ QAMMA KVANTLARLA ŞÜALANMASININ ELEKTRIK VƏ OPTIK XASSƏLƏRINƏ TƏSIRI

## Ş.Ş.RƏŞIDOVA

A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> kristallarının sürətli elektronlar və qamma kvantlarla şüalanmasının elektrik və optik xassələrinə təsirinə dair icmalına həsr olunmuşdur.Radiasion defektlərlə modifikasiya olunmuş yarımkeçiricilərdə (InP, InP<Sn>) yaranan səviyyələrin aktivasiya enerjisi müəyyən olunmuşdur.

#### INFLUENCE OF IRRADIATION OF FAST ELECTRONS AND GAMMA-QUANTA ON OPTICAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> CRYSTALS

## Sh.Sh.RASHIDOVA

The review of the experimental and theoretical results of the influence of irradiation of fast electrons and gamma-quanta on optical and transport properties of A3B5 crystals has been presented. Data of energy activation levels in InP, InP $\leq$ Sn $\geq$  semiconductors doped with radiation defects have been given.

Редактор:

## ВЛИЯНИЕ ГАММА ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИе И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИе ПАРАМЕТРы ДВУХБАРЬЕРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

## Р.С.МАДАТОВ, Ф.П.АБАСОВ, Ю.М.МУСТАФАЕВ

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана AZ 1143, Баку, ул.Ф.Агаева, 9

Разработан фотоприемник на основе кремния с повышенной интегральной чувствительностью в коротковолновой области спектра. Исследовано влияние гамма радиации на механизм токопрохождения как в структуре типа барьер Шоттки, так и в *p-n*-переходах. Показано, что двухбарьерные структуры позволяют улучшить фотоэлектрические параметры традиционных детекторов.

## ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые фотоприемники до сих пор самый распространенный тип фотопреобразователей. Одним из основных направлений повышения быстродействия и увеличения спектральной чувствительности современных приемников излучения с одним переходом является создание многобарьерных структур, в которых благодаря внутреннему усилению И росту коэффициента собирания фотогенерированных носителей существенно улучшить основные удается параметры, которые отвечают требованиям и нуждам оптоэлектроники. Надежность работы полученных структур при повышенных условиях радиации в качестве детекторов ионизирующего излучения является актуальной задачей и составляет предмет наших исследований.

В последнее время для расширения области спектральной чувствительности широко используются методы [1,2] приводящее к росту фототока в коротковолновой области спектра. Примером могут служить варизонные структуры тянущие поля и др., основанные на уменьшение скорости поверхностной рекомбинации. В нашем случае такую возможность, но в планарном исполнении, можно создать за счет поля p-n- перехода включенного в обратном направлении.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Впервые получены и исследованы особенности двухбарьерных структур, созданных на одной плоскости, показано преимущество перед традиционными структурами. Для создания фотоприемников планарного исполнения с внутренним барьер Шоттки Au-Si. В качестве исходного материала усилением создан использована структура *p-n*-типа на кремниевой подложке. Реализация управления током с помощью света осуществлялась подбором напряжения питания К-Э таким коллекторный переход образом, что закрыт, а эмиттерный-открыт при свободной базе. Под воздействием света в ней генерируются электроны и дырки. У коллекторного перехода происходит разделение электронно-дырочных пар, достигших вследствие диффузии границы перехода. Дырки перебрасываются полем перехода в коллектор, увеличивая собственный ток, а электроны остаются в базе, понижая ее потенциал. При этом на эмиттерном переходе возникает дополнительное прямое напряжение, что усиливает инжекцию дырок из эмиттера в базу. Инжектированные дырки, достигая коллекторного перехода, вызывают дополнительное увеличение тока коллектора. Так как полный коллекторный ток пропорционален коэффициенту внутреннего усиления, имеет место возрастание ВЛИЯНИЕ ГАММА ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИе И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИе ПАРАМЕТРЫ ДВУХБАРЬЕРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

спектральной чувствительности, достигающее 0,5 А/Вт. Цель работы заключается в изучении влияния зарядового состояния неравновесных вакансий на процессы, происходящие во время облучения и термообработки кремния с  $N_n = 10^{16}$  См<sup>-3</sup>, а увеличения интегральной чувствительности также выяснение механизма

двухбарьерных структур относительно обычных фотодиодов.

Ha Рис.1 показаны спектральные характеристики двухбарьерной структуры облучения, при обратном напряжении U<sub>обр.</sub>=0B, и U<sub>обр.</sub>=0,5В (Т=300К). Из рисунка видно, что с ростом приложенного обратного смещения на p-n- переход фототок возрастает, что приводит к росту фоточувствительности оптимальном выборе обратного напряжения на рn- переход структуры.

#### Рис.1.

до

при

Спектральная характеристика двухбарьерной структуры до облучения, 1 - U<sub>rev</sub>=0В; 2 -U<sub>rev</sub>=0,5В, Т= 300К

При дальнейшем увеличении U<sub>обр.</sub>спектральная чувствительность падает. Такое поведение Ѕъсвязано с ростом области объемного заряда и улучшением коэффициента собирания фотоносителей. При дальнейшем росте U<sub>обр</sub> 🗆 из-за перекрытия зон, блокируется фотоинжекция БШ и структура работает в режиме одного фотодиода (Рис.2.).

Структура облучалась при T=300 К гамма квантами Со<sup>60</sup>. Изохронный (30 мин) отжиг радиационных дефектов проводился в диапазоне температур T=200÷450°C.

Метод фотоэдс  $V_{oc} = \frac{1}{1+b} \frac{kT}{q} ln \left( \frac{\langle G \rangle^2 \tau_1 \tau_2}{n_i^2} \right) + \frac{b}{1+b} \frac{kT}{q} ln \left( \frac{\langle G \rangle^2 \tau_2 P_{p_0}}{n_i^2} \right) = V_j + V_B$  показал,

что первичные радиационные дефекты (РД) в кристаллах p-Si при 300К заряжены положительно.



1.1

0,6

λ, mkm

1.6

· 10-5





Рис. 3. Вольт-Амперная характеристика р-п-перехода 1.исходный, 2. Dy=100krad. 3. Dy=200krad. Результаты отжига незначительны

Анализ ВАХ (Рис.3) и спектральных характеристик показал, что рекомбинационные токи возрастают по мере увеличения дозы облучения. Отжиг диодов приводит к снижению рекомбинационных токов. При температуре T  $\approx$  300°C происходит отжиг и перестройка дивакансий с образованием комплексов (VV), а при *T*=350°C активно отжигаются А-центры (V<sup>-</sup>O<sup>+</sup>) $\rightarrow$ V+O и комплексы (VO)+V. Анализ изменения токопрохождения через БШ и p-n- переход показал различие влияния отжига вблизи поверхности и в глубине кристалла. Это можно



объяснить ростом фотоотклика БШ, связанного с накоплением заряда и улучшением коэффициента собирания.

На рис.4 изображены кривые спектральной зависимости фототока до и после гамма облучения при различных дозах и после отжига при T=400°С в течении 30 мин. Отжиг влияет на спектральные характеристики незначительно. С повышением дозы облучения рост фототока гамма уменьшается.

## Рис.4.

Спектральная характеристика двухбарьерной структуры после облучения гамма квантами: 1до облучения, 2-дозой 150Крад., 3 -дозой 200Крад., 3 - после отжига при Т=400°С в течении 30 мин.

## выводы

Таким образом, можно утверждать, что основную роль в электрических потерях исследованных кремниевых структур играют кислородсодержащие центры (V+O) и (VO)+V. При увеличении дозы облучения и увеличении температуры отжига особенности ВАХ и спектральных характеристик обусловлены изменением сопротивления *n*-Si (базовой области структуры), вызванным накоплением (при увеличении дозы) или исчезновением и перестройкой (при отжиге) радиационных дефектов. Известно, что скорость захвата дефектом электронов и(или) дырок, в первую очередь, зависит от сечения захвата и положения энергетического уровня в запрещенной зоне. Эти параметры, по сути, являются "индивидуальной" характеристикой дефекта [3,4]. При отжиге структур происходит перестройка точечных радиационных дефектов и их исчезновение. При этом главным образом происходит накопление однотипных дефектов. Сопоставление с литературными данными показывает, что основную роль в фотоэлектрических потерях исследованных структур играют кислородосодержащие центры (V+O) и (VO)+V. облучения происходит При дальнейшем увеличении дозы необратимое уменьшение фоточувствительности за счет значительного роста сопротивления базы.

- 1. С.М.Зи, Физика полупроводниковых приборов, М.: Мир, (1984) 455.
- 2. Л.А.Бакалейников, Е.Ю.Флегонтова, К.Ю.Погребицкий., И.В.Еремин, *ЖТФ*, **74** №9 (2004) 74.
- 3. И.В. Савченко, Теоретические основы дозиметрии, (1985), 388.

#### ВЛИЯНИЕ ГАММА ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИе И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИе ПАРАМЕТРы ДВУХБАРЬЕРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

4. Л.А.Косяченко, Е.Л.Маслянчук, И.М.Раренко, В.М.Склярчук, *ФТП*, **38** (2004) 1018.

#### QAMMA ŞÜALARIN SİLİSİUM ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ İKİBARYERLİ STRUKTURUN ELEKTROFIZİKİ VƏ FOTOELEKTRİK PARAMETRLƏRİNƏ TƏSİRİ

#### R.S.MƏДƏTOV, F.P.ABASOV, Y.M.MUSTAFAYEV

Qısa dalğa oblastında yüksək inteqral həssaslığa malik silisium əsasında ikibaryerli fotoqəbuledici hazırlanmışdir.

Qamma şüalanmasının həm p-n-keçidlərin, həm də Şottki çəpərinin cərəyankeçirmə mexanizminə təsirləri tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, ikibaryerli strukturlar ənənəvi detektorların fotoelektrik və elektrofiziki parametrlərini yaxşılaşdırmağa imkan verir.

## EFFECTS OF GAMMA RADIATION ON THE ELECTROPHYSICAL AND PHOTOVOLTAIC PARAMETRS DVUHBAR'ERN STRUCTURE ON THE BASIS OF SILICON.

#### R.S.MADATOV, F.P.ABASOV, U.M.MUSTAFAEV

A silicon based fotoreceiver high cumulative sensitivity-wave spectrum area. Influence of gamma radiation on both structure type tokoprohoždenii barrier Schottky and p-n-navigation. It has been shown that dvuhbar'ern structures improve photovoltaic parameters of conventional detectors.

Редактор: Дж.Абдинов

## МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ ТОКА В КОНТАКТЕ (In-Ag-Au)-Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te

## Т.Д.А.ЛИЕВА, Г.Дж.АБДИНОВА, Н.М.АХУНДОВА, С.З.ДЖАФАРОВА

Институт Физики НАН Азербайджана AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33

Исследовано протекание тока в омическом контакте (In-Ag-Au)-Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te на основании зависимости удельного сопротивления контакта от температуры. Показано, что основным механизмом в интервале температур 77÷300К является протекание тока по шунтам из образовавшихся в контакте промежуточных фаз с металлической проводимостью.

Теллурид свинца И твердые растворы его основе являются на среднетемпературными высокоэффективными материалами для практического использования в термоэлектрических генераторах и фотопреобразователях [1]. Омический контакт полупроводника с металлическими сплавами является важнейшим элементом, определяющим основные параметры таких преобразователей. Несмотря на это, электрические свойства, в том числе механизм протекания тока в омическом контакте PbTe с металлическими сплавами, исследованы недостаточно.

В данной работе исследован механизм протекания тока в омическом контакте экструдированных образцов Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te со сплавом мас.%95In+4%Ag+1%Au. Видно, что сплав, содержащий 95%In, характеризуется достаточно низкой (3,97эВ) работой выхода электронов.

Экструдированные материалы на основе  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  были получены в следующей технологической последовательности: синтез состава  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ , измельчение синтезированного материала и прессование из него при давлении  $5T/cm^2$  и температуре 300К брикетов диаметром 30мм и высотой 20мм, экструзия брикетов (режимы экструзии -давление, температура, скорость экструзии выбраны экспериментально).

Для измерения сопротивления переходного контакта на границе раздела кристаллов п- или р-типа с контактными материалами использовался зондовый метод. Схема измерения г<sub>к</sub> приведена на Рис.1.



**Рис.1.** Схема измерения контактного сопротивления.

Образец 1 для исследований состоит из припаянных друг к другу торцами двух одинакового размера и типа проводимости кристаллов. Припаянные торцы кристаллов предварительно были обработаны электрохимическим травлением и залужены контактным сплавом In-Ag-Au. На боковой поверхности образца вдоль образующей по обе стороны от переходного контакта нанесены контакты диаметром 0,2÷0,3мм. Расстояние между контактами составляло ~2мм. К этим контактам припаяны медные проволоки 2, играющие роль зондов при измерении. Источником питания 3 является генератор звуковой частоты типа ГЗ-3, нагрузкой

#### МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ ТОКА В КОНТАКТЕ (In-Ag-Au)-Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te

которого служит первичная обмотка согласующего трансформатора. В цепь вторичной обмотки включены последовательно эталонное сопротивление 4 типа P310 (0,001Oм) и измеряемый образец. Регулированием входного напряжения ток в цепи устанавливался равным 0,1÷0,5A, что контролировалось измерением падения напряжения на эталонном сопротивлении. Падение напряжения между точечными контактами, нанесенными на поверхность образца вдоль образующей, снималось с помощью проволок, припаянных к этим контактам.

Удельное переходное сопротивление в контакте полупроводник-металлполупроводник определялось из соотношения

$$\mathbf{r}_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta \mathbf{U}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{S}}{\mathbf{I}},$$

где  $\Delta U_k$  – падение напряжения на переходном контакте, B; S- площадь контакта,  $cm^2$ ; I – ток в цепи образца, А. Падение напряжения на переходном контакте  $\Delta U_k$ определяли графически следующим способом. С помощью переключателя 5 медные зонды, находящиеся на одинаковых расстояниях от переходного контакта, попарно подключались к микровольтметру B3-40 И. таким образом, регистрировалось падение напряжения  $\Delta U$  на определенных расстояниях от переходного контакта. Строился график зависимости  $\Delta U$  от расстояния l. Отрезок, отсекаемый прямой  $\Delta U = f(l)$  на оси падения напряжения соответствовал значению падения напряжения  $\Delta U_k$ , которое обусловлено только сопротивлением контакта. Погрешность измерений составляла  $\leq 6\%$ .

Были исследованы структуры  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ -сплав (In-Ag-Au). Исходные образцы  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  обладали р-типом проводимости. После термообработки образцов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  в атмосфере спектрально чистого аргона при 420<sup>0</sup>C в течение 100 часов они обладали п-типом проводимости. Структуры были изготовлены на основе образцов, не прошедших после экструзии термообработку, и образцов, прошедших термообработку при 420<sup>0</sup>C в течение 100 часов. Исследованы также структуры, на основе отожженных при 420<sup>0</sup>C образцов, которые прошли термообработку при 100<sup>0</sup>C в течение 200 часов.

Результаты измерений представлены на Рис.2. Видно, что во всех случаях с ростом температуры сопротивление переходного контакта структур растет. При этом в структурах, которые прошли термообработку при  $100^{\circ}$ C (Рис.2с), наклон кривых зависимости  $r_k$  от температуры больше, чем в остальных структурах и при температурах выше 120-125К эти кривые почти сливаются. В образце с x=0,003 выше 200К наблюдается уменьшение  $r_k$  с температурой. В структурах на основе не отожженных образцов наклон зависимости  $lgr_k(T)$  больше, чем структур на основе отожженных при  $420^{\circ}$ C образцов.

Также были исследованы вольт-амперные характеристики всех изученных структур в интервале температур 77-300К. Все полученные структуры имели линейную вольт-амперную характеристику, т.е. контакты являлись омическими.

Основными механизмами протекания тока в омическом контакте являются [3]:

-<u>Полевая эмиссия</u>: в этом случае удельное сопротивление контакта  $r_k$  не зависит от температуры и возрастает с ростом высоты барьера полупроводник-контактный сплав (металл)  $\phi$ :

где є, є<sub>0</sub>- диэлектрические проницаемости полупроводника и вакуума, соответственно, m<sup>\*</sup>-эффективная масса электрона в полупроводнике, ћ- постоянная Планка, N<sub>d</sub> - концентрация ионизированных примесей в полупроводнике. Т.Д.АЛИЕВА, Г.Дж.АБДИНОВА, Н.М.АХУНДОВА, С.З.ДЖАФАРОВА

-<u>Термоэлектронная эмиссия</u>: при этом r<sub>k</sub> уменьшается с ростом температуры и увеличивается с ростом высоты барьера полупроводник-контактный сплав φ:

$$\mathbf{r}_{k} = \left(\frac{\mathbf{k}}{\mathbf{e}\mathbf{A}^{*}\mathbf{T}}\right) \exp\left(\frac{\mathbf{e}\phi}{\mathbf{k}\mathbf{T}}\right),$$

где е - заряд электрона, k - постоянная Больцмана, A\*-эффективная постоянная Ричардсона.

-<u>Термополевая эмиссия</u>:  $r_k$  слабо уменьшается с ростом температуры и увеличивается с ростом  $\phi$  :

$$r_{k} ~\sim exp \Biggl( \frac{\phi}{E_{00} \, cth(eE\,/\,jT)} \Biggr) \label{eq:rk}$$

для случая n-типа полупроводника

$$E_{00} = 18.5 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{N_d}{\epsilon m_r}},$$

где  $m_r = m*/m$  – относительная эффективная масса электрона в полупроводнике,  $\varepsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника.



Расчеты [2] показывают, что при высоких температурах kT >> E<sub>00</sub> основным механизмом протекания тока является термоэлектронная эмиссия, при средних температурах (kT ≈ E) - термополевая эмиссия, при низких температурах (kT << E<sub>00</sub>) – полевая (туннельная эмиссия).

Протекание тока по металлическим шунтам при этом г<sub>к</sub> возрастает с ростом температуры.

МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ ТОКА В КОНТАКТЕ (In-Ag-Au)-Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te

В [3] показано, что в сплавных омических контактах металл-полупроводник, когда в процессе создания контакта или термообработки происходит растворение полупроводника в металле и рекристаллизация, может проявляться еще один механизм протекания тока – по металлическим шунтам. Эти шунты представляют собой атомы металла, осажденные по линиям несовершенств, например, дислокаций и закорачивающие слой объемного заряда. При этом, на краях таких "иголок" концентрируется электрическое поле, и протекание тока осуществляется за счет полевой эмиссии.

Данные  $r_k(1/T)$ , представленные на Рис.2, показывают, что они не соответствуют механизмам протекания тока в термоэлектронной, термополевой и полевой эмиссиях. Поэтому можно считать, что механизм протекания в омическом контакте  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  со сплавом 95In+4Ag+1Au характеризуется механизмом протекания тока по металлическим шунтам [3].

Контакты в PbTe и  $Pb_{1-x}Mn_x$ Te могут быть образованы за счет осаждения атомов In, Ag и Au на несовершенствах с образованием металлических шунтов. Такие шунты образуются в процессе нанесения сплава In-Ag-Au на торцы образцов из  $Pb_{1-x}Mn_x$ Te. В данном случае, если атомный радиус металла меньше постоянной решетки полупроводника, то сопротивление омического контакта представляет собой величину [3]

$$r_k = \frac{(\rho_0 + \alpha T)W}{\pi d^2 \rho},$$

здесь  $\rho_0$  – удельное сопротивление металла при Т $\rightarrow$ 0 К,  $\alpha$ - температурный коэффициент удельного сопротивления, W- ширина слоя объемного заряда, dатомный радиус металла,  $\rho$  - плотность несовершенств, на которых могут осаждаться атомы металла.

Расчеты показали, что при низких плотностях несовершенств ( $\leq 10^6$  см<sup>-2</sup>), механизм протекания тока по металлическим шунтам является несущественным ( $r_k \geq 10^{-1}$  Ом·см<sup>2</sup>), а при высоких плотностях несовершенств (>10<sup>8</sup>-10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup>), протекание тока, связанное с металлическими шунтами, может стать определяющим.

Значения  $r_k$ , в нашем случае, меняется в пределах ~ $10^{-2}$ - $10^{-3}$ Ом·см<sup>2</sup>. Эти значения  $r_k$  свидетельствуют о том, что, либо экструдированные образцы Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, на основе которых изготовлены структуры, содержат структурные несовершенства с концентрациями  $10^7 \div 10^8$ см<sup>-2</sup>, либо шунты, в данном случае, обладают гораздо большим удельным сопротивлением, чем удельное сопротивление In, Ag и Au.

В [4,5] показано, что при нанесении на торцы кристаллов твердых растворов систем Bi-Sb-Te, Bi-Te-Se,  $Pb_{1-x}Mn_x$ Te на границе раздела твердого раствора с контактным сплавом образуется промежуточная фаза в виде теллуридов и селенидов компонентов этого сплава. Поэтому можно предполагать, что шунты образуются из таких промежуточных фаз (например, в виде  $Ag_2$ Te с электропроводностью при 77К ~2500 Om<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, а при 300 К ~1000-1500Om<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) с металлическим характером проводимости. Вследствие этого значения  $r_k$  находятся в пределах  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ Om·cm<sup>2</sup>.

С термообработкой структур шунты с металлическим характером проводимости усовершенствуются, что приводит к уменьшению значений r<sub>k</sub> для структур на основе образцов с разным содержанием марганца.

Сопротивление омического контакта образцов Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te с 0,05ат.%Мп выше ~200К с температурой падает. По-видимому, в этом случае при температурах

выше ~200К превалирует механизм протекания тока термоэлектронной или термополевой эмиссией.

Таким образом, основным механизмом протекания тока в омическом контакте (мас.%95In+4Ag+1Au)-Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te является протекание тока по шунтам из образовавшихся промежуточных фаз с металлической проводимостью.

- 1. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS.M.: *Наука*, (1968) 383.
- 2. Т.В.Бланк, Ю.А.Гольдберг, ФТП, **41** (2007) 1281.
- 3. Т.В.Бланк, Ю.А.Гольдберг, ФТП, **43** (2009) 1204.
- 4. Т.Д.Алиева, Г.Дж.Абдинова, Н.М.Ахундова, Д.Ш.Абдинов, *ЖФХ*, **82** (2008) 2185.
- 5. Т.Д.Алиева, Г.Дж.Абдинова, Н.М.Ахундова, Р.А.Исмайылова, Д.Ш.Абдинов, *ЖФХ*, **83** (2009) 2336.

## (In-Ag-Au)-Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te-KONTAKTINDA CƏRƏYANIN AXMA MEXANİZMİ

## T.C.ƏLİYEVA, G.C.ABDİNOVA, N.M.AXUNDOVA, S.Z.CƏFƏROVA

Kontaktın xüsusi müqavimətinin temperatur asılılığına görə (In-Ag-Au)-Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te omik kontaktında cərəyanın axması tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, 77-300K intervalında əsas mexanizm cərəyanın keçid sərhəddində yaranan metallik keçiriciliyə malik aralıq faza şuntları ilə axmasıdır.

## CURRENT FLOW MECHANISM IN CONTACT (In-Ag-Au)-Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te

## T.DALIYEVA, G.J.ABDINOVA, N.M.AKHUNDOVA, S.Z.JAFAROVA

Current flow mexanizm in ohmic contacts (In-Ag-Au)- $Pb_{1-x}Mn_x$ Te have been investigated based on temperature dependencies of the specific contact resistivity. It has been shown that the main mechanism in the temperature range 77÷300K was the current flow through shunts of the resulting phases of metallic conductivity.

Редактор: Дж.Абдинов

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ TISe – ErSe И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ TIErSe<sub>2</sub>

## Ф.М.СЕИДОВ, Э.М.КЕРИМОВА, Н.З.ГАСАНОВ, А.А.ИСАЕВА, К.М.ГУСЕЙНОВА

## Институт физики НАН Азербайджана AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33

Изучение взаимодействия в системе TlSe–ErSe показало, что при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение TlErSe<sub>2</sub> с инконгруэнтным плавлением и эвтектикой со стороны TlSe, причем растворимость ErSe составляет 3мол% при комнатной температуре. Рентгенографический анализ и исследования температурной зависимости электропроводности и коэффициента Холла монокристаллов TlErSe<sub>2</sub> выявили, что это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии и является полупроводником р-типа с шириной запрещенной зоны 1,40эВ.

#### ВВЕДЕНИЕ

Тройные таллиевые халькогениды редкоземельных элементов являются представителями нового класса полупроводниковых материалов [1-8]. Известно, что решетка TlSe составлена из двух самостоятельных структурных единиц: из восьмивершинника с ионным характером связи M-X (металл-халькогенид,  $Tl^{1+}$ -Se) и тетраэдра с ковалентной связью между M-X ( $Tl^{3+}$ -Se). Для управления полупроводниковыми свойствами при катионном замещении в структурных рамках типа TlSe практически возможным и наиболее рациональным является замещение трехвалентных ионов таллия в тетраэдрах соответствующими элементами III<sup>B</sup> подгруппы (Ga, In), а также трехвалентными редкоземельными элементами (Er, Sm, Yb,Dy,Gd), не затрагивая при этом одновалентных ионов  $Tl^{1+}$  в восьмивершиннике.

В связи с этим в настоящей работе было изучено взаимодействие в системе TlSe–ErSe и электрические свойства кристаллов TlErSe<sub>2</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы системы TlSe-ErSe получены прямым сплавлением элементов высокой чистоты в кварцевых ампулах, вакуумированных до 1,3·10<sup>-2</sup>Па. Температура печи при этом поднималась со скоростью 5К/мин до 1490±70К. При этой температуре ампула выдерживалась в течение 8-9 часов, а затем медленно охлаждалась до температуры отжига, определенной по кривым дифференциально-термического анализа (ДТА). Сплавы, содержащие в своем составе до 50мол% ErSe, отжигали при температуре 690±10К в течение 580 часов, а сплавы с концентрацией ErSe 50÷100мол% - при 1410±20К в течение 630 часов.

Низкотемпературную часть диаграммы состояния системы TlSe-ErSe исследовали на приборе HTP-64, а высокотемпературную – на установке ВДТА-8, позволяющей работать до 2470К под давлением спектрально чистого гелия.

Рентгенограммы порошковых образцов TlErSe<sub>2</sub> снимали на установке УРС-55 в Cu Kα-излучении в камере РКД-57.

Для исследования электрических свойств соединения TlErSe<sub>2</sub> были получены монокристаллы, выращенные видоизмененным методом Бриджменаего Стокбаргера в специально изготовленных ампулах из плавленого кварца. Внутренние стенки ампулы были покрыты слоем графита. Ампулы помещали в двухзонную печь. Равновесную температуру вертикальную в верхней высокотемпературной зоне устанавливали на 25÷30К выше температуры плавления (T<sub>пл</sub>) вещества, а температура низкотемпературной зоны была на 30÷40К ниже T<sub>пл</sub>. Между этими двумя зонами имелась переходная зона с градиентом температуры ~20К/см. Ампула с веществом с помощью специального механизма вводилась

вдоль оси трубчатой печи в верхнюю высокотемпературную зону и после 15÷20часовой стабилизации режима перемещалась вниз со скоростью 0,8мм/час. За 7÷8 дней ампула с веществом, полностью пройдя через переходную зону кристаллизации, оказывалась в низкотемпературной зоне печи. Затем температуры обеих зон медленно (2÷3 суток) понижались до комнатной. Полученные таким образом слитки TlErSe<sub>2</sub> состояли из ориентированных вдоль ампулы длинных (~9см) тончайших волокон, образующих монолитный кристалл.

Электропроводность и коэффициент Холла монокристаллов TlErSe<sub>2</sub> исследовались компенсационным методом. Образцы для измерений имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами (3х4х12)·10<sup>-3</sup>м. Для создания надежных омических контактов вольфрамовые зонды приваривались к боковым граням образца при помощи конденсаторного разряда.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построенная по результатам ДТА диаграмма состояния системы TlSe-ErSe



показана на Рис.1. Как следует из данной в системе TlSe–ErSe диаграммы. при соотношении компонентов 1:1 образуется TlErSe<sub>2</sub> с инконгруэнтным соединение плавлением и эвтектикой со стороны TlSe. Эвтектика кристаллизуется при температуре 15мол% Для 550К и содержит ErSe. определения состава эвтектики построен треугольник Таммана. При комнатной температуре в TISe растворяется 3мол% ErSe.

Результаты идентификации дебаеграммы для соединения TlErSe<sub>2</sub> представлены в Таблице 1, из которой видно, что экспериментально полученные  $(\mathbf{d}_{\mathbf{k}\mathbf{c}\mathbf{n}})$ рассчитанные (d<sub>pacy</sub>) И межплоскостные расстояния практически Установлено, совпадают. что TlErSe<sub>2</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии параметрами элементарной ячейки: с a=8,022Å; c=6,952Å; z=4.

Рис. 1.

Диаграмма состояния системы TlSe–ErSe.

На Рис.2 приведены температурные зависимости электропроводности и коэффициента Холла монокристаллов TlErSe<sub>2</sub>, измеренные на трех образцах. Как видно из рисунка, электропроводность  $\sigma$  увеличивается по мере увеличения температуры, т.е. зависимость  $\sigma(T)$  для TlErSe<sub>2</sub> имеет полупроводниковый характер. Экспоненциальный рост электропроводности с температурой в области высоких температур связан с появлением собственной проводимости. Было определено значение ширины запрещенной зоны (E<sub>g</sub>) кристаллов TlErSe<sub>2</sub>, вычисленное по наклонам высокотемпературных участков зависимостей lgRT<sup>3/2</sup>=f(10<sup>3</sup>/T) и lg\sigma= f(10<sup>3</sup>/T), оно оказалось равным 1,40эВ.

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ TISe–ErSe И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ TIErSe<sub>2</sub>

## Таблица 1.

Расчет рентгенограммы кристалла TlErSe<sub>2</sub>

N⁰	Ι	θ	sin θ	dэксп (Å)	<b>d</b> эксп (Å)	hkl
1	7	11 <sup>0</sup> 4′	0,1920	4,011	4,011	200
2	6	12 <sup>0</sup> 48′	0,2216	3,474	3,476	002
3	7	14 <sup>0</sup> 52′	0,2566	3,000	2,970	112
4	6	15 <sup>°</sup> 41′	0,2699	2,852	2,850	220
5	10	17 <sup>0</sup> 3′	0,2932	2,626	2,630	202
6	5	18 <sup>0</sup> 30'	0,3170	2,429	2,440	301
7	4	20 <sup>0</sup> 30'	0,3509	2,194	2,200	222
8	4	22 <sup>°</sup> 33′	0,3833	2,006	2,005	400
9	6	$24^{0}$	0,4063	1,895	1,890	330
10	4	25 <sup>°</sup> 24′	0,4289	1,795	1,795	420
11	3	26 <sup>0</sup> 18′	0,4430	1,738	1,740	004
12	10	28 <sup>0</sup> 52'	0,4827	1,595	1,595	204
13	5	31 <sup>0</sup> 18′	0,5192	1,483	1,480	224
14	4	32 <sup>°</sup> 54′	0,5430	1,418	1,415	440
15	4	$35^{0}10'$	0,5759	1,337	1,337	600





Рис. 2.

Температурная зависимость электропроводности (а) и коэффициента Холла (b) кристаллов TlErSe<sub>2</sub>, взятых из различных технологических партий.



Нами изучены также температурные зависимости холловской подвижности носителей тока кристаллов  $TlErSe_2$ . Установлено, что изменение подвижности носителей тока с температурой (Рис.3) следует закону  $\mu$ =f(T<sup>-3/2</sup>), что соответствует их рассеянию на акустических колебаниях решетки.

## Рис. 3.

Температурная зависимость холловской подвижности носителей тока кристаллов TlErSe<sub>2</sub>, взятых из различных технологических партий.

Методом ДТА выявлено, что в системе TlSe–ErSe при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение TlErSe<sub>2</sub> с инконгруэнтным плавлением и эвтектикой со стороны TlSe. При комнатной температуре в TlSe растворяется 3мол% ErSe. Рентгенографический анализ позволил установить, что TlErSe<sub>2</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии.

Определен тип проводимости, ширина запрещенной зоны монокристаллов TlErSe<sub>2</sub>, а также выяснен механизм рассеяния носителей тока в них.

- 1. G.D.Guseinov, G.B.Abdullayev, S.M. Budzinova, F.M.Seidov, M.Z.Ismailov and A.M.Pashayev, *Physics letters*, **33A** (1970) 421.
- 2. Ф.М.Сеидов, Получение и исследование электрофизических и тепловых свойств новых сложных полупроводников типа ABX<sub>2</sub>( где A-Tl;B-Ga,Yb и X=S,Se,Te). Автореф. Канд. Диссер.г. Баку, (1977).
- 3. Э.М.Керимова, Физические основы материаловедение низкоразмерных полупроводников, Автореф. докт. диссер. г. Черновцы, (1992).
- 4. E.M.Kerimova, S.N. Mustafayeva, Yu.G.Asadov, R.N.Kerimov, *Crystallograpy Reports*. **50** (2005) 122.
- 5. Ф.М.Сеидов, Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXIX** №2 (2009) 103.
- 6. А.М.Пашаев, Ф.М.Сеидов, Э.М.Керимова, С.М.Бидзинова, К.М.Гусейнова, *Труды Межд. Конф. «Научно-технический прогресс и современная авиация», Баку*, (2009) 272.
- 7. F.M.Seyidov, E.M.Kerimova, N.Z.Gasanov, Sh.D.Alizade, Book of Abstracts 16th Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Sept.15-19, Tech. Univ. Berlin, Germany, (2008) 93.
- 8. Ф.М.Сеидов, Е.М.Керимова. Н.З.Гасанов, *Неорганические материалы*, **46** (2010) 1433.

#### TISe – ErSe SİSTEMİNİN FAZA TARAZLIĞININ ÖYRƏNİLMƏSI VƏ TIErSe<sub>2</sub> BİRLƏŞMƏSİNDƏ DAŞINMA XASSƏLƏRİ

## F.M.SEYİDOV, E.M.KƏRİMOVA, N.Z.HƏSƏNOV, A.Ə.İSAYEVA, K.M.HÜSEYNOVA

TISe–ErSe sisteminin hal diaqrammasının öyrənilməsi göstərdi ki, komponentlərin 1:1 nisbətində inkonqruent əriyən TIErSe<sub>2</sub> birləşməsi və TISe tərəfdə evtektika əmələ gəlir, otaq temperaturunda ErSe 3mol%-ə qədər həll olunur. Rentgenoqrafik analiz və TIErSe<sub>2</sub> monokristallarının elektrik xassələrinin tədqiqi sayəsındə aşkar edilmişdir ki, bu birləşmə tetraqonal sinqoniyada kristallaşır və qadağan zonasının eni 1,4eV olan p-tipli yarımkeçiricidir.

# PHASE DIAGRAM OF THE TISe-ErSe SYSTEM AND TRANSPORT PROPERTIES OF COMPOUND TIErSe<sub>2</sub>

## F.M.SEYIDOV, E.M.KERIMOVA, N.Z.GASANOV, A.A.ISAYEVA, K.M.GUSEYNOVA

The study of interaction in the system of TlSe-ErSe has been showen that under the ratio 1:1 of components, a compound TlErSe<sub>2</sub> has been formed with incongruent melting and eutectic by TlSe, solubility of ErSe is 3mol% at the room temperature. X-ray analysis and research of temperature dependence of electrical conductivity and Hall coefficient of TlErSe<sub>2</sub> single crystals revealed that this compound crystallizes in the tetragonal system and is a p-type semiconductor with a band gap of 1,40eV.

Редактор: Дж.Исмайлов

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДНО-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

## Э.А.МАСИМОВ, Э.Г.ИСМАИЛОВ<sup>\*</sup>, Ч.Р.ФАРАДЖЕВ

Бакинский Государственный Университет AZ 1073, Баку, ул. 3 Халилова,23 Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана\* AZ 1025, г.Баку, пр. Ходжалы, 30 ИНХП

Показано, что методы динамического рассеяния света и электронного магнитного резонанса могут быть успешно применены для контроля процесса формирования кластерных магнитных образований в железо-содержащих водных, водно-полиэтиленгликолевых дисперсиях при получении пегилированных наноразмерных частиц оксидов железа.

## ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наноразмерные частицы занимают заметное место среди исследований в области нанобиотехнологии при разработке подходов к высокоточному управлению процессами в живых системах на субклеточном уровне [1-3]. Наметился значительный прогресс в использовании магнитных частиц в биомедицине, прежде всего для лечения рака. Однако, существует ряд проблем, препятствующих широкому клиническому использованию наночастиц. К ним относятся: возможное токсичное действие наночастиц, механизмы их выведения из организма, риск эмболии сосудов микроциркуляторного русла из-за скопления магнитных частиц в пределах сосудистого региона в области нацеливания [4,5]. Все эти проблемы требуют дальнейших исследований в области синтеза и разработки технологий получения биосовместимых наноструктурированных полимерных композиций, биомедицинских технологий для решения вышеуказанных задач.

В настоящей работе методы электронного магнитного резонанса (ЭМР) и динамического рассеяния света (ДРС) используются для контроля процесса синтеза и характеристики наноразмерных магнитных частиц оксидов железа в полиэтиленгликолевых водных растворах. В качестве солей переходных металлов использованы соли железа (II,III).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноразмерные частицы оксидов железа получали методом химического осаждения твердой фазы из раствора хлоридов железа(II,III). Спектры ЭМР регистрировали на радиоспектрометре JES-PE-3X фирмы JEOL (Япония) с рабочей частотой 9300МГц. Значения магнитно-резонансных параметров уточнялись путем сопоставления экспериментальных спектров ЭМР с рассчитанными, согласно [6]. Вычисления показали, что пиковая ширина, резонансные поля и форма линий, в целом, ърасчитанный спектр достаточно удовлетворительно подгоняются под экспериментальный представлением формы линии комбинацией функций Гаусса и Лоренца. Размеры формирующихся в растворах частиц оксидов, гидроксидов железа, их комплексов с ПЭГ, распределение их по размерам исследовались применением метода динамического рассеяния света с использованием прибора LB-550 компании Horiba. Интервал определяемых размеров частиц 1÷6000нм.

## Э.А.МАСИМОВ, Э.Г.ИСМАИЛОВ, Ч.Р.ФАРАДЖЕВ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наноструктурированные частицы получали методом химического осаждения твердой фазы из раствора хлоридов железа (II) и (III) в водных растворах ПЭГ: FeCl<sub>2</sub>+FeCl<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>OH=Fe(OH)<sub>2</sub>+Fe(OH)<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl

 $Fe(OH)_2+2Fe(OH)_3=\downarrow FeO \cdot Fe_2O_3+4H_2O$ 

На Рис.1 приведено распределение частиц по размерам в водных растворах ПЭГ-соль железа, для соотношений ПЭГ: соль железа=1:1 при 20°С, полученных методом динамического светорассеяния.



Распределение частиц по размерам в системе FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>OH/PEG/H<sub>2</sub>0 при соотношении (моль на моль) ПЭГ: соль железа=1:1

Число и распределение кластерных образований существенным образом зависит от соотношения ПЭГ/соль железа. Так, в водно-полимерных растворах при соотношении ПЭГ/соль железа =1:1 сосуществуют как минимум три вида кластерных образований, находящихся в динамическом равновесии. В данной системе захват частиц оксидов/гидроксидов железа при взаимодействиия их с молекулами полиэтиленгликоля приводит к формированию пегилированных частиц оксидов/гидроксидов железа с линейными размерами, изменяющимися от нескольких нанометров до 1200нм.

Спектры ЭМР системы FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>OH/PEG/H<sub>2</sub>0 при различных соотношениях (моль на моль) ПЭГ: соль железа приведены на Рис.2. Как видно, экспериментальные спектры ЭМР при комнатной температуре представляют собой слегка асимметричные одиночные линии с эффективным g-фактором 2.16÷2.31 и шириной 750÷1350Гс.



Рис.2.

#### Рис.3.





ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДНО-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Размеры магнитных частиц оксидов железа в исследуемых системах, их комплексов с ПЭГ определялись с помощью метода ЭМР по методике, описанной в [4] собственной программой расчета. Модельные расчеты были выполнены для систем, различающихся способами приготовления. Размеры частиц, оцененные по ЭМР спектрам в различных условиях проведения экспериментов, составили от 3 до 22нм. Установлено, что при введении определенных концентраций низкомолекулярного ПЭГ в водный раствор солей железа, стабилизируются частицы магнетита малых размеров.

При исследовании температурной зависимости полимерных пленок, полученных из водно-полимерных растворов (0.03÷10об.% магнитных частиц) происходит резкое изменение положения центра сигнала, т.е. сдвиг в более низкие поля (Рис.3). Причиной сдвига является формирование линейных агрегатов магнетита в магнитном поле спектрометра.

Таким образом, было показано успешное применение методов ДРС и ЭМР для контроля процесса формирования кластерных магнитных образований в водных, водно-полимерных дисперсиях оксидов железа при получении пегилированных магнитных частиц оксидов железа с определенным размером и распределением.

- 1. Q.A.Pankhurst., J.Connoly, S.K.Jones, J.Dobson , J.Phys.D.Appl.Phys., **36** (2003) 167.
- 2. Y.Qiang, J.Antony, S.A.harma, J.Nutting, D.Sikes, D. Meyer, J. of Nanopartcle Research, 8 (2006) 489.
- 3. V.S.Kalambur, E.K.Longmire, Landmuir, 23 (2007) 12329.
- 4. E.A.Masimov, B.Yu.Zaslavsky, T.O.Bagirov, A.A.Borovskaya, A.A.Gasanov, N.D.Gulaeva, Levin Yu, *Colloid and Polymer Science*, **264** №12 (1986) 354.
- 5. X-H.Peng, X.Qian et al., International Journal of Nanomedicine, **3** (3) (2008) 311.
- 6. Э.А.Масимов, Э.Г.Исмайлов, В.И.Гусейнов, Вестник Бакинского Государственного Университета, серия физико-математические науки, №2 (1999) 15.

## NANOÖLÇÜLÜ MAGNİT XASSƏLİ DƏMİR OKSİDLƏRİNİN SU, SU-POLİMER SİISTEMLƏRİNDƏ ALINMASI PROSESİNİN TƏDQİQİ

## E.Ə.MƏSİMOV, E.H.İSMAYILOV, Ç.R.FƏRƏCOV

Məqalədə işığın dinamik səpilməsi və elektron maqnit rezonansı metodlarının tətbiqi ilə dəmir oksidlərinin su, su-polietilenqlikol dispersiyalarında maqnit xassəli klasterlərin əmələgəlmə, peqləşdirilmiş nano-ölçülü dəmir oksidi zərrəcikləərinin alınması prosesinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

# THE STUDY OF NANOSIZED MAGNETIC IRON OXIDES PARTICLES FORMATION IN WATER-POLYMER SYSTEM

## E.A.MASIMOV, E.H.ISMAILOV, C. R.FARACOV

The successful application of dynamic light scattering and electron magnetic resonance spectroscopy technique to control the formation of magnetic clusters of iron oxides in iron containing aqueous and water-polyetylene-glycol dispersions, to obtain the pegylated nanoparticles of iron oxides has been shown.

Редактор: А.Гарибов

## ОБРАЗОВАНИЕ СВЕРХРЕШЕТОК В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ AgInSe<sub>2</sub>

## Д.И.ИСМАИЛОВ, Н.К.КЕРИМОВА

Институт физики НАН Азербайджана AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 33

Методом дифракции электронов исследованы условия формирования пленок состава AgInSe<sub>2</sub> с различной субструктурой. Установлена возможность существования сверхструктурной фазы состава AgInSe<sub>2</sub> и определены ориентационные соотношения, существующие между параметрами эпитаксиальных пленок и подложкой.

Основой для создания новых приборов и совершенствования существующих (с целью получения высокой подвижности и управляемой концентрации носителей заряда), отвечающих современным требованиям, являются новые материалы и новые физические эффекты. Примером может служить создание твердых растворовтполупроводниковых соединений, свойства которых (ширина запрещенной зоны, параметры решетки, подвижность носителей заряда и другие параметры) изменяются от значений для одного исходного вещества до значений другого.

Существует 3 способа получения сверхрешеток. Первый способ пространственномодулированное распространение примесей в полупроводниках. Этот способ получил название «модулированное легирование», заключающееся в пространственном разделении доноров и электронов, созданных этими донорами (или электронных вакансий и акцепторов).

Достигается это и периодическим сочетанием как физически, так и химически совместимых полупроводниковых слоев, т. е. в многослойных структурах, в которых чередуются твердые сверхтонкие слои толщиной от нескольких единиц до десятков параметров кристаллической решетки или ~1 ÷ 50нм двух различных веществ или одного вещества с разной степенью легирования.

Третьим способом получения сверхрешеток, в которых появляются новые свойства материалов, является метод ориентированной кристаллизации, с помощью которого нами установлены условия возникновения сверхструктуры в тонких слоях AgInSe<sub>2</sub>.

Исследуемые пленки готовились обычным в электронографии методом сублимации синтезированных AgInSe<sub>2</sub> различных В вакууме на монокристаллических поверхностях щелочно-галоидных кристаллов. Скорость осаждения молекулярных пучков составляла 1,5 ÷ 2,0нм/сек. В экспериментах с конденсацией пучков на неподогретые и находящиеся при комнатной температуре образовывались аморфные пленки подкладки AgInSe<sub>2</sub> с значениями S= $4\pi \sin\theta/\lambda = 18,05$ ; 28,42; 35,48; 52,33HM<sup>-1</sup> [1].

При термообработке аморфных пленок, при а также осаждении синтезированных AgInSe<sub>2</sub>  $T_n = 398 \div 403 K$ , на подложки образуются с поликристаллические пленки с периодами тетрагональных кристаллических решеток, приведенными в [2]. Последующий рекристаллизационный отжиг поликристаллических пленок AgInSe<sub>2</sub> при температурах 428÷433К и выше, в отличие от AgInS<sub>2</sub> [3], не приводил к каким-либо структурным изменениям. При дальнейшем увеличении температуры подложек до T<sub>n</sub>=448÷503К формируются текстурированные пленки, образующие сверхструктуру, в результате чего периоды исходной тетрагональной решетки a=0,609; c=1,171нм; ПГС  $I\bar{4}2m$  приблизительно удваиваются и становятся равными а<sub>св.стр.</sub>≈2а<sub>0</sub>=1,220нм; с<sub>св.стр</sub>≈2с<sub>0</sub>=2,352нм. Сверхструктурная фаза AgInSe<sub>2</sub> описывается с пространственной группы



симметрии кристаллов I4<sub>1</sub>/amd. Электронограмма от косой текстуры сверхструктурной фазы AgInSe<sub>2</sub>, кристаллики которой образуют текстуру с осью «с» перпендикулярной подложке, приведена на Рис.1.

Рис.1. Электронограмма от текстуры сверхструктурной фазы AgInSe<sub>2</sub>.

области температур подложек (KCl) 468÷503К образуется смесь B поликристаллического образца с мозаичным монокристаллом, при этом с повышением температуры интенсивности дифракционных линий, соответссвующих поликристаллу, уменьшаются, а количество точечных рефлексов, свидетельствующих об образовании монокристаллических блоков, возрастает. На таких электронограммах от указанной смеси хорошо проявляются и слабые точечные рефлексы. При возгонке на подогретые подкладки или проведении отжига с последующим охлаждением до комнатной температуры в пленках AgInSe<sub>2</sub> проходили сложные процессы рекристаллизации, сопровождаемые ростом ориентированных монокристаллических блоков, образования высокотемпературных сверхструктурных фаз.

Дальнейшее повышение температуры подложек KCl до 513÷533К приводит к образованию мозаичных монокристаллических пленок, соответствующих

2 б B Г

высокому типу ориентации кристалликов. На электронограммах от этих образцов (Рис.2 а, б, в, г), снятых под прямым углом φ=0, хорошо видны точечные рефлексы, образующие квадратную сетку, индицирование которых удается на основе параметром а=1,831нм. решетки с Электронограммы, снятые под углом φ=45<sup>0<sup>−</sup></sup> позволили определить период "с", который оказался равным 3,487нм.

Обращают на себя внимание простые соотношения между периодами решеток этих фаз: а<sub>св.стр.</sub>≈3а<sub>0</sub>; с<sub>св.стр.</sub>≈3с<sub>0</sub>, где а<sub>0</sub> и с<sub>0</sub> периоды исходной фазы AgInSe<sub>2</sub>, равные 0,609 и 1,171нм [2], соответственно.

Эти соотношения указывают, что новую рещетку можно рассмотривать как сверхструктурную известной решетки AgInSe<sub>2</sub>.

#### Рис.2.

Серия электронограмм от эпитаксиальных пленок соединения  $AgInSe_2$ , полученных на предварительно подогретых подкладках: а- $T_n=513K$ ; б –  $T_n=523K$ ; в –  $T_n=533K$ ; г –  $T_n=538K$ 

## Д.И.ИСМАИЛОВ, Н.К.КЕРИМОВА

Таким образом, нашими достаточно полными и систематическими исследованиями установлено, что на различных монокристаллических подложках можно получать набор тонкопленочных образцов с различной субструктурой, при этом определены условия существования сверхструктурной фазы AgInSe<sub>2</sub> с тетрагональной решеткой.

Наблюдаемая сверхструктурная фаза ориентируется плоскостью (100) AgInSe<sub>2</sub> паралельно грани (100) KCl. При эпитаксиальном росте AgInSe<sub>2</sub> на KCl одна элементарная ячейка (ЭЯ) сверхрешетки сопрягается с девятью ЭЯ подложки. В этом случае относительное несоответствие сопрягающихся сеток начальной и сверхструктурной фазы составляет всего 1,5%

- 1. Д.И.Исмаилов, Н.К.Керимова, ФТП, **43** (2009) 1153.
- 2. А.В.Новоселова, В.Б.Лазарева, *Физико-химические* свойства полупроводниковых веществ, М.: Наука, (1979) 340.
- 3. Н.К. Керимова, Д.И.Исмаилов, *Fizika*, **13** №4 (2007) 60.

## AgInSe<sub>2</sub> NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDƏ İFRATQURULUŞLU FAZALARIN YARANMASI

## D.İ.İSMAYİLOV, N.K.KƏRİMOVA

Müxtəlif subquruluşlarda formalaşan AgInSe<sub>2</sub> tərkibli nazik təbəqələrin alınma şəraitləri elektronların difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. AgInSe<sub>2</sub> tərkibli ifratquruluşlu fazanın mövcudluğu müəyyən olunmuş, epitaksial böyüyən nazik təbəqələrin parametrləri ilə altlıqlar arasındakı münasibətlər təyin edilmişdir.

## FORMATION SUPER STRUCTURAL PHASES IN THIN FILMS OF AgInSe<sub>2</sub>

## D.I.ISMAILOV, N.K.KERIMOVA

Formation conditions of  $AgInSe_2$  thin films with a various substructure have been investigated by using electron diffrsction method. The opportunity of existence of super structural phase of  $AgInSe_2$  has been established and the oriental parities existing between epitaxy accruing layers of a film and a substrate.

Редактор: Ю.Асадов

## ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ СЕЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ (ЧАСТЬ I)

## Н.З.ДЖАЛИЛОВ

## Институт физики НАН Азербайджана AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

В работе измерены коэффициенты отражения R(E) аморфного (массивного и пленочного) и поликристаллического (массивного) селена в интервале энергии луча 1÷6эВ, падающего нормально на поверхность. Методом Крамерса-Кронига рассчитаны спектральные зависимости их оптических постоянных и диэлектрических функций. Показано, что разные условия изготовления образцов селена приводят к изменению ближнего порядка в конфигурации атомов. Это, в свою очередь, изменяет электронную структуру, а, следовательно, и оптические параметры этих материалов.

#### ВВЕДЕНИЕ

Селен как элементарный полупроводник в поликристаллических и аморфных состояниях [1] широко применяется в электронно-оптических преобразователях. Его исследованию посвящено множество фундаментальных работ. Однако предложенные отдельные модели, использованные для объяснения происходящих в нем электронных процессов, и на сей день нуждаются в новых данных. Это связано с тем, что селен обладает разными структурными особенностями. Являясь неорганическим высокополимером, селен имеет аморфный,  $\alpha$  и  $\beta$  моноклинный, гексагональный модификации с кольцеобразными, цепочечными молекулами, которые имеют различное число атомов. В широком интервале температур все его модификации могут сосуществовать в образце одновременно и в различных количествах. Разумеется при этом многие свойства селена будут определяться их соотношением в образце в зависимости от условия их изготовления.

В работе [2] выявлены и поставлены условия образования и особенности той или иной структуры селеновых слоев, изготовленных конденсацией молекулярного пара в вакууме. Показано, что структура селеновых слоев, изготовленных определяется испарением В вакууме, температурой конденсирующегося молекулярного пара, структурой приповерхностного слоя и температурой подложки. При этом структура слоя может представлять собой переохлажденное состояние, первую, вторую аморфные формы или промежуточное аморфное состояние. В данной работе утверждается, что структура первой аморфной формы состоит из кольцеобразных молекул типа Se<sub>8</sub>, полимеризованных в скопления, размеры которых порядка нескольких сотен нанометров. Структура второй аморфной формы состоит из непрерывно полимеризованных цепных молекул типа структурных единиц решетки селена гексагональной модификации. Такое аморфное состояние представляет собой длинноцепочечный полимер однородной плотности с температурой начала размягчения около 299К. Такая структура по сравнению со структурой первой аморфной формы селена более устойчива. В процессе перехода от первой аморфной формы ко второй образуется промежуточное аморфное состояние, которое построено из структурных элементов первой и второй аморфных форм и обогащено атомарным селеном.

В данной работе изучались образцы, изготовленные при различных условиях, что дает возможность получения селена с разными структурами, чтобы исследовать его оптические свойства с помощью измерения коэффициента отражения R(E) и вычисления оптических параметров по соотношению Крамерса-Кронига. Эти параметры непосредственно связаны с его электронной структурой.

Электронная структура материала, как правило, зависит от его кристаллической структуры, химического состава и свойства атомов.

Как известно, кристаллический селен имеет цепочечную структуру, связь между атомами в цепочке имеет ковалентный характер, а между атомами цепей – Ван-дер-Ваальсовский. Он обладает сложной электронной структурой. Его электронная структура зависит также и от структурных изменений образцов.

В аморфных или стеклообразующих системах изучение их свойств с изменением структуры представляет определенный интерес, так как при этом появляется возможность изучения корреляции между структурой и свойствами материала (мольный объем, вязкость, температура стеклования, коэффициент термического расширения и др.).

Одним из основных параметров материала, как известно, является его энергетический уровень, определяющий многие физико-химические свойства. Знание дисперсии материала позволяет заранее предвидеть принципиальные возможности осуществления его определенных свойств и применение в полупроводниковой электронике.

Нами были измерены коэффициенты отражения *R(E)* ряда материалов: Se. аморфного И монокристаллического монокристаллических InSnTe<sub>2</sub>.  $TIIn_{0.9}Ce_{0.1}Se_2$ ,  $TIInSe_2Ce_{0.04}$ ,  $TIInSe_2$ ,  $Cu_3GdTe_3$ ,  $Cu_5GdTe_4$ ,  $CuGdTe_2$ , аморфных  $Se_{95}As_5$  (с примесью Sm), монокристаллических  $Bi_2Te_3$  (с примесями Ni, Cu, Zn, Tb, Cl), поликристаллических ( $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$ ) (с примесями Tb, Cl), YbBi\_2Te\_4, YbBi\_4Se\_7. Также были вычислены их оптические параметры: фаза  $\theta$  отраженного света, показатели поглощения  $\kappa$  и преломления n, реальная  $\varepsilon_1$  и мнимая  $\varepsilon_2$  части диэлектрической проницаемости, коэффициент поглощения α, функция характеристических объемных  $-Img\varepsilon^{-1}$  и поверхностных  $-Img(\varepsilon+1)^{-1}$ потерь электронов, электрооптические дифференциальные функции ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), оптическая проводимость  $\varepsilon_2 E$ , интегральная функция связанной плотности состояний  $\varepsilon_2 E^2$ , эффективная статическая диэлектрическая постоянная  $\varepsilon_0(E)$ , эффективное число валентных электронов  $n_{ef}(E)$ , участвующих в переходах до данной энергии E. Из них в данной статье приводятся результаты по оптическим спектрам аморфного селена, полученного при различных условиях.

Целью данной работы являлось измерение коэффициента отражения R(E) селена, приготовленного при различных условиях, и определение на его основе их оптических параметров.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения аморфного образца был взят селен  $B_5$ , который расплавлялся и выдерживался при температуре 280°С в течение трех часов, а затем ампула с селеном резко опускалась в холодную воду. Из этой аморфной массы селена были приготовлены образцы для измерений. Термическим напылением в вакууме и методом горячей стенки на подложках из покровного стекла были получены аморфные пленки толщиной  $2\div8mkm$ . Поликристаллические образцы селена получали медленным охлаждением расплавленного селена.

Коэффициенты отражения R(E) аморфного массивного, пленочного и поликристаллического селена были измерены методом двулучевой спектроскопии при комнатной температуре в интервале энергии излучения 1÷6эB, падающего нормально на поверхность.

Как отмечается в [3], оптические функции полупроводника в широкой области фундаментального поглощения наиболее эффективно изучаются методом почти нормального зеркального отражения. Другие чисто оптические методы имеют существенные принципиальные или методические ограничения и дают

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ СЕЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГОПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ (ЧАСТЬ I) сведения в ограниченных спектральных областях. Они лишь дополняют результаты нормального отражения при определении значений оптических переходов.

Взаимодействие света с веществом описывается показателем преломления n и показателем поглощения k, которые характеризуют фазу и затухание плоской волны в веществе. Эти величины могут быть определены из измерений коэффициента отражения R(E), которые определяются по фазе отраженного света из формулы Крамерса-Кронига

$$\theta(\hat{A}_0) = \frac{\hat{A}_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\hat{A})}{\hat{A}_0^2 - \hat{A}^2} dE \,. \tag{1}$$

Показатели *n* и *k* определяются после вычисления  $\theta(E)$  по формулам:

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R\cos\theta}} , \qquad k = \frac{-2\sqrt{R\sin\theta}}{1+R-2\sqrt{R\sin\theta}}.$$
 (2)

Остальные оптические параметры вычисляются по значениям *n* и *k* по соответствующим формулам.

Для вычисления оптических параметров на основе экспериментальных данных по R(E) нами составлена компьютерная программа, которая применена в работах [4-14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе было измерено отражение R(E) и на его основе определены оптические функции. Определены такие параметры как: фаза  $\theta$  отраженного света, показатели поглощения  $\kappa$  и преломления n, реальная  $\varepsilon_1$  и мнимая  $\varepsilon_2$  части диэлектрической проницаемости, коэффициент поглощения  $\alpha$ , функция характеристических объемных  $-Img\varepsilon^{-1}$  и поверхностных  $-Img(\varepsilon+1)^{-1}$  потерь электронов, электрооптические дифференциальные функции ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), оптическая проводимость  $\varepsilon_2 E$ , интегральная функция связанной плотности состояний  $\varepsilon_2 E^2$ , эффективная статическая диэлектрическая постоянная  $\varepsilon_0(E)$ , эффективное число валентных электронов  $n_{ef}(E)$ , участвующих в переходах до данной энергии E.

На Рис.1-Рис.9 представлены: функция R(E), фаза  $\theta$  отраженного света, показатели поглощения  $\kappa$  и преломления n, реальная  $\varepsilon_1$  и мнимая  $\varepsilon_2$  части диэлектрической проницаемости, коэффициент поглощения  $\alpha$ , функция характеристических объемных  $-Img\varepsilon^{-1}$  и поверхностных  $-Img(\varepsilon+1)^{-1}$  потерь электронов, а в Таблице приведены значения межзонных оптических переходов, определенных на основе  $\varepsilon_2(E)$  в области энергии фотона 1÷6эB.

## Таблица

Образцы	Оптические переходы, определенные по максимумам $\varepsilon_2(E)$ в интервале энергии 1÷6э <i>В</i>									
Аморфный массивный	1,24	1,3	1,55	1,88	1,99	2,21	2,29	2,26	3,64	4,77
Пленочный	1,13	1,46	1,55	2,21	2,29	2,38	2,53	2,69	3,44	5,19
Поликристаллический	1,24	1,55	1,65	1,88	2,48	2,69	4	4,13	-	-

Как отмечается в [15], в области энергий межзонных переходов  $E>E_g$  ( $E_g$ минимальная энергия межзонных переходов, называемая шириной запрещенной зоны) изучение поглощательных переходов на материалах невозможно из-за большой величины поглощения. Единственным эффективным методом при этом остается отражение. Аналитические сингулярности мнимой части комплексной диэлектрической постоянной  $\varepsilon_2(E)$  и функции, связанные плотностями состояний dN/dE, при этом почти совпадают. Основной вклад в аналитическую сингулярность функции dN/dE при этом вносит градиент межзонных расстояний
#### Н.З.ДЖАЛИЛОВ

$$\frac{dN_{ij}}{dE} \sim \int \frac{dS_k}{\left|\nabla_k E_{ij}\right|} , \qquad (3)$$

где  $E_{ij}(k) = E_j(k) - E_i(k)$  - расстояние между зоной проводимости и валентной зоной. Теоретически из структуры зон могут быть рассчитаны значения dN/dE вблизи критических точек в k - пространстве, определяемых выражением  $|\nabla_k E_{ij}| = 0$ , а также положение критических точек и тип переходов.

Анализ функции  $\varepsilon_2(E)$ , dN/dE и коэффициента отражения R(E) показывает, что расположение в спектре энергии и характер пиков одинаковы или весьма близки для этих параметров. Поэтому, при помощи непосредственного сопоставления экспериментальных данных отражения кристаллов в области  $E > E_g$ с теоретическими расчетами функции dN/dE можно определить величины соответствующих межзонных промежутков и природы зон.

Известно, что одним из важных параметров полупроводника является наименьшая энергия  $E_g$  между занятыми и свободными состояниями. Для некристаллических материалов характерна высокая прозрачность в широкой области энергии  $E < E_g$ . Известно несколько способов ее определения и оценок по уровню коэффициента поглощения  $\alpha(E)$  длинноволнового края. Точное значение  $E_g$  для некристаллических полупроводников дискуссионное, и обычно обсуждение характера спектра  $\alpha(E)$  в моделях Урбаха или Тауца производится без оценок  $E_g$  [16]. Из модели Тауца  $E_g$  определяется по значению коэффициента поглощения  $\alpha(E)=10^3 c M^{-1}$ .

Как отмечается в [16], одинаково пригодным понятием для кристаллических и некристаллических веществ является плотность состояний N(E). По имеющимся результатам экспериментальных данных ход плотности состояний в некристаллическом теле не сильно отличается от соответствующего хода плотности состояний в кристалле. Тонкая структура в первом случае может быть смазана, и в запрещенной зоне могут появиться локальные состояния, а зонная структура, в общем, сохраняется, так как она при этом определяется ближним порядком атомов в материалах.

Гексагональный кристаллический селен состоит из винтообразных цепей, сложенных параллельно друг другу. Химическая связь внутри цепей имеет ковалентный характер и очень сильна, а связь между цепями является слабой связью типа Ван-дер-Ваальса. В жидкой фазе можно считать, что цепи ориентированы случайным образом. При быстром охлаждении расплава, прежде чем цепи успевают переориентироваться, вязкость становится очень высокой, и возникает стеклообразное состояние.

Разрушение идеальной структуры некристаллического твердого тела происходит в системах, включающих атомы с неподеленными электронными парами. Часто при разрыве связи электронная пара остается на одном из фрагментов, т.е. происходит гетеролитический разрыв связи. При этом возникают один положительно и один отрицательно заряженные дефектные центры в областях ближнего порядка. Необходимая для разрыва связи энергия, отчасти, компенсируется за счет существования неподеленной электронной пары у атомов, находящихся в ближайшем окружении, и число химических связей в целом не меняется. Таким образом, в гомогенных стеклах стехиометрического состава, наряду с колебаниями плотности и имеющимся топологическим разупорядочением различного вида, существует еще и структурное разупорядочение. Последнее проявляется в виде положительно и отрицательно заряженных дефектных центров, как и в случае точечных дефектов в кристаллах. В результате доминируют дефекты

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ СЕЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГОПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ (ЧАСТЬ I)

реакции, образования которых характеризуются наименьшим изменением свободной энергии.

Как отмечается в [17], нельзя провести принципиальной границы между монокристаллическим, поликристаллическим и аморфным состояниями веществ. Наличие зонной структуры – запрещенной зоны и зоны проводимости – может быть выведено из факта существования ближнего порядка атомов, и для такого вывода нет необходимости требовать периодического расположения атомов. Эти вопросы для аморфного и кристаллического селена были изучены в [18-26], определены и сопоставлены их электронные структуры. Как правило, при аморфизации селена резкость его тонкой структуры уменьшается.

Расположение и форма зон полупроводников, в общем, определяются химическим составом кристалла, его симметрией и свойствами образующих кристалл атомов [27]. Во всех расчетах зон в качестве исходных используются атомоподобные волновые функции, и при этом наряду со свойствами симметрии кристалла учитывается характер химических связей между образующими его атомами.

Оптические переходы в полупроводниках непосредственно связаны с их зонной структурой [28]. По зонной структуре вычисляют квантовое выражение мнимой диэлектрической постоянной  $\varepsilon_2(\omega)$  по формуле

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{4\pi^{2}e^{2}}{m^{2}\omega^{2}} \sum_{\nu,c} \int_{c,\dot{a}} \frac{2dk}{(2\pi)^{3}} \left| eM_{c\nu}(k) \right|^{2} \delta(E_{c}(k) - E_{\nu}(k) - \hbar\omega).$$
(4)

Это - основное выражение, которое устанавливает связь между структурой зон и оптическими константами. Обычно пользуются этим выражением, нежели выражениями для других оптических констант, поскольку в него не входит показатель преломления. Квантовое выражение для  $\varepsilon_{l}(\omega)$  можно найти с помощью дисперсионного соотношения Крамерса-Кронига. По  $\varepsilon_{2}(\omega)$  и  $\varepsilon_{l}(\omega)$  в принципе можно рассчитать все оптические константы, если известна структура зон [29].



Функции оптических параметров, представленные на Рис.1-Рис.9, связаны между собой, но каждая из них представляет собой определенный интерес. Функция  $\varepsilon_2(\omega)$ , по которой определены оптические переходы исследованных образцов, непосредственно связана с их электронной структурой. Эти переходы в них приведены в Таблице. Их можно подразделить на две группы: внутризонные и

#### Н.З.ДЖАЛИЛОВ

межзонные переходы, т.е. переходы, имеющие меньшие значения ширины запрещенной зоны (1,88; 2,21; 1,88эВ для аморфного массивного, пленочного и поликристаллического селена, соответственно), что видно из Таблицы.





3

E.eV

0

Спектры реальной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_l(E)$ : аморфного массивного, пленочного и поликристаллического селена.



E,eV

6

5

В настоящее время установлено, что с изменением химического состава, а также введением примесей можно направленно изменять оптические, фотоэлектрические и электрические свойства халькогенидных и халькогенных стеклообразных полупроводников. При этом за счет изменения координационного числа в области ближнего порядка, происходит изменение концентрации заряженных дефектных центров  $D^+$  и  $D^-(U^1$  - центры) этих материалов. Эти дефекты образуются из исходных нейтральных дефектов D° по реакции 21

0

2

$$D^{o} \to D^{+} + D^{-}, \tag{5}$$

которые могут быть собственными или примесными и смешанными дефектами, что дают возможность управлять их физическими свойствами.



Из Рис.1-Рис.9 и Таблицы видно, что спектры оптических параметров аморфного, (массивного, пленочного) и поликристаллического (массивного) селена проявляют различия, что связано с их структурными различиями. Это относится и к оптическим переходам в этих материалах, что видно из Таблицы.







Рис.8.

Спектры объемных потерь электронов –*Imgɛ*<sup>-</sup> <sup>*l*</sup>(*E*): аморфного массивного, пленочного и поликристаллического селена.

**Рис.9.** Спектры поверхностных потерь электронов –  $Img(\varepsilon+1)^{-1}(E)$ : аморфного массивного, пленочного и поликристаллического селена.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе в интервале энергии луча 1-6эВ, падающего нормально на поверхность, был измерен коэффициент отражения селена, изготовленный при различных условиях и имеющий разные структуры. На его основе с помощью соотношений Крамерса – Кронига были вычислены оптические параметры исследуемых образцов. Установлено, что эти параметры разные для разных образцов селена, изготовленных при различных условиях. Это проявляет себя и в значениях оптических переходов в этих материалах. Полученные результаты объясняются изменением в них ближнего порядка в зависимости от условий изготовления образцов.

- 1. Г.Б.Абдуллаев, Д.Ш.Абдинов, Физика селена, Изд. ЭЛМ, Баку, (1975) 403.
- 2. И.Д.Набитович, НАЗВАНИЕДис. докт. физ.- мат. наук., Львов, (1970) 328.
- 3. В.В.Соболев, В.В.Немошкаленко, Электронная структура полупроводников, Киев, наук. Думка, (1988).
- 4. Н.З.Джалилов, С.И.Мехтиева, Н.М.Абдуллаев, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXVII №5 (2007) 114.

- 5. Н.З.Джалилов, С.И.Мехтиева, Н.М.Абдуллаев, *Fizika*, XIII №4 (2007) 89.
- 6. Н.З.Джалилов, Г.М.Дамиров, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXIX №5 (2009) 125.
- 7. Н.З.Джалилов, С.И.Мехтиева, Н.М.Абдуллаев, М.И.Велиев, *II Украинская* науч. кон. по полупровод, (2004) 140.
- 8. Н.З.Джалилов, С.И.Мехтиева, Н.М.Абдуллаев, М.И.Велиев, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXIV №5(I) (2004).
- 9. С.И.Мехтиева, Н.З.Джалилов, Н.М.Абдуллаев, Н.Р.Мамедов, Доклады НАН Азерб., LXIII №4 (2007) 48.
- 10. Н.З.Джалилов, Н.М.Абдуллаев, Н.Р.Мамедов, Аморфные и Микрокристаллические Полупроводники, Сб. трудов VI Межд. конф., Санкт-Петербург, (2008) 238.
- 11. Н.З.Джалилов, Н.М.Абдуллаев, Н.Р.Мамедов, Г.М.Аскеров, *Fizika*, XIV №3 (2008) 144.
- 12. Н.З.Джалилов, Г.М.Дамиров, *Труды X Межд. конф. «Опто*наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, (2008) 45.
- 13. Н.З.Джалилов, Г.М.Дамиров, *ФТП*, **45** (2011) 500.
- 14. Н.З.Джалилов, Г.М.Дамиров, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXVIII №5 (2008) 134.
- 15. J.C. Phillips, Phys. Rev., 125 (1962) 1931; 133 (1964) A452.
- 16. Н.Мотт, Э.Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Москва «Мир» (1982).
- 17. А.Роуз, Основы теории фотопроводимости, Изд., Мир, Москва, (1966).
- 18. N.J.Shevchik, M.Cardona and J.Tejeda, *Physical Review B*, 8 (1973) 2833.
- 19. J.D.Joannopoulos, M.Schlüter and L.Cohen Marvin, *Physical Review B*, **11** (1975) 2186.
- 20. A.Vaidyanathan, S.S.Mitra and Y.F.Tsay, Physical Review B, 21 №6 (1980) 2475-2481.
- 21. R.H.Williams and J.I.Polanco, J. Phys C: Solid State Phys., 7 (1974) 2745.
- 22. L.D.Laude and Fitton, B.Kramer and K.Maschke, *Physical Review Letters*, **27** (1971) 1053.
- 23. B.Kramer, Phys. Stat. sol., 41 (1960) 725.
- 24. J.L.Hartke and Paul J.Regensburger, *Physical Review*, **139** (1965) A970.
- 25. G. Weiser and J. Stuke, Phys. Stat. sol., 35 (1969) 747.
- 26. И.М.Цидильковский, Зонная структура полупроводников, М:.Наука, (1978) 328.
- 27. Ф.Бассани, Дж.Пастори Парравичини, Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах, М:. Наука, (1982) 391.
- 28. Э.М.Годжаев, Г.С.Оруджев, Д.М.Кафарова, ФТТ, **46** (2004) 811.

# MÜXTƏLİF ŞƏRAİTLƏRDƏ ALINMIŞ SELENİN OPTİK SPEKTİRLƏRİ

# N.Z.CƏLİLOV

İşdə amorf (massiv), nazik təbəqə və polikristalik şəkilində olan selenin səthinə normal düşən 1÷6eV enerji intervalında olan işığın əksetmə əmsalı R(E) ölçülmüşdür. Kramers-Kroniq metodu ilə onun optik parametrləri, dielektrik funksiyaları təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, selen nümunələrin müxtəlif şəraitlərdə hazırlanması atomların konfiqurasiyasında yaxın nizamın dəyişməsinə səbəb olur. Bu da öz növbəsində elektron quruluşunu dəyişir, nəticə etibarilə bu materialların optik parametrləri dəyişir.

#### **OPTICAL SPECTRA OF THE SELENIUM RECEIVED UNDER VARIOUS CONDITIONS**

#### N.Z.JALILOV

Factors of reflection R have been measured in work (E) amorphous (massive and film) and polycrystalline (massive) selenium in the range of energy of a beam  $1\div6eV$ , falling normally on a surface. The spectral dependences of their optical constant and dielectric functions have been calculated by the method of Kramersa-Kroniga. It has been shown that different conditions of manufacturing of samples of selenium lead to change of a near order in a configuration of atoms. The electronic structure and optical parameters of these materials have changed too.

Редактор:

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

# С.А.ГУСЕЙНОВА, О.М.МАХМУДОВ, К.М.АХМЕДЛИ, И.А.МАМЕДЪЯРОВА

## Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана AZ 1143, г.Баку, ул.Ф.Агаева, 9

На основании экспериментальных исследований фотолиза газовых продуктов переработки нефти, предложена кинетическая схема протекающих реакций. С помощью численного моделирования рассчитана кинетика протекания процессов разложения сероводорода и других компонентов исходной газофазной смеси, а также образования промежуточных и стабильных продуктов. Проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных зависимостей скоростей образования элементарной серы.

## ВВЕДЕНИЕ

Наличие примесей сероводорода в составе природного газа, продуктах нефтеперерабатывающих и углехимических процессов и других производств создает определенную проблему при их дальнейшем использовании в качестве химического сырья и энергоисточника. Так как сероводородсодержащие газы обладают высокой коррозионной способностью, а при сжигании таких продуктов в атмосферу выбрасываются диоксид серы и другие серосодержащие соединения, это создает неблагоприятную экологическую обстановку. Поэтому эти газовые смеси перед использованием подвергаются очистке от сероводорода. Существующие классические методы [1,2] очистки газовых смесей от сероводорода являются многостадийными и энергоемкими, причем глубокая очистка (<0.1%) часто не удается. Ранее в работах Института Радиационных Проблем был предложен фотолитический метод очистки природного газа от сероводорода [3,4] и показана перспективность данного способа, имеющего высокую селективность и простоту реализации.

В данной работе приводятся результаты математического моделирования кинетики фотолитических процессов превращений сероводорода в модельных газовых смесях.

# ВЫБОР ОБЪЕКТА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Во избежание осложнения кинетического описания фотолитических процессов математическое моделирование выполнено на примере модельных смесей, содержащих сероводород (Таблица 1).

Выбор такой модельной смеси обоснован тем, что такое содержание газов максимально приближено к газовым продуктам каталитического крекинга нефтеперерабатывающей промышленности [5].

Численное моделирование кинетики процессов проводилось при помощи программы детерминистического моделирования кинетики гомогенных химических и биохимических систем GEPASI (ver.3.30) для операционной системы MS Windows. Описание этой программы приведено в [6,7]. Интерфейс программы GEPASI существенно упрощает задачу построения модели, помогая пользователю программным образом перевести описание химической системы с языка химических реакций на язык математики (матриц и дифференциальных уравнений).

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

# Таблица 1.

Исходное содержание газовой смеси, подвергнутой фотолитической очистке.

Компонент	Объемные проценты	Молекулярная масса	Доля потери энергии
смеси	(об., %)	компонента (М, г/моль)	при столкновении (α)
$H_2S$	1,4	34	0,111
H <sub>2</sub>	46,6	2	0,889
CH <sub>4</sub>	21,1	16	0,221
$C_2H_6$	17,2	30	0,125
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7,8	40	0,095
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,2	58	0,067
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,6	72	0,054
O <sub>2</sub>	0,3	32	0,118
N <sub>2</sub>	0,5	28	0,133
CO <sub>2</sub>	0,1	44	0,087
СО	0,1	28	0,133
H <sub>2</sub> O (пары)	0,1	18	0,199

Программа предлагает на выбор 2 метода численного интегрирования: метод Адамса, относящийся к классу прямых или явных методов, и метод обратного дифференцирования Гира (Gear), относящийся к классу неявных методов. Выбор того или другого метода основывается на соображениях степени жесткости интегрируемой системы дифференциальных уравнений. Мы в настоящей работе использовали преимущественно метод Гира, так как он позволяет интегрировать как жесткие, так и нежесткие системы.

Использованные единицы измерений:

- Время секунда.
- Объем  $cm^3$
- Концентрация число молекул/см<sup>3</sup>
   При моделировании использовались следующие параметры:
- Фактор численного дифференцирования (Derivation factor)- +/- 0.1%
- Стационарное разрешение (S.-S. resolution)  $10^{-9}$
- Ньютоновские итерации (Newton iterations) 50
- Порядок метода Гира (BDF order) 5
- Порядок метода Адамса (Adams order) 12
- Абсолютная точность (Absolute tolerance)  $1000 \text{ молекул/см}^3$
- Относительная точность (Relative tolerance)  $10^{-8}$

В программу GEPASI дополнительно введены формулы для расчета констант скоростей при различных температурах по уравнению Аррениуса  $k=A^*\exp(-E/RT)$ .

В расчетах использованы следующие константы:

- Универсальная газовая постоянная R=1,987*cal/(K\*mole)*
- Нормальное атмосферное давление 101 325Па
- Интенсивность потока ультрафиолетового излучения *I*=квант/сек

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При построении кинетической схемы протекающих процессов при фотолизе сложных сероводородсодержащих газовых смесей были учтены следующие обстоятельства:

1) Сероводород интенсивно поглощает ультрафиолетовый свет в интервале длин волн  $\Delta\lambda$ =180÷250нм, при которых другие компоненты смеси имеют очень слабые полосы поглощения.

2) Источник излучения, ртутная лампа марки ВУВ (0,1÷100Па), имеет спектр излучения с максимумом при  $\lambda$ =253нм. Ранее нами было показано, что при использованном значении парциального давления эта полоса полностью поглощается сероводородом [8].

3) При поглощении сероводородом излучения ртутной лампы образуются «горячие атомы» водорода избыточной кинетической энергии

 $\epsilon(\text{H}^*)=((\text{hc}/\lambda)-\text{D}(\text{H-HS}))=5-3,9=1,13\text{B},$ 

здесь hc/λ- энергия поглощенного сероводородом кванта света, D(H-HS)-энергия диссоциации сероводорода на атомы водорода и HS-радикалы.

4) Образующиеся «горячие атомы» водорода при фотолизе сероводорода при столкновениях с окружающими атомами быстро теряют кинетическую энергию и термолизуются. Доля потери энергии рассчитана по формуле

 $\alpha = (\Delta E/\epsilon_0) = (4m_1 * m_2)/(m_1 + m_2)^2$ ,

где  $\epsilon_0$  - начальная энергия «горячего атома»,  $\Delta E$  - изменение энергии атома при одном столкновении,  $m_1$ - масса «горячего атома»,  $m_2$  - масса газового компонента.

Рассчитанная по данной формуле доля потери энергии приведена в Таблице1. Как видно из таблицы, в применяемых нами условиях все «горячие атомы» водорода быстро теряют энергию и термолизуются до вступления в химическую реакцию. Поэтому при выборе констант скоростей химических реакций для атомов водорода были учтены эти обстоятельства.

С учетом вышеуказанных обстоятельств мы предложили следующую кинетическую схему фотолитических реакций в сероводородсодержащих газовых смесях (Таблица 2)

# Таблица 2.

Кинетическая схема фотолитических процессов в сероводородсодержащих газовых смесях.

Номер п/п	Реакция	Константа скорости, см <sup>3</sup> /с
		или $cm^6/(молекул^2 \cdot c)$
	Т =300 К	
1	H <sub>2</sub> S=H+SH	$3 \cdot e^{-3}$
2	H <sub>2</sub> S+OH=HS+H <sub>2</sub> O	$0.36 \cdot e^{-11}$
3	H <sub>2</sub> S+HO <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O+HSO	$5 \cdot e^{-12}$
4	H <sub>2</sub> S+O=HS+OH	$2.32 \cdot e^{-14}$
5	HS+O <sub>2</sub> =OH+SO	$1.5 \cdot e^{-17}$
6	HS+HO <sub>2</sub> =OH+HSO	$4 \cdot e^{-11}$
7	HS+O <sub>3</sub> =HSO+O <sub>2</sub>	$1.3 \cdot e^{-14}$
8	HSO+O <sub>2</sub> =SO <sub>2</sub> +OH	$2.0 \cdot e^{-17}$
9	H <sub>2</sub> S+H=HS+H <sub>2</sub>	$7.37 \cdot e^{-13}$
10	2HS=H <sub>2</sub> S+S	$1.2 \cdot e^{-11}$
11	$H_2S+S=H_2+S_2$	$2.25 \cdot e^{-15}$
12	H+HS=H <sub>2</sub> +S	$2.5 \cdot e^{-11}$
13	HS+S=H+S <sub>2</sub>	$4.5 \cdot e^{-10}$
14	$2HS=H_2+S_2$	$2.16 \cdot e^{-10}$
15	$2S+M=S_2+M$	$0.22 \cdot e^{-32}$
16	$2S_2+M=S_4+M$	$2.5 \cdot e^{-31}$
17	S+O <sub>2</sub> =O+SO	$2.24 \cdot e^{-12}$
18	HS+O=H+SO	$7.5 \cdot e^{-13}$
19	$O+S_2=S+SO$	$6.7 \cdot e^{-12}$
20	$SO+O_2=O+SO_2$	$8.88 \cdot e^{-17}$
21	O+SO+M=SO <sub>2</sub> +M	$1.9 \cdot e^{-31}$
22	$2SO=S+SO_2$	$0.16 \cdot e^{-13}$
23	$SO+S_2=S+S_2O$	$3.78 \cdot e^{-29}$
24	$S_2 + O_2 = O + S_2 O$	$4.6 \cdot e^{-32}$
25	$S+SO_2=O+S_2O$	$1.02 \cdot e^{-43}$

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ			
26	$2S_4+M=S_8+M$	$2.5 \cdot e^{-31}$	
27	OH+SO=H+SO <sub>2</sub>	$1 \cdot e^{-10}$	
28	SO+M+O <sub>2</sub> =SO <sub>3</sub> +M	$1 \cdot e^{-35}$	
29	2OH=O+H <sub>2</sub> O	$1.9 \cdot e^{-12}$	
30	$HO_2+OH=H_2O+O_2$	$2.13 \cdot e^{-11}$	
31	O <sub>3</sub> +OH=HO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	$0.07 \cdot e^{-12}$	
32	2OH+M=H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +M	$4.79 \cdot e^{-31}$	
33	$OH+H_2O_2=HO_2+H_2O$	$1.69 \cdot e^{-12}$	
34	SO <sub>2</sub> +OH+M=HSO <sub>3</sub> +M	$3 \cdot e^{-30}$	
35	$OH+HSO_3=H_2SO_4$	$8.3 \cdot e^{-12}$	
36	$\frac{OH + HSO_2 = H_2O + SO_2}{OH + HSO_2 = H_2O + SO_2}$	$8.3 \cdot e^{-12}$	
37	$HSO_2+O_2=HSO_5$	$6.6 \cdot e^{-13}$	
38	$\frac{11003}{1000} = 11003$	$0.43 \cdot e^{-12}$	
39	$\frac{HO_2 + HSO_2 = HO_2 + SO_3}{HO_2 + HSO_2 = HO_2 + SO_3}$	8 3 · e <sup>-12</sup>	
40	2HSO <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u> </u>	
40	$HSO_{2}+HSO_{2}=2HSO_{2}$	8 3 · e <sup>-14</sup>	
41	SO + HSO - SO + HSO	$1.6 \cdot e^{-12}$	
42	$30_2 + 1130_5 - 30_3 + 1130_4$	$6.0 \cdot e^{-13}$	
43	$\frac{0+30_3-30_2+0_2}{10-10}$	$0.9^{-13}$	
44	$\frac{n_2 \cup \pm 5 \cup 3 - \ln_2 5 \cup 4}{5 \cup 2 \cup 2 \cup 2 \cup 2 \cup 2 \cup 2 \cup 2 \cup 2 \cup 2 \cup $	9.c 1.5 c <sup>-15</sup>	
45	$SO_2 + HO_2 = OH + SO_3$	$1.5 \cdot e^{-32}$	
46	$O+SO_2+M=SO_3+M$	$0.144 \cdot e^{-2}$	
47	$SO_2+O_3=SO_3+O_2$	$2.31 \cdot e^{-2}$	
48	$O_3 + SO = SO_2 + O_2$	0.79·e <sup>-13</sup>	
49	$S+O_3=SO+O_2$	1.2·e <sup>-11</sup>	
50	$O+O_2+M=O_3+M$	6.2·e <sup>-34</sup>	
51	O+HO <sub>2</sub> =OH+O <sub>2</sub>	$1.54 \cdot e^{-11}$	
52	O+O <sub>3</sub> =2O <sub>2</sub>	8.3·e <sup>-15</sup>	
53	O+OH=H+O <sub>2</sub>	$0.69 \cdot e^{-11}$	
54	$2O+M=M+O_2$	1.6·e <sup>-33</sup>	
55	$O_3 + HO_2 = OH + 2O_2$	$0.21 \cdot e^{-14}$	
56	$H+O_2+M=HO_2+M$	$5.7 \cdot e^{-32}$	
57	$H_2+OH=H+H_2O$	$0.7 \cdot e^{-14}$	
58	$H+O_3=OH+O_2$	$0.28 \cdot e^{-10}$	
59	$HO+HO_2=H_2+O_2$	$1.4 \cdot e^{-11}$	
60	H+HO <sub>2</sub> =2OH	$3.2 \cdot e^{-11}$	
61	$H+HO_2=O+H_2O$	$9.4 \cdot e^{-13}$	
62	$2H+M=H_2+M$	$4.8 \cdot e^{-33}$	
63	H+OH+M=H <sub>2</sub> O+M	$4.3 \cdot e^{-31}$	
64	O+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =HO <sub>2</sub> +OH	$0.177 \cdot e^{-14}$	
65	$2HO_2=H_2O_2+O_2$	$0.31 \cdot e^{-13}$	
66	$HO_2+HSO_4=O_2+H_2SO_4$	$4.6 \cdot e^{-11}$	
67	HSO <sub>5</sub> +HSO <sub>4</sub> =SO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1 \cdot e^{-11}$	
68	O <sub>3</sub> +HSO=HSO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	$3.2 \cdot e^{-12}$	
69	$HSO_2+O_2=SO_2+HO_2$	$3 \cdot e^{-13}$	
70	$\frac{HS+HSO=H_2S+SO}{HS+HSO=H_2S+SO}$	$1.7 \cdot e^{-12}$	
71	$OH+CH_4=H_2O+CH_2$	$1.05 \cdot e^{-14}$	
72	$OH+C_2H_2=H_2O+C_2H_2$	$0.29 \cdot e^{-12}$	
73	$OH+C_2H_6 = H_2O+C_2H_3$	$1.35 \cdot e^{-12}$	
73	$H+CH_{2}=H_{2}+CH_{2}$	5.8-e <sup>-18</sup>	
75	$H+C_{14}H_{2}+C_{13}$	2 02:e <sup>-17</sup>	
76	$\begin{array}{c} 11 + C_{2} 11_{6} - 11_{2} + C_{2} 11_{5} \\ H + C_{6} H_{6} = H_{6} + C_{6} H_{6} \\ \end{array}$	2.02.0 $2.58.e^{-16}$	
70	$\begin{array}{c} 11 + \bigcirc 3118 = 112 + \bigcirc 3117 \\ H \pm n \bigcirc H = - H \pm \bigcirc H \end{array}$	2.30 C 7 80.e <sup>-16</sup>	
//	$\frac{\Pi + \Pi - C_4 \Pi_{10} = \Pi_2 + C_4 \Pi_9}{\Pi + \Pi - C_4 \Pi_1 = \Pi_2 + C_4 \Pi_9}$	/.89°C	
/8	$H+n-C_5H_{12}=H_2+C_5H_{11}$	<u>0.63·e<sup>-5</sup></u>	
/9	$O+CH_4=OH+CH_3$	2.e.	
80	$O+C_2H_6=OH+C_2H_5$		
81	$O+C_3H_8=OH+C_3H_7$	0.22·e <sup>-13</sup>	
82	$O+n-C_4H_{10}=OH+C_4H_9$	$0.65 \cdot e^{-14}$	

С.А.ГУСЕЙНОВА, О.М.МАХМУДОВ, К.М.АХМЕДЛИ, И.А.МАМЕДЪЯРОВА			
ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ			
83	$OH+H_2=H_2O+H$	$1.6 \cdot e^{-14}$	
84	HO <sub>2</sub> +CO=CO <sub>2</sub> +OH	$2.2 \cdot e^{-14}$	
85	O+H <sub>2</sub> =H+OH	$0.47 \cdot e^{-16}$	
86	$CH_3+CH_3=C_2H_6$	$6 \cdot e^{-11}$	
87	$C_2H_5+C_2H_5=C_4H_{10}$	$6 \cdot e^{-11}$	
88	$C_{3}H_{7}+C_{3}H_{7}=C_{6}H_{14}$	$6 \cdot e^{-11}$	
89	$C_4H_9+C_4H_9=C_8H_{18}$	$6 \cdot e^{-11}$	
90	$C_5H_{11}+C_5H_{11}=C_{10}H_{22}$	$6 \cdot e^{-11}$	
91	$CH_3+H_2S=CH_4+SH$	$1 \cdot e^{-13}$	

Согласно данной схеме выполнены расчеты кинетики разложения  $H_2S$ ,  $CH_{4,}$   $C_2H_6$ ,  $C_3H_{8,}C_4H_{10,}C_5H_{12}$  и образования стабильных продуктов  $SO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2S_2O_6$ ,  $O_3$ ,  $SO_3$ ,  $S_8$ ,  $CO_2$ , CO и промежуточных продуктов H, HS, SO,  $HO_{2,}$  OH, углеводородных радикалов и т.п.

В качестве примера на Рис.1 приведена кинетика разложения сероводорода при трех температурах и образования SO<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>.



Рис.1.

Кинетика разложения сероводорода (1) и образования SO<sub>2</sub> (2), S<sub>8</sub> (3- $\Delta$ ) при фотолизе сероводородсодержащей газовой смеси.

В случае образования элементарной серы экспериментальные (точки) были сравнены с расчетными данными и получено удовлетворительное согласие.

# выводы

- Разработана кинетическая модель протекающих процессов при фотолитических разложениях сероводородсодержащих газофазных смесей.
- Выполнены математические расчеты кинетики разложения исходных компонентов, а также образования стабильных и промежуточных продуктов
- Проведены сравнения расчетных и экспериментальных результатов в случае образования элементарной серы и получено удовлетварительное согласие между этими данными, что свидетельствует о надежности предложенной модели

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

- 1. В.В.Василевский, Е.И.Гуцевич, Б.В.Потапкин, В.Д.Русанов, А.А. Фридман, *Химия Высоких Энергия*, **25** (1991) 283.
- 2. М.А.Курбанов и.др., Химия Высоких Энергия, 20 (1986) 554.
- 3. М.А.Курбанов, Х.Ф.Мамедов, З.И.Искендерова, И.И.Мустафаев, Способ очистки метана от сероводорода, Авторское свидетельство СССР, N1632475 (1990).
- 4. И.И.Мустафаев, О.М.Махмудов, Азербайджанский химический журнал, №1 (1988) 81.
- 5. Г.П.Босняцкий, Природный газ и сероводород, (Справ. пособие). М.:Газоил пресс, (1998).
- 6. P.Mendes, Comput. Applic. Biosci., 9 (1993) 563.
- 7. S.A P.Mendes, Trends Biochem. Sci., 22 (1997) 361.
- 8. Hüseynova, İ.İ Mustafayev, H.M Mahmudov, *Beynəlxalq konfrans.RPİ-nin 40 illik yubleyinə həsr olunmuş. Nüvə Enerjisinin Dinc Məqsədlərlə İstifadəsi Prespeltivləri, 2-4 noyabr, Bakı, Azərbaycan,* (2009) 32-33.

### QAZ QARIŞIĞINDAN HİDROGEN-SULFİDİN FOTOLYTİK PARÇALANMA KİNETİKASININ RİYAZİ MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

# S.A.HÜSEYNOVA, H.M.MAHMUDOV, K.M.ƏHMƏDLİ, İ.A.MƏMMƏDYAROVA

Baş verən reaksiyaların təklif olunan kinetik sxemi, qaz mıəhsullarının təcrübü fotoliz tədqiqatları, neft emalı müəssisələrində yaranan məhsullar əsasında yaradılmışdır. Qaz fazasında hidrogensulfid və ilkin komponentlərin parçalanma prosesi, həmçinin hazır və aralıq məhsulların yaranmasının kinetic asılılığı riyazi model təbiq olunmaqla hesablanmışdır. Təcrübü və hesablama metodu ilə kükürd elementinin yaranma surətinin müqayisəli analizi verilmişdir.

#### MATHEMATICAL MODELING OF THE KINETICS OF THE PHOTOLYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN SULFIDE PHOTOLYTIC IN GAS MIXTURES

### S.A.HUSEYNOVA, H.M.MAHMUDOV, K.M.AHMADLI, I.A.MAMMADYAROVA

Basing on the experimental studies of the photolysis of gas products during oil refining the kinetic scheme of the progressing reactions has been proposed. With the help of the enumerated simulations the kinetic scheme of the decomposition of hydrogen sulfide and other components of the initial gas-phase mixture as well as the formation of intermediate and stable products has been designed. A comparative analysis of the experimental and calculated dependences of the formation rate of elemental sulfur has been carried out.

Редактор: А.Гарибов

# СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ GaSe

# А.Г.КЯЗЫМ-ЗАДЕ<sup>1</sup>, А.М.АЛИЕВА<sup>2</sup>, А.А.САЛМАНОВА<sup>3</sup>, В.М.САЛМАНОВ<sup>1</sup>

Бакинский Государственный Университет<sup>1</sup> AZ 1148, г.Баку, ул. З.Халилова, 23 Институт Физики НАН Азербайджана<sup>2</sup> Az 1143, Г.Баку, пр. Г.Джавида, 33 Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия<sup>3</sup> AZ 1010, г. Баку, пр. Азадлыг, 20

Рентгеноструктурным анализом показано, что наночастицы GaSe формируются в виде ємодификации GaSe с размерами ~2÷5нм.Оптические и люминесцентные измерения указывают на голубой сдвиг края полосы поглощения ~2.0эВ по сравнению с массивными кристаллами. Показано, что наночастицы GaSe обладают высокой фоточувствительностью в спектральной области 0,34÷1,40эВ при комнатной температуре.

Исследования размерных квантовых явлений в малоизученных и, в тоже время, перспективных слоистых полупроводниках A<sup>3</sup>B<sup>6</sup> открывают большие перспективы для конструирования на их основе новых элементов с широким спектром функциональных возможностей. Ионно-ковалентная связь между атомами в слоях и слабое ван-дер-ваальсовское взаимодействие между ними обуславливают сильную анизотропию их физических свойств и являются основной причиной наблюдения ряда эффектов, несвойственных другим анизотропным полупроводникам. С другой стороны, благодаря малой плотности оборванных связей на поверхности скола (менее 10<sup>10</sup>см<sup>-2</sup>) слоистые полупроводники могут использоваться в качестве подложек для формирования квантовых точек, выращивания фуллеров. полимеров. а также для ван-дер-ваальсовой эпитаксии [1-7]. Фотоприемники видимого, ультрафиолетового и ближнего ИК-диапазонов спектра на основе слоистых кристаллов выгодно отличаются высокой радиационной стойкостью, повышенной фоточувствительностью и быстродействием. Благодаря большой нелинейной восприимчивости, эти соединения обладают нелинейнооптическими свойствами, и в них обнаружены такие эффекты, как генерация второй гармоники, двухфотонное поглощение, параметрическая генерация света, оптическая бистабильность, генерация лазерного излучения и т.д. [8-11].

Проведенный теоретический анализ на примере GaSe показал, что из термодинамических соображений возможно существование нанотрубок радиусом 40÷48Å. Позднее для GaSe они были получены путем лазерного и термически индуцированного отслоения. Известно также о получении нанотрубок GaSe путем испарения и эксфолиации органикой или через механизм роста пар-жидкостьтвердая фаза в ходе термического испарения GaSe при использовании наночастиц золота как катализатора. Что же касается наночастиц (квантовых точек), то для их получения был использован ряд методов высокотемпературного химического синтеза. При этом D.F. Kelley, V. Chikan получили наночастицы GaSe, имеющие форму диска диаметром 2÷6нм и толщиной в четыре моноатомных слоя (Se-Ga-Ga-Se) [2].

В данной работе представлены экспериментальные результаты получения наночастиц на основе кристаллов GaSe, анализ их структуры и исследования спектров поглощения и фотопроводимости.

Наночастицы GaSe были получены методом дробления прибором «Pulverisette» в течение 150 часов в непрерывном режиме работы. Спектры поглощения и фотолюминесценции были измерены с помощью монохроматора JOBIN-YVON с дифракционной решеткой с последующим детектированием ФЭУ-

100. Выход сигналов подавался в нестационарную цифровую систему (transient dijitizer system), которая включала запоминающий осциллограф (Le Groy 9400) и компьютерную систему (board Master 800 ABI 8).

Рентгеноструктурным анализом установлено, что наночастицы принадлежат к є-модификации GaSe с гексагональной структурой. В Таблице1 приведены вычисленные значения решеточных параметров GaSe. На основе рентгенограмм при помощи формулы Дебай - Шерера были вычислены размеры полученных наночастиц [12]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{1}$$

где *D*-размеры наночастиц, к=0,9,  $\beta$ =0,1355,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\lambda$ =1,54Å,  $\cos \theta$ =0,99. Толщины наночастиц GaSe оказались равными 2÷5нм.



**Рис.1.** Дифрактрограмма наночастиц GaSe.

**Рис.2.** Спектр поглощения наночастиц GaSe.

# Таблица 1.

Вычисление параметров наночастиц GaSe рентгеноструктурным анализом

N⁰	θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>экс.</sub> (Å)	d <sub>.выч.</sub> (Å)	Hkl
1	5° 33	60	7.9721	7.9801	002
2	10°	1	-	-	-
3	11°08́	100	3.9922	3.9901	004
4	13°58́	10	3.1948	3.1920	005
5	16°00́	6	2.7972	2.7847	103
6	24°16	15	1.8757	1.8875	110
7	27°06	5	1.6924	1.7062	114
8	28° 50	4	1.5984	1.5960	0010
9	35°30	4	1.3275	1.3300	0012

Спектры поглощения наночастиц состоят из двух полос с максимумами 600нм и 300нм (Рис.2). Длинноволновый максимум соответствует фундаментальному краю полосы поглощения кристаллов GaSe. Появление такого

пика в спектре поглощения GaSe, по-видимому, связано с различием в размерах наночастиц. Что касается коротковолнового максимума, по-нашему мнению, этот максимум обусловлен именно наночастицами, имеющими размеры ~2нм. Известно, что в полупроводниках ширина запрещенной зоны наночастиц (Eg) становится больше по сравнению с массивными кристаллами [13]

Eg(нано.) = Eg (крист.) + 
$$\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_r a^2}$$
, (2)

где  $m_r = m_e m_h / (m_e + m_h)$  - приведенная масса, а – размеры наночастиц.

Оценки показывают, что с учетом соответствующих параметров ( $m_e=0,7m_0$ ,  $m_h=0,5m_0$ ), ширина запрещенной зоны Eg(нано.)=4,01эВ для частиц с размерами ~2нм, что удовлетворительно согласуется с наблюдаемым коротковолновым пиком в спектре поглощения.

Исследования спектров фотолюминесценции показали, что если для кристаллов GaSe наблюдаются характерные линии краевой ( $\lambda$ =660нм) и примесной ( $\lambda$ =800нм) люминесценции (Рис.3), то для наночастиц, как и в спектре поглощения, наблюдается коротковолновая люминесценция с максимумом  $\lambda$ =430нм (Рис.4). Сдвиг максимума люминесценции в сторону длинных волн по сравнению со спектром поглощения, по-видимому, обусловлен стоксовым смещением.

Для измерения фоточувствительности наночастиц GaSe были изготовлены специальные образцы. Наночастицы клали в изотропиловый спирт, перемешивали стеклянной палочкой. Образовывалась суспензия мелких частиц порошка. Более тяжелые и слипшиеся частицы оседали на дно сосуда. Суспензию переливали в другой сосуд. С помощью стеклянной пипетки, суспензию капали на ситалловую подложку. Спирт испарялся, на подложку оседал слой порошка. Получившийся таким образом слой порошка имел толщину ≤50мкм. Образец подвергался отжигу в вакууме, при T=750K в течение 4 часов. На образец наносились контакты серебряной (Ag) пастой.



Рис.3.

Рис.4.

Спектры фотолюминесценции кристаллов GaSe. Спектры фотолюминесценции наночастиц GaSe.

Электроды наносились в планарной конфигурации. Освещение образца монохроматическим светом для измерения фотопроводимости, проводилось с помощью монохроматора «VSU 2-р» фирмы «CARLZEISS». В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа высокого давления ДКСШ-150. Ток через образец измерялся с помощью усилителя постоянного тока «У5-9». Ток с выхода усилителя отображался на цифровом универсальном вольтметре B6-21, а также рисовался на двухкоординатном самописце-потенциометре «ENDIM 620.02».

На Рис.5 приведен спектр фотопроводимости наночастиц GaSe. Как видно из рисунка, фоточувствительность наночастиц охватывает диапазон спектра в области 0,35÷1,4мкм. Основной максимум спектра соответствует ~0,6мкм, который связан с краем полосы поглощения массивных образцов. Кроме этого максимума в коротковолновой области спектра наблюдается еще один пик (λ≈430нм). По



нашему мнению этот пик, как в спектрах поглощения и люминесценции, обусловлен наночастицами GaSe. Наличие фоточувствительности образцов в широком диапазоне свидетельствует о том, что наночастицы обладают различными размерами.

Рис.5. Спектры фотопроводимости наночастиц GaSe.

- 1. Michel Cote, Marvin L.Cohen, D.L.Chadi, Phys. Rev., B 58 (1998) 4277.
- 2. H.Tu.S.Yang, V.Chikan, D.F.Kelley, J. Phys. Chem., B 108 (2004) 4701.
- 3. Xiang-Bai Chen, David F.Kelley, J. Phys. Chem., B 110 (2005) 25259.
- 4. M.B.Muradov, G.M.Eyvazova, Y.M.Yolchiev, N.G.Darvishov, Int. Conf. Technical and Physical Problems in Power Engineering, Ankara, (2006) 665.
- 5. А.П.Бахтинов, З.Д.Ковалюк, О.Н.Сидор и др., ФТТ, 49 (2007) 1498.
- 6. С.И.Драпак, З.Д.Ковалюк, ФТП, **41** (2007) 312.
- 7. F.Kh.Mirzade, K.R.Allakhverdiev, Z.Yu.Salayeva, J. Nanoscience and Nanotechnology, 8 (2008) 764.
- 8. M.Caraman, E.Cuculescu, I.Evtodiev, J. of Optoelectronocs and Advanced Materials, 7 (2005) 805.
- 9. А.Г.Кязым-заде, А.А.Агаева, В.М.Салманов, А.Г.Мохтари, *Неорганические Материалы*, **43** (2007) 1419.
- 10. А.Г.Кязым-заде, А.А.Агаева, В.М.Салманов, А.Г.Мохтари, ЖТФ, 77 (2007) 80.
- 11. А.Г.Кязым-заде, В.М.Салманов, А.А.Салманова, А.М.Алиева, Р.З.Ибаева, *ФТП*, **44** (2010) 306.
- 12. M.T.Weller, Inorganic materials chemistry, Oxford University Press, Oxford, (1977).
- 13. Samuel S.Mao, Int. J. of Nanotechnology, 1 (2004) 42.

# GaSe NANOHİSSƏCİYİNİN STRUKTUR ANALİZİ VƏ BƏZİ OPTİK VƏ FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

# A.H.KAZİMZADƏ,A.M.ƏLİYEVA, A.A.SALMANOVA, V.M.SALMANOV

Rentgenstruktur analizi göstərir ki,GaSe nanohissəciyi ~(2÷5)nm ölçülü GaSe ɛ-modifikasiyası şəklindədir.Optik və lüminessent ölçülər massiv kristallar ilə müqayisədə udma zolagının kənarının ~2.0eV mavi sürüşməsinə işarə edir.Göstərilir ki,GaSe nanohissəciyi otaq temperaturunda 0,34÷1,40eV spectral oblastında yüksək fotohəssaslıga malikdir.

#### STRUCTURAL ANALYSIS AND SOME OPTICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF GaSe NANOPARTICLES

## A.G.KAZIMZADEH, A.M.ALIEVA, A.A.SALMANOVA, V.M.SALMANOV

The X-ray structural analysis has shown that GaSe nanoparticles have been formed as  $\varepsilon$ -modification of GaSe with the size of ~(2÷5)nm. Optical and luminescence measurements have indicated to the blue absorption band edge shift ~2.0eV in comparison with bulk crystals. It has been shown that GaSe nanoparticles possess high photosensitivity in the spectral region of 0.34÷1.40eV at room temperature.

Редактор: Г.Аждаров

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК Ві2Те3-Ві2Se3, ЛЕГИРОВАННЫХ САМАРИЕМ

# С.И.МЕХТИЕВА, Н.М.АБДУЛЛАЕВ, Н.Р.МЕММЕДОВ, А.М.КЕРИМОВА, В.З.ЗЕЙНАЛОВ, С.Г.ГУЛУЗАДЕ

# Институт Физики НАН Азербайджана AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 33

В пленочных поликристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, легированных самарием, исследованы статические вольтамперные характеристики и их температурные зависимости, электропроводность. Установлен механизм токопрохождения. Температурные зависимости электропроводности пленок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, легированных самарием, хорошо согласуются с данными для тонкопленочных кристаллов.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В исследуются последнее время интенсивно халькогенидные полупроводники, активированные редкоземельными элементами (P33) [1]. Легирование полупроводниковых элементами материалов редкоземельными придает им фотопроводящие свойства и радиационную стойкость. По мере замещения атомов Bi на Sm в системе Sm-Bi-Te параметры решетки а и с уменьшаются: а- по аддитивной прямой, а с- с положительным отклонением от аддитивности. Отношение *а/с* также увеличивается, а, следовательно, ячейка сжимается в плоскости слоев больше, чем в направлении оси с [1]. Диффузия примесей перпендикулярно плоскостям скола затруднена из-за наличия в этом направлении плотной упаковки атомов матрицы и более сложной связи между ними. Введение самария в виде примеси в систему Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> существенно меняет его термоэдс [2], а также влияет на электрические, фотоэлектрические свойства этих кристаллов. Максимальная эффективность материала для n- и p- типа Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> легированного самарием в области температур 300÷350K, составляет  $2.8 \div 2.9 \cdot 10^{-3}$  1/К и довольно круто падает в сторону как низких, так и высоких температур.

Легирование самарием Sm системы Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> позволяет, используя образцы р-типа проводимости с разной концентрацией носителей заряда, подобрать необходимую температурную зависимость в процессе сборки каскадного термоэлектрогенератора [3-6].

С целью выяснения влияния примеси Sm на пленки Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> нами были получены и исследованы вольтамперная и температурная зависимости проводимости σ.

# ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез состава Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> c примесью самария осуществлялся соответствующих количеств химических сплавлением элементов в вакуумированных до 10<sup>-6</sup>мм рт.ст. кварцевых ампулах при температуре выше 1000°С с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Вольтамперные характеристики (ВАХ) измерены в стационарном режиме по стандартной методике. Образцы изготовлялись методом термического испарения в вакууме приблизительно 10<sup>-6</sup>мм рт.ст. Толщина пленок измерялась интерферометрическим методом и варьировалась в диапазоне 0,2÷3мкм. Концентрация примеси лежала в пределах 0.025÷0.1ат.%. Исследуемые образцы для электрических измерений были изготовлены так, чтобы внешнее постоянное электрическое поле было приложено поперек естественных слоев кристалла, т.е. вдоль их «С» - оси.

С.И.МЕХТИЕВА, Н.М.АБДУЛЛАЕВ, Н.Р.МЕММЕДОВ, А.М.КЕРИМОВА, В.З.ЗЕЙНАЛОВ, С.Г.ГУЛУЗАДЕ Площадь контактов составляла 10<sup>-2</sup>см<sup>2</sup>. Омичность контактов проверяли снятием вольтамперных характеристик и распределением потенциала вдоль образца. Для изготовления контактов к исследуемым образцам Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><Sm> была использована серебряная паста. Исследования проводились на установке, собранной на базе электрометра B7-12 [7].

# РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Статические ВАХ пленочных образцов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с примесью и без примеси самария (в мол.%) соответственно: 0,025 (крив.2); 0,05 (крив.3); 0,075 (крив.4); 0,1 (крив.5) при температуре 293К изображены на Рис. 1.



**Рис.1.** ВАХ поликристаллов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><Sm> (мол.%): 1-0; 2-0,025; 3-0,05; 4-0,075; 5-0,1 при 293К.

**Рис.2.** Температурная зависимость ВАХ кристаллов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><Sm> (0,075мол%): 1.- 300К, 2.-350К, 3.-400К, 4.-450К, 5.-500К.

Максимальная подвижность акцепторов ( $p_x > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) соответствует примеси самария состава 0,075мол.% [8]. Как видно из Рис.1, с увеличением напряжения ток нелинейно увеличивается. Полученные ВАХ отличаются между собой лишь значениями тока. ВАХ легированного материала (кривая 4), располагается выше нелегированного (кривая 1) и трех других легированных материалов (кривые 2,3,5.) что при комнатной температуре (293К) на ВАХ с увеличением Видно. концентрации примеси самария от 0 до 0,075мол.% наблюдается рост значения тока, связанного с изменением концентрации примеси. Однако, при дальнейшем концентрации примеси самария до 0.1мол.% увеличении наблюдается значительный спад значения тока. Видно, что значение тока (крив.5) ниже, чем значение тока беспримесного образца (крив.1). Зная, что в однородных полупроводниках вольтамперная характеристика отклоняется от линейной из-за подвижности носителей заряда и их концентрации от электрического поля, можно утверждать, что увеличение концентрации примеси самария от 0,075мол.% до 0.1мол.%, приводящее к уменьшению значения проводимости, связано с уменьшением значения подвижности носителей заряда.

На практике, для применения монокристаллов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> максимально допустимые значения проводимости равны (σ~1000÷1200Oм<sup>-1</sup>/см<sup>-1</sup>). Значит, оптимальным легированным материалом является состав, легированный самарием в количестве 0,075мол .%. На Рис.3 представлены температурные зависимости ВАХ для пленочных образцов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, легированных донорной примесью-

хлором 0,03мол.% при температурах соответственно: 300К (крив.1); 400 К (крив.2); 450К (крив.3).

Видно, что с повышением температуры пленок в ВАХ наблюдается характерная зависимость для полупроводникового образца с дырочной проводимостью.

В работе Мотта показано, что при большой концентрации электронов и дырок в полупроводнике и в результате их взаимодействия могут образовываться металлические капли [9]. Диффузия примеси под действием тепловых полей приводит к шунтированию слоев и образованию шнура тока.

На Рис.2 представлены температурные зависимости ВАХ для образцов  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$ , легированных акцепторной примесью самария 0,075мол.% при температурах соответственно: 300К (крив.1); 350К (крив.2); 400К (крив.3); 450К (крив.4); 500К (крив.5). В отличие от ВАХ  $Bi_2Te_3$ : In, Cu возможного эффекта переключения в области 0.6В для образцов  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$ <Sm> (0,075мол.%) не наблюдается.

С увеличением напряжения электрического поля на образце подзоны постепенно заполняются, близость их друг к другу предопределяет плавный рост ВАХ. Дальнейшее увеличение напряжения характерно для локализации состояний электронов, создаваемой примесью самария.

Легирование хлором системы твердого раствора Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> позволяет получить образцы с высокой концентрацией носителей n-типа проводимости, имеющие максимальную добротность Z макс.

В полупроводниках ионизация донорной примеси порядка тепловой энергии к к приводит к переходу электрона в зону проводимости или на уровень акцепторной примеси [10].

Рост электропроводности твердого раствора  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$  с увеличением содержания примеси хлора до 0,15%, по видимому, связан с тем, что введенная примесь хлора размещается в межкристаллических прослойках в направлении плоскостей скола, обусловлена слабой связью при больших промежутках между слоями  $Te^{(1)}$ - $Te^{(1)}$ увеличивает электропроводность изолирующих слоев.





Температурная зависимость ВАХ пленок Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub>-Ві<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> : Cl (0,03мол.%): 1.-300К, 2.-400К, 3.-450К.

Температурная зависимость о кристалла  $Bi_2Te_3$ (1),  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$ <Sm> (0,075мол.%) (2) и пленки  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$ <Sm> (3).

На Рис.4 видно, что в отличие от образцов  $Bi_2Te_3$  содержание Se в  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3 < Sm >$  приводит к более пологому ходу  $\sigma(T)$  [11]. Акцепторная примесь Sm введена для поддержки отрицательной проводимости, если учесть, что селеновая С.И.МЕХТИЕВА, Н.М.АБДУЛЛАЕВ, Н.Р.МЕММЕДОВ, А.М.КЕРИМОВА, В.З.ЗЕЙНАЛОВ, С.Г.ГУЛУЗАДЕ компонента может привести до смены знака на положительный, даже для состава Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se [12].

В интервале комнатных температур температурная зависимость подвижности  $p_x(T)$  повторяет температурную зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  [8].

Электропроводность  $\sigma$  пленок  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$ <Sm> с температурой падает слабее, чем n-тип  $Bi_2Te_3$ , что связано непосредственно с большой величиной рассеяния у ионов примеси при малых значениях диэлектрической постоянной вещества. В области примесной проводимости при температурах  $300 \div 450$ К температурная зависимость электропроводности  $Bi_2Te_3$  изменялась как  $\sigma$ - $T^{-0,7}$ , а ширина запрещенной зоны  $\Delta E_T$ =0,34eV, для кристаллов и пленок  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$ <Sm> меняется как  $\sigma$ - $T^{-1}$ , где  $\Delta E_T$ =0,38eV.

С помощью микроскопа атомных сил AFM, из полученных рентгеновских данных следует, что зерна, полученные с последующим отжигом пленок, преимущественно ориентированны как относительно нормали {001} к плоскости подложки, так и азимутально {010}. Таким образом, характер температурной зависимости электропроводности σ для пленок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><Sm> сохраняется.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование статических ВАХ и их температурных зависимостей показывает, что в кристаллах и пленках Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, легированных самарием соответственно: 0,025; 0,05; 0,075; 0,1мол.%, проводимость соответствует максимальной акцепторной подвижности с примесью самария 0,075мол.%.

Температурные зависимости электропроводности σ механически слабо сопряженных с аморфной, но преимущественно ориентированных относительно к нормали к поверхности пленок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><Sm>, хорошо согласуются с данными для кристаллических пленок.

- 1. П.Г.Рустамов, О.М.Алиева, Т.Х.Курбанов, Тройные халькогениды редкоземельных элементов, Баку, ЭЛМ, (1981) 226.
- 2. Н.М.Абдуллаев, М.И.Агаев, Н.Р.Меммедов, Труды научной конференции посвящ.80-летию президента Г.А.Алиева, Баку, (2003) 245.
- 3. V.A.Semenyuk, T.E.Svechnikova, I.P.Ivanova, Adv. Mater., 5 (1994) 428.
- 4. М.К.Житинская, С.А.Немов, Т.Е.Свечникова, П.Рейнскаус, Э.Мюллер, *ФТП*, **12** (2000) 1417.
- 5. T.E.Svechnikova, L.P.Ivanova, S.N.Chizhevskaya, Doped Semiconducting Materials Ed. by V.S.Zemskov, Science Pabliscers. Inc., (1993) 247.
- 6. Т.Е.Свечникова, С.И.Чижевская, Н.М.Максимова, *Неорг. Матер.*, **30** (1994) 161
- 7. Н.М.Абдуллаев, С.И.Мехтиева, Н.Р.Меммедов, М.А.Рамазанов, А.М.Керимова, *ФТП*, **6** (2010) 853.
- 8. Б.М.Гольцман, В.А.Кудинов, И.А.Смирнов, Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, «Наука», Москва, (1972) 251.
- 9. N.F.Mott, *Phil.Mag.*, **32** (1975) 159.
- 10. Н.Ф.Мотт, Электроны в неупорядоченных структурах. «МИР» М., (1969) 412.
- 11. Н.С.Лидоренко, Пленочные термоэлементы: физика и применение. М, Наука, (1985) 231.
- 12. В.Л.Бонч-Бруевич, С.Г.Калашников, Э.М.Эпштейн, *Физика* полупроводников, М., (1977) 398.

#### SAMARİUMLA AŞQARLANMIŞ Bi2Te3-Bi2Se3 NAZİK TƏBƏGƏLƏRİNİN ELEKTROFİZİK XASSƏLƏRİ

#### S.I.MEHDIYEVA, N.M.ABDULLAYEV, N.R.MƏMMƏDOV, A.M.KƏRIMOVA, V.Z.ZEYNALOV,S.Q.QULUZADƏ

0.075% samariumla aşqarlanmış  $Bi_2Te_3$ - $Bi_2Se_3$  nazik təbəqələrinin static volt amper xarakteristikalari və onlarin temperatur asılılığı, 300K, 400K, 500K–də temperaturda elektrikkeçiricilik asılılığı tədqıq olunmuşdur. Cərəyankeçiricilik mexanizmı təyin olunmuşdur.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF Bi2Te3-Bi2Se3 FILMS DOPED BY SAMARIUM

# S.I.MEKHTIYEVA, N.M.ABDULLAYEV, N.R.MEMMEDOV, A.M.KERIMOVA, V.Z.ZEYNALOV, S.Q.QULUZADE

Volt-Amper characteristics of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films doped by samarium have been studied. Volt-Amper dependence in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> doped by 0.075mol% of samarium and electroconductivity at 300K, 400K and 500K temperature have been investigated. Current conductivity mechanism has been elucidated.

Редактор:

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЩНЫХ ДИОДОВ ШОТТКИ НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДА Pt/Ni

# Э.А.КЕРИМОВ

Институт Космических Исследований Природных Ресурсов Национального Аэрокосмического Агентства AZ 1106, г.Баку, ул.С.С.Ахундова, 1, корпус 2

Представлена технология получения мощного диода Шоттки на основе силицида Pt/Ni. В результате исследований выявлено, что термическое испарение никеля в вакууме 5·10<sup>-6</sup>мм.рт.ст. позволяет получать мощные диоды Шоттки с барьерным электродом Pt/NiSi<sub>2</sub>.

Создание высококачественных быстродействующих полупроводниковых приборов требует внедрения в технологию их изготовления новых материалов. В этом плане наиболее перспективными материалами современной микроэлектроники являются силициды – соединения кремния с более электроположительными элементами. Эти соединения могут получаться в результате реакции в твердой фазе при температурных интервалах приблизительно от половины температуры плавления (Т<sub>пл</sub>) до Т<sub>пл</sub> данного металла по абсолютной шкале [1]. При этом получаемые силициды обладают высокой проводимостью металлического характера, поэтому в случае образования силицида при тепловой обработке контакта металл – полупроводник получается переход кремний – силицид, металл с характеристиками, подобными наблюдаемым в контакте металл – полупроводник, и барьер Шоттки (БШ) фактически возникает на этой границе раздела.

Преимуществом такого барьера является отсутствие влияния инородных включений на поверхности кремния на высоту БШ, поскольку он формируется несколько ниже исходной поверхности кремния. Такие контакты обычно имеют очень стабильные электрические и механические характеристики, что приводит к широкому их распространению в качестве материалов для затворов в МОП – транзисторах, для хранения оптической информации и фотоприемников, работающих в ИК – области спектра.

Диоды Шоттки с барьером высотой 0,73эВ получены термическим испарением в вакууме. На первом этапе на кремниевых пластинах п-типа (КФБ-10) выращивался оксидный слой SiO<sub>2</sub> толщиной 0,4мкм. Перед этой операцией пластины кремния обезжиривались трихлороэтаном, ацетоном, спиртом и подвергались очистке в кипящем растворе CCl<sub>4</sub>. Перед напылением металла (Ni) в пленке SiO<sub>2</sub> при помощи методов фотолитографии открывались окна. Напыление металла производилось термически в вакууме  $10^{-6}$ мм.рт.ст., температура подложки при этом поддерживалась равной  $200^{\circ}$ С. Непосредственно перед загрузкой в вакуумную камеру пластины Si подтравливались буферным раствором HF (34,6%NH<sub>4</sub>F+6,8%HF+58,6%H<sub>2</sub>O) с последующей промывкой пластины в деионизованной воде с сушкой в парах изопропилового спирта [2].

После напыления металла пластины кремния были подвергнуты отжигу при  $T=300\div550^{0}C$  в течении  $30\div60$  мин. в атмосфере  $N_{2}$  для получения структур  $NiSi_{2} - Si_{4}$  и NiSi.

Для получения омического контакта использовался Al. Предварительно кремниевую подложку обезжиривали в CCl<sub>4</sub> в течении 5 мин., далее выдерживали в травителе, состоящем из 70% -  $H_3PO_4$ , 3% -  $HNO_3$ , 12% -  $CH_3COOH$ , 15% - деионизованной воды, затем промывали, высушивали. Напыление Al проводилось в вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. Относительно большое расстояние от испарителя до подложки обеспечивало получение пленок алюминия одинаковой толщины по всей площади подложки и исключало попадание брызг металла из испарителя на

подложку. После остывания алюминиевого контакта для омичности проводился отжиг при температуре 510<sup>0</sup> С в течении 15 мин. в диффузной печи при вакууме 5·10<sup>-6</sup>мм.рт.ст. Структура диода Шоттки показана на Рис.1.



Рис.1.

Структура диода Шоттки. 1 – омический контакт, 2 – Si подложка, 3 – охранное кольцо, 4 – слой SiO<sub>2</sub>, 5 – верхний омический контакт, 6 – слой силицида Pt/Ni.

Полученные с помощью электронного микроскопа данные позволяют точно определить толщину слоя (Pt/Ni)Si<sub>2</sub> по измерению поверхностного сопротивления, что позволяет управлять параметрами процесса напыления без привлечения дорогостоящих и трудоемких исследований. После отжига были измерены вольтамперные характеристики полученных диодов. Наблюдаемая зависимость плотности тока (J) от приложенного напряжения (U) соответствовала выводам теории термоэлектронной эмиссии:

$$J=J_S\left(e^{qU_{/nkt}}-1\right),$$

где J<sub>S</sub> – плотность тока насыщения, n – коэффициент неидеальности диода, к – постоянная Больцмана, T – температура в градусах Кельвина.

Высота барьера Шоттки, образующегося на границе раздела (Pt/Ni)–Si, вычислялась из формулы для плотности тока насыщения

$$J_S = A^* T^2 e^{-4/kT(\varphi_B - \Delta U)}$$

где  $\phi_B$  – высота барьера Шоттки,  $\Delta U$  – напряжение смещения,  $A^*$  - постоянная Ричардсона.

Высота барьера  $\phi_B$  находится по формуле

$$\varphi_B = \frac{kT}{q} \ln \frac{A^*T^2}{J_S}$$

в которой J<sub>S</sub> определяется экстраполяцией зависимости J от U до пересечения с осью U.

Высота барьера для n – типа кремния имеет максимум при  $T = 400^{0}$  C и равна 0,73эВ. Полученные ДШ имеют следующие параметры:

- пробивное напряжение 102В,

- токи утечки 6÷10мкА,

- падение напряжения 0,92В при прямом токе 20А.

Таким образом, термическое испарение никеля в вакууме 5·10<sup>-6</sup>мм.рт.ст. позволяет получать мощные диоды Шоттки с барьерным электродом (Pt/Ni)Si<sub>2</sub>.

1. Т.Э.Мехтиев, Н.Ф.Казымов, и др., Всесоюзная конф., Физика и применение контакта металл – полупроводник. Киев, (1984) 114.

2. A.M.Telman, K.H.Asadov, N.F.Kazimov, Turkish Journal of Physics, 20 (1996) 891.

#### Э.А.КЕРИМОВ, Ш.А.БАЙРАМОВА

# SİLİSİD Pt/Ni ƏSASINDA GÜCLÜ ŞOTTKİ DİODUNUN ALINMASI TEXNOLOGİYASI

#### E.Ə.KƏRİMOV

Təqdim olunan işdə silisid Pt/Ni əsasında güclü Şottki diodunun alınması texnologiyası verilmişdir.

# THE TECHNOLOGY FOR DEVELOPMENT OF HIGH – POWER SHOTTKY DIODE ON THE BASIS OF NICKEL – SILICIDE

## E.A.KERIMOV

The technology for development of high-power Shottky diode on the basis of Pt/Ni - silicide has been described in the article.

Редактор: М.Курбанов

# FİBROİN LİFİN DAXİLİNƏ FİZETİN MOLEKULLARININ DİFFUZİYASININ ÜÇÜNCÜ MƏRHƏLƏSİ

# Y.H.ŞÜKÜRLÜ

Azərbaycan MEA Şəki Regional Elmi mərkəz AZ 5500, Şəki, L.Abdullayev, 24; Azərbaycan Müəllimlər İnstitutunun Səki filialı AZ 5500, Şəki, M.Ə.Rəsulzadə pr., 305

Təbii ipək sapın – fibroin lifin, bitki mənşəli təbii boyaq maddəsi olan fizetin ilə boyama prosesinin üçüncü mərhələsi araşdırılmış və fizetin molekullarının fibroin lifə diffuziyası prosesinin üçüncü mərhələsinin kinetik tənliyi alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, əgər, boyaq məhlulunun verilmiş temperaturda, fibroinə nüfuz etmiş fizetin molekullarının maksimal konsentrasiyası və bu konsentrasiyanın qərarlaşdığı müddət məlum olarsa, onda, üçüncü mərhələ üçün alınmış boyanma kinetikası tənliyindən istifadə etməklə, fizetin molekullarının fibroin lifə diffuziya əmsalını hesablaq olar.

## GİRİŞ

Təbii ipək sənayesinin "Boyaq-bəzək istehsalatı" sahəsi üçün fibroin lifin rənglənməsi kimi mürəkkəb prosesin araşdırılması xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Boyaq maddəsinin bütün lif boyu bərabər paylanmasını təmin etmək üçün bir çox parametrlərin qarşılıqlı asılılıq mexanizmini öyrənmək lazım gəlir. Boyama prosesinin müxtəlif mərhələlərinin bir-birindən ayrı tədqiq olunması mümkün olmayan birinci və ikinci mərhələləri birlikdə araşdırılmış və alınmış nəticələr dərc olunmuşdur [1]. Təqdim edilən bu tədqiqat işi də həmin məqsədə xidmət edir və fibroin lifə boyaq maddəsinin diffuziyasının üçünüsü – sonuncu, mərhələsində prosesin kinetikasının qurulmasına həsr edilmişdir.

## ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

Fibroin lifə fizetin molekullarının diffuziyası prosesinin birinci və ikinci mərhələsi üçün kinetik tənlik alınmış və fibroin lifin daxilinə fizetin molekullarının nüfuz etdiyi məsafənin konsentrasiyadan asılılığının ifadə edən aşağıdakı düstur alınmışdır [1]:

$$x = 1.5r_0 \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4}{3} \cdot \frac{C_t^{II}}{C_{\infty}}} \right).$$

Diffuziya prosesinin üçüncü mərhələsini təsvir etmək üçün bu ifadədə x-in yerinə lifin radiusu olan  $r_0$ -1, fizetin ilə fibroinin təmas anından keçən t müddətində lifdə yaranan  $C_t^{\text{II}}$  konsentrasiyanın yerinə  $C_{\text{II}}$  yazsaq, alarıq ki:

$$\frac{\mathrm{C}_{\mathrm{II}}}{\mathrm{C}_{\infty}} = \frac{2}{3} ,$$





burada  $C_{II}$  – boyamanin ikinci mərhələsinin sonunda boyaq maddəsinin lifin daxilindəki konsentrasiyasıdır.

Vinoqradova və b. təklif etdikləri modeldən istifadə edərək [2], fibroin lifə fizetin molekullarının diffuziyası prosesinin üçüncü mərhələsini də şək. 1-dəki dioqram ilə təsvir edək. Boyaq maddəsinin lifin mərkəzinə çatdığı anda diffuziya prosesinin ikinci mərhələsi sona yetir və boyamanın üçüncü mərhələsin bu nöqtədən başlanyır. Həmin nöqtə diaqramın mərkəzidir.

Lifin bütün həcmində boyaq maddəsinin konsentrasiyasının qərarlaşması üçüncü mərhələdə başa çatır. Ona görə üçüncü mərhələyə lifin bütün həcmində konsentrasiyanın bərabər paylanması mərhələsi kimi baxırıq.

Üçüncü mərhələnin hər bir *dt* zaman fasiləsində molekullarının miqdarı lifin mərkəzində və kənarlarındakı konsentrasiyalar fərqinə əsasən təyin edilməlidir. Fik qanununa əsasən yaza bilərik:

$$dQ_{\rm III} = D \frac{C_{\infty} - C_{\rm t}^{\rm III}}{r_0} Sm_0 dt$$

burada  $dQ_{\rm III}$  - üçüncü mərhələnin dt zaman fasiləsində lifə daşınan boyaq maddəsinin miqdarı,  $C_t^{\rm III}$  – üçüncü mərhələdə lifdəki boyaq maddəsinin t anına müvafiq konsentrasiyasıdır. Modelə görə  $dQ_{\rm III}$  -nin bu ifadəsində  $S = 2\pi \cdot r_0$  - vahid uzunluqlu lif modelinin yan səthinin sahəsi olduğunu nəzərə alaq:



Şəkil 2. Diffuziya prosesinin üçüncü mərhələsinin həcm modeli.

$$dQ_{\rm III} = D \frac{C_{\infty} - C_{\rm t}^{\rm III}}{r_0} 2\pi \cdot r_0 m_0 dt = 2\pi D \left( C_{\infty} - C_{\rm t}^{\rm III} \right) m_0 dt \,. \tag{1}$$

Difuziya prosesinin üçüncü mərhələsini şək. 2-də verilmiş həcm modeli vasitəsi ilə təhlil edək. Bu modeldə fibroin lif, hündürlüyü vahidə bərabər olan şəffaf silindr kimi təsvir olunur. Əgər həmin modelin aşağısından yuxarıya doğru - silindrin oxu boyunca, paralel işıq şuaları yayılsa və yuxarıdan aşağıya müşahidə aparilsa, boyaq maddəsi silindrin mərkəzinə (oxuna) çatdığı anda, mərkəz açıq, kənarlara döğru isə rəngin tündləşdiyi görünər. Yəni, silindrin yan səthi boyunca konsentrasiyanı  $C_{\infty}$ , mərkəzində isə sıfra bərabər götürə bilərik. Bundan başqa, xətti paylanma şərtini nəzərə alsaq deyə bilirik ki, belə konsentrasiya qradienti ilə, boyaq molekulları mərkəzə çatan anda onların sayı  $\frac{2}{3}C_{\infty}$ -yə bərabər olur və modeldə bu say  $\frac{2}{3}\pi r_0^2$  həcminə uyğun gəlir (tünd həcm). Deməli, lifin üçüncü mərhələyə qalan həcmi  $\frac{1}{3}\pi r_0^2$  -dir və bütün həcmində konsentrasiyanın bərabərləşməsi üçün ora  $\frac{1}{3}C_{\infty}$  fizetin molekulunun nüfuz etməsi kifayətdir.

Yuxarıda qeyd etmişdik ki, üçüncü mərhələnin başlanmasından keçən t müddətində lifə nüfüz edən fizetin molekullarının konsentrasiyası  $C_t^{\text{III}}$ -dir. Bu isə o deməkdir ki, üçüncü mərhələnin t zaman müddətində daşınan boyaq maddəsinin miqdarı bərabərdir:

$$Q_{\rm III} = \frac{1}{3} \pi \cdot r_0^2 m_0 C_{\rm t}^{\rm III}.$$
 (2)

(2) ifadəsini  $C_t^{\text{III}}$ -yə görə diferensiallasaq alarıq:

$$dQ_{\rm III} = \frac{1}{3}\pi \cdot r_0^2 m_0 dC_{\rm t}^{\rm III}.$$
 (2a)

(1) və (2a) ifadələrini müqayisə edərək, yaza bilərik:

$$\frac{dC_{\rm t}^{\rm III}}{C_{\infty} - C_{\rm t}^{\rm III}} = 6\frac{D}{r_0^2} dt \,.$$
(3)

(3) ifadəsini də inteqralladıqdan sonra alırıq ki:

$$-ln(C_{\infty} - C_{t}^{\text{III}}) = 6\frac{D}{r_{0}^{2}}t + c_{3}.$$
 (4)

İnteqrallama sabiti c<sub>3</sub>-ni təyin etmək üçün, sərhəd şərti olaraq, üçüncü mərhələnin başlandığı anı ikinci mərhələnin başa çatdığı an kimi qəbul edək. Üçüncü mərhələ  $t_{\rm III} = 0$ -dan başlanır və həmin anda  $C_{\rm t}^{\rm III} = 0$  olur. Bunları (4) ifadəsində nəzərə alsaq, taparıq ki:

$$c_3 = -\ln C_{\infty}$$

 $c_3$ -nin qiymətini (4) tənliyində yerinə yazıb, həmin tənliyi  $\frac{C_t^{III}}{C_{\infty}}$ -yə görə həll etsək, alarıq:

$$\frac{C_{\rm t}^{\rm III}}{C_{\infty}} = 1 - \exp\left(-6\frac{D}{r_0^2}t\right).$$
(5)

Sonuncu (5) tənliyi üçüncü mərhələdə lifə nifüz edən boyaq maddəsinin konsentrasiyası  $C_t^{\text{III}}$  zamandan asılılıq kinetikasını ifadə edir.

Əslində, bütün üç mərhələ boyu lifin ümumi həcmində boyağın  $C_t$  konsentrasiyanın zamandan asılılığını tapmaq lazımdır. Şək. 2-dən də göründüyü kimi, ümumi həcmdəki konsentrasiyanın qiyməti ikinci mərhələnin sonundakı  $\frac{2}{3}C_{\infty}$  -ya bərabər olan konsentrasiya ilə ücüncü mərhələdəki konsentrasiya  $C_t^{\text{III}}$ -nin cəminə bərabərdir. Yəni:

$$C_{t} = \frac{2}{3}C_{\infty} + C_{t}^{\text{III}} = \frac{2}{3}C_{\infty} + \left(1 - \exp\left(-6\frac{D}{r_{0}^{2}}t\right)\right)C_{\infty} = \left(\frac{5}{3} - \exp\left(-6\frac{D}{r_{0}^{2}}t\right)\right)C_{\infty}.$$
 (6)

(6) asılılığı  $C_t$  ilə  $C_{\infty}$  və D arasında olan münasibəti müəyyən edir. Bu asılıqdan  $\frac{C_t}{C_{\infty}}$  nisbətini təyin edək:

$$\frac{C_{\rm t}}{C_{\infty}} = \frac{5}{3} - \frac{1}{3} \exp\left(-6\frac{D}{r_0^2}t\right).$$
(7)

(7) tənliyi üçüncü mərhələdə lifin bütün həcmi boyu boyanma kinetikasının tənliyidir. Bu tənliyin əhəmiyyətini izah etmək üçün alınmış nəticələrə nəzər salaq.

Aparılmış təcrübələr göstərir ki, fizetinin fibroində maksimal konsentrasiyası  $C_t^{\text{max}} \approx 0.5q/kq$  və 373K temperaturda, bu konsentrasiya 30 dəqiqə müddətində qərarlaşır ([1], Şək. 1).  $C_t$ -nın bu qiymətini və, boyaq məhlulu hazırlanarkən hər 100q fibroin üçün 20q fieztin götürülərək suda həll edildiyini, yəni,  $C_{\infty} = 200 q/kq$ -a bərabər olduğunu nəzərə alsaq, diffuziya əmsalı D-nın orta qiymətini hesablaya bilərik. Hesablama apararkən nəzərə alaq ki, ikinci və üçüncü mərhələlərin həcmləri nisbəti 2:1-ə bərabərdir (Şək. 2).

Barama sapının (fibroin lifin) en kəsiyinin sahəsini ~370mkm<sup>2</sup> -ə bərabər götürüb [2], onu silindr kimi qəbul etsək, həmin silindrin radiusu  $r_0 \approx 10.8 \cdot 10^{-6}$ m olacaqdır.

*D*-nin orta qiyməti axtarıldığına görə, lifin boyanma prosesinin ikinci və üçüncü mərhələlərinin müddətləri nisbətini də 2:1-ə bərabər götürə bilərik (qeyd edildiyi kimi, birinci mərhələni ani hesab edirik). Buna görə, ikinci mərhələnin müddətini 20, üçüncü mərhələnkini isə 10 dəqiqə (600san) hesab edə bilərik.

Üçüncü mərhələ üçün boyanma kinetikasını ifadə edən (7) düsturunu loqarifmaladıqdan sonra  $t_{\rm III} = 600$ san;  $r_0 = 10.8 \cdot 10^{-6}$ m;  $C_{\infty} = 200$ q/kq və  $C_{\rm t}^{\rm max} \approx 0.5$ q/kq qiymətlərini yerinə yazaq və buradan *D*-ni hesablayaq:

Y.H.ŞÜKÜRLÜ

$$-6\frac{D}{r_0^2}t_{\rm III} = ln\left(5 - 3\frac{C_{\rm t}^{\rm max}}{C_{\infty}}\right).$$
(9)  
$$D = \frac{r_0^2}{6 \cdot t_{\rm III}} \cdot ln\left(5 - 3 \cdot \frac{C_{\rm t}^{\rm max}}{C_{\infty}}\right) = \frac{\left(10.8 \cdot 10^{-6}\right)^2}{6 \cdot 600} \cdot ln\left[5 - 3 \cdot \frac{0.5}{200}\right] {\rm m}^2/{\rm san} = 5.21 \cdot 10^{-14} {\rm m}^2/{\rm san}.$$

Oxşar eksperimentlərin nəticələrinə nəzər salsaq görərik ki, kollagenin sudakı diffuziya əmsali  $6.9 \cdot 10^{-12} \text{m}^2$ /san bərabərdir [4]. Kollagen-su mühiti üçün diffuzuya əmsalının bu qiymətini, fibroin-fizetin mühində diffuzuya əmsalı üçün tapdığımız qiymətlə müqayisə etsək görərik ki, fizetin molekullarının fibroin lifinə diffuziya əmsalı suyun kollagenə diffuziya əmsalından ~150 dəfə kiçikdir.

Digər tərəfdən, fibroin-fizetin fəzasında fizetin molekulunun yürüklüyü haqqında müəyyən mühakimə yürütmək üçün fərz edək ki, fizetin molekulları fibroin lifdə konsentrasiyası *C* olan *x* oblastından konsentrasiyası  $C_1$  olan  $x_1$  oblastına diffuziya edir. Bu proses zamanı baş verən enerji dəyişməsi  $\Delta g$  aşağıdakı düsturla müəyyən olunur [4]

$$\Delta g = kT(\ln C_1 - \ln C) = kT\Delta \ln C.$$
<sup>(10)</sup>

burada k – Bolsman sabiti, T – mühitin mütləq temperaturudur. (10) ifadəsinin hər iki tərəfini  $x_1 - x = \Delta x$ -ə bölüb,  $\Delta x \rightarrow 0$  şərti ilə limitə keçsək alarıq:

$$\frac{dg}{dx} = kT \frac{d(\ln C)}{dx} = kT \frac{1}{C} \frac{dC}{dx},$$
(11)

(11) ifadəsindən  $\frac{dC}{dx}$ -ni təyin edib, sel sıxlığını ifadə edən  $J = -D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{T}$  ([1]) dusturunda

yerinə qoyaq və kütlə daşınması zamanı diffuzuya əmsalının  $D = \frac{\overline{u}\lambda}{3}$  qiymətini nəzərə alaq:

$$J = -\frac{\overline{u} \cdot \overline{\lambda}}{3} \cdot \frac{C}{kT} \cdot \frac{dg}{dx}.$$
 (12)

harada ki,  $\bar{u}$  - molekulların orta sürəti,  $\bar{\lambda}$  - sərbəst qaçış yolunun orta uzunluğudur. J, vahid həcmində C hissəcik olan mühitdə, vahid zamanda, diffuziya istiqamətinə perpendikulyar olan vahid səthdən daşınan enerjini ifadə edir.

Deməli, J/C bir hissəciyin, x istiqamətində passiv keçidi zamanı, vahid zamanda və vahid səthdən daşıdığı *j* enerjidir:

$$j = \frac{\overline{u} \cdot \overline{\lambda}}{3kT} \cdot \frac{dg}{dx} = u \frac{dg}{dx}.$$
 (12a)

*j*-nin (12a) ifadəsinə daxil olan  $u = \frac{\overline{u} \cdot \overline{\lambda}}{3kT}$  ifadəsi molekulların orta diffuziya sürətlərindən asılı olan və yürüklük adlanan kəmiyyətdir.

Diffuziya əmsalı *D* məlum olan hal üçün hissəciyin yürüklüyünü aşağıdakı ifadədən hesablamaq olar:

$$u = \frac{D}{kT}.$$
 (13)

Baxdığımız halda  $D = 5.21 \cdot 10^{-14} \text{m}^2/\text{san.}$  (13) ifadəsindən istifadə edərək, temperaturu 373K olan fibroin-fizetin mühitində D-nin bu qiymətini yerinə yazsaq alarıq ki, fizetin molekullarının fibroin lifə diffuziyası zamanı boyaq molekullarının yürüklüyü bərabərdir:

$$u = 1,01 \cdot 10^7 \, \text{m/(N} \cdot \text{san)}.$$

Məlumdur ki, yürüklük yükdaşıyıcılıarın elektrik sahəsinin təsiri altındakı istiqamətlənmiş hərəkət sürətinin sahə intensivliyinə olan nisbətidir. Bu kəmiyyət ionun

FİBROİN LİFİN DAXİLİNƏ FİZETİN MOLEKULLARININ DİFFUZİYASININ ÜÇÜNCÜ MƏRHƏLƏSİ

(araşdırılan halda fizetin molekulunun) təbiətindən, mühitin temperaturundan, dielektrik nüfuzluluğundan və boyaq məhlulun konsentrasiyasından asılıdır. Yürüklüyün təklif olunan qaydada hesablanması və müqayisəsi, fibroin lifi bitki mənşəli təbii boyaqlarla boyamaq üçün mühit seçiminin məqsədyönlü aparılmasına imkan verə bilər.

- 1. Y.H.Şükürlü, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physicalmathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXX №5 (2010) 169.
- 2. О.Б.Виноградова, Б.М.Лякшиев, Б.Н. Мельников, *Технол. текстил. пром.*, №1 (1973) 75.
- 3. Б.Э.Рубинов, *Технология шелка (кокономотания): Учебник для вузов.* М.: Легк. и пищев. промыш., (1981) 392.
- 4. Ч.Тенфорд, Физическая химия полимеров, М.: Химия, (1965) 772.

## ТРЕТИЙ ЭТАП ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ В ФИБРОИНОВЫЕ НИТИ ФИЗЕТИНОВОЙ МОЛЕКУЛЫ

## Ю.Г.ШУКЮРЛУ

Исследован третий этап процесса окрашивания нити натурального шелка – волокна фиброина, красителем растительного происхождения – физетином. Получено кинетическое уравнение третьего этапа процесса диффузии молекулы физетина в волокона фиброина. Установлено, что если при данной температуре красильного раствора известна максимальная концентрация молекул физетина, проникших в волокона фиброина, и время восстановления этой концентрации, то используя кинетическое уравнение крашения, полученное в третьем этапе, можно рассчитать коэффициент диффузии.

# THE THIRD STAGE OF PROCESS OF DIFFUSIONS IN THE THREADS OF THE FIBROIN OF THE MOLECULE OF FISETIN

### Y. H. SHUKURLU

The third stage of dyeing natural silk, fibroin fiber, by colorant plant – fizetin, has been investigated. The kinetic equation of the third stage of this process has been obtained. It has been established if it has been known the maximum concentration of the molecules of fizetin and the recovery time of this concentration at a given temperature using the kinetic equations it has been possible calculate the diffusion coefficient.

# ΠΕΡΕΜΕΗΗΟСΤЬ ΥΦ СΠΕΚΤΡΑ RY TAU

## Н.З.ИСМАИЛОВ, А.Н.АДЫГЕЗАЛЗАДЕ

Бакинский Государственный Университет AZ 1148, г. Баку, ул. З.Халилова, 23

Приведены результаты измерений интенсивности эмиссионного дублета MgII  $\lambda 2800$ Å в спектре одной из наиболее активных классических звезд типа Т Тельца RY Tau. Выявлены разные фазы активности эмиссионного спектра. Впервые обнаружено изменение центральной глубины эмиссионного дублета с периодом 23.23±0.06 дней. Возможная причина периодических изменений в течение более 10 лет, - неизвестное тело вокруг центральной звезды, которое находится в стадии формирования.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы благодаря архиву спутника IUE выполняется активное исследование ультрафиолетового (УФ) спектра молодых звезд типа Т Тельца и родственных объектов. Интерес к УФ спектрам молодых звезд обусловлен тем, что в этой части спектра наблюдаются важнейшие специфические характеристики этих звезд, а именно: 1) УФ избыточное излучение в континууме [1, 2], 2) наблюдаются линии ионов высокого возбуждения такие, как CIV, HeII, NV, OIII и др.; 3) обнаружены интенсивные линии молекулы  $H_2$ .

Архив спектров IUE является обширным источником для исследований УФ части спектра молодых звезд. Первый атлас спектральных линий для области 1175÷2000Å для молодых звезд был составлен Валенти и др. [3] в первой их статье. Далее, по полученным потокам излучения в линиях эти авторы исследовали модели магнитосферной аккреции [4] (статья II). В работе [5] (статья III) авторы составили атласа спектральных линий для области 2000÷3000Å.

В вышеперечисленных работах исследованы общие характеристики УФ эмиссионных линий молодых звезд. Целью данной работы является исследование временных изменений эмиссионного спектра звезды типа Т Тельца RY Tau.

# НАБЛЮДАТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Архив IUE состоит из спектров, которые были получены с помощью трех камер, первая из них охватывает диапазон 1175÷2000Å (Short Wavelength Prime-SWP), вторая и третья – 2000÷3200Å (Long Wavelength Prime-LWP и Long Wavelength Redundant-LWR). Спектральное разрешение составляет около 6Å. После обработки спектрограмм специальной программой [6] каждая из вышеприведенных областей спектров выводится в окнах в виде изображения в формате \*.gif. Изображения УФ спектров переменных доступны всеобщему пользованию и размещены в информационной базе SIMBAD. Общий визуальный просмотр спектрограмм показывает, что в рассматриваемых спектрограммах имеются многочисленные накладывающиеся друг на друга линии - бленды.

Для избегания учета межзвездного покраснения в спектральных линиях, а также дополнительных ошибок из-за разнородности полученных спектрограмм мы применяли классический метод обработки спектрограмм, в котором измерение производится в относительных единицах: после проведения уровня непрерывного

спектра определялись центральные глубины ( $R_{\lambda} = 1 - \frac{I}{I_0}$ ) и полуширины ( $\Delta \lambda_{1/2}$  –

FWHM) линий или бленд. Здесь I – абсолютный поток при вершине линии,  $I_0$  – абсолютный поток на уровне континуума. Так как измеряемая линия является эмиссионной, полученные значения  $R_{\lambda}$  являются отрицательнами. В последующих рисунках, приведенных на этой статье, приведен модуль значений  $R_{\lambda}$ . В таком

### ΠΕΡΕΜΕΗΗΟСΤЬ УΦ СΠΕΚΤΡΑ RY TAU

измерении основная ошибка в интенсивности линии возникает из-за неправильного проведения уровня непрерывного спектра. Поэтому процедуру проведения непрерывного спектра мы выполняли очень тщательно, добиваясь постоянства проведения континуума через отдельные участки спектра. Проверка данного метода измерений УФ спектрограмм по спектрам 40 стандартных звезд главной последовательности в широком диапазоне спектрального класса от B0 до M0 показала, что наши измерения имеют достаточно высокую точность в измеренных параметрах. Параметр  $R_{\lambda}$  измеряется с точностью не хуже 5%. Так как полуширины линий  $\Delta \lambda_{1/2}$  определяются с точностью ±1.5Å (для SWP камеры) и ±3Å (для LWP и LWR камер), вычисленные по этим параметрам эквивалентные ширины также дают большую ошибку измерений – до 15÷20%.

Для RY Tau нами было обработано 15 спектрограмм SWP и 85 спектрограмм типа LWP и LWR, полученные в 1979-1990гг. Как известно, начиная с 1983г. блеск RY Tau стал монотонно возрастать, и за 1983/1984гг. увеличился в V полосе с 10.<sup>m</sup>5 на 9.<sup>m</sup>0 [7, 8]. Нами были измерены центральные глубины и полуширины наиболее сильных эмиссионных линий. Результаты измерений по дублету MgII  $\lambda$ 2800Å состоят из 85 точек и являются наибольшим массивом среди измеряемых линий. В настоящем сообщении приводим результаты анализа этого дублета.

На Рис.1 приведена временная зависимость интенсивности  $R_{\lambda}$  для всего интервала наблюдений. Как видно, изменение интенсивности линии носит в целом иррегулярный характер, что является характерным для большинства звезд типа Т Тельца.



Рис.1.

Переменность центральной глубины дублета MgII λ2800Å. Цифрами пронумерованы наиболее плотные временные ряды наблюдений.

Рассматриваемый спектральный материал в отдельные промежутки времени был получен более плотным временным рядом. Это позволяет проследить быструю переменность эмиссионного спектра звезды. На Рис.2 нами выделены и пронумерованы три более плотные по времени отдельные фрагменты из интервала наблюдений в более широком масштабе. Первый фрагмент был получен в 1983г. (JD 2445623-2445630). Это тот период по времени, когда наблюдается возрастание блеска. этом промежутке времени наблюдаются отдельные В всплески вспышечного характера – увеличиваются интенсивности линий в несколько раз. Второй фрагмент был получен в 1988г. (JD 2447230-2447244), т.е. уже после события 1983г., а третий фрагмент в 1989г. (JD 2447538-2447554). Интересно, что все три фрагмента по характеру переменности и по амплитуде переменности значительно отличаются друг от друга. В первом участке наблюдается вспышечная активность, во втором случае более спокойное, но монотонное изменение

интенсивности линии от ночи к ночи, а в третьем наблюдается небольшое беспорядочное возмущение. Эти результаты показали, что наблюдается также быстрая переменность центральной глубины линии от ночи к ночи.



Рис.2.

Суточная переменность глубины дублета MgII2800Å в трех разных фрагментах, которые обозначены в цифрами 1, 2 и 3 на Рис.1.

Полученный массив центральных глубин дублета MgII λ2800Å был обработан методом Скаргла [9] на предмет периодичности. В периодограмме нами получено 5 наиболее значимых частот с достоверностью более 90% в интервале периодов 2-300 дней. В Таблице 1 приведены частоты, величина спектра мощности и соответствующие значения полученных периодов. Свертки показали, что наиболее удовлетворительную картину периодичности можно получить по фазам периода 23.23±0.06 дней.

# Таблица 1

Результаты статистического фурье анализа по данным линии MgIIλ 2800Å.

Частота,	Мощнсть	Периоды
$d^{-1}$	Р	d
0,00655	9,575	152,67
0,00455	10,552	219,78
0,0102	9,450	98,04
0,01895	9,380	52,77
0,04305	9,032	23,23

На Рис.3 приведена фазовая кривая глубины линии по всем измерениям. Как видно, наблюдается удовлетворительная картина периодичности. Сплошная кривая проведена полиномом 6 степени.



Рис.3. Фазовая кривая интенсивности эмиссионного дублета MgII λ2800Å. Кривая проведена по полиному 6 степени.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, используя спектральный материал IUE архива ΜЫ анализировали переменность интенсивности эмиссионного дублета MgII λ2800Å в спектре одной из наиболее активных классических звезд типа Т Тельца RY Tau. 1979-1990гг. Было показано. что в течении центральные глубины рассматриваемого дублета показывают переменность как от ночи к ночи, так и за более длительный период наблюдений. Наблюдаются активные и более спокойные периоды излучения в эмиссионных линиях. 7-15 дневные мониторинги показали, что в активные фазы наблюдений интенсивности линий меняются в несколько раз.

Проведенный статистический анализ показал, что массив составленный из измерений интенсивности дублета MgII λ2800Å дает сложную периодограмму, в которой можно выделить, по крайней мере, 5 вероятных частот, имеющиех уровень достоверности более 90%. Наиболее короткий из них соответствует периоду P=23.23±0.06 дней. Сохранение этого периода в течении более 10 лет свидетельствует о том, что такая периодичность может быть обусловлена дополнительным протопланетным или протозвездным образованием в околозвездном пространстве центрального источника.

Заметим что по анализу кривой блеска RY Таи Зайцева [13] также получила вероятные периоды 20 и 29.4 дней.

Спектральный класс RY Tau по данным разных работ получен от К1 [10, 11]

до G0 [12]. Если массу центральной звезды принять равной 1-2 М⊙, то расстояние до предполагаемого компонента от центральной звезды получим 0.16-0.20а.е. Если взять наибольшее значение периода 219.8 дней (Таблица 1), то при таких же массах для расстояний получим 0.7-0.9а.е. На таких расстояниях у молодых звезд плотность в околозвездном диске достаточно высокая, поэтому движение плотного тела в такой среде может способствовать нагреванию газа подобно в голове кометы. Это может способствовать возбуждению таких высокоионизованных линий в спектре звезды, как CIV, HeII, SiIV и других, что и наблюдается в УФ спектрах звезд типа T Тельца (например, [3]).

1. G.H.Herbig, Adv.Astron.and Astrophys., 1 (1962) 47.

- 2. Н.З.Исмаилов, А.А.Алиева, Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy, XXV №2 (2005) 189.
- 3. J.A.Valenti, C.M.Johns-Krull, J.I.Linsky, Astrophys. J. Suppl. Ser., 129 (2000) 399.
- 4. C.M.Johns-Krull, J.A.Valenti, J.I.Linsky, Astrophys. J., 539 (2000) 815.
- 5. J.A.Valenti, A.A.Fallon, C.M.Johns-Krull, Astrophys. J. Suppl. Ser., 147 (2003).
- J.S.Nichols, M.P.Garhart, M.D.De La Pena, K.Levay, NASA IUE Newsletter, 53 (1994) 316.
- 7. W.Herbst, P.C.Stine, Astron. J., 89 (1984) 1716.
- 8. Г.В.Зайцева, Е.А.Колотилов, П.П.Петров, А.Е.Тарасов, В.И.Шенаврин, А.Г.Щербаков, *Письма в АЖ*, **11** (1985) 271.
- 9. J.D.Scargle, Astrophys. J., 263 (1982) 835.
- 10. G.H.Herbig, Astrophys. J., 214 (1977) 747.
- 11. M.Cohen, L.V. Kuhi, Astrophys.J.Suppl.Ser., 41 (1979) 743.
- 12. S.Cabrit, S.Edwards, S.E.Strom, Strom K.M., Astrophys. J., 354 (1990) 687.
- 13. Г.В.Зайцева, Astrophys. J. №2, (2010) 241.

# RY TAU ULDUZUNUN UB SPEKTRİNDƏ DƏYİŞMƏLƏR

# N.Z.İSMAYİLOV, N.D.ADIGÖZƏLZADƏ

İşdə ən aktiv klassik T Boğa tipli ulduzlardan biri olan RY Tau ulduzunun spektrində MgII  $\lambda 2800$ Å dubletinin intensivliklərinin ölçmə nəticələri verilir. Şüalanma spektrinin müxtəlif aktivlik fazaları aşkar olunmuşdur. İlk dəfə şüalanma dubletinin mərkəzi dərinliyinin 23.23±0.06 günlük periodla dəyişməsi aşkar edilmişdir.

# UV SPECTRA VARIABILITY OF THE RY TAU

# N.Z.ISMAILOV, H.N.ADIGOZALZADE

The rezults of residual intensity measurements of the emission doublet MgII  $\lambda 2800$ Å in the spectrum one of most active classical T Tauri type star RY Tau has been presented. Different phases of activity of the emission spectrum have been discovered. Firstly has been shown that the central depth of the emission doublet has been varied with a period of 23.23±0.06 days.

Редактор:Ю.Исмайлов

# AKADEMİK FİRUDİN MƏMMƏD ƏLİ OĞLU HAŞIMZADE - 75



Bütün həyatı və taleyi elmlə bağlı olan alim dedikdə ilk növbədə Firudin müəllim yada düşür. Elmə bağlılığı, hər kəsə təmənnasız köməyi onu işlədiyi kollektivdə əsl alimlik nümunəsinə çevirmişdir. Onu tanıyanlar əmin olur ki, bütün ömrünü elmə həsr edən, ən yüksək adlara layiq olmasına baxmayaraq heç bir vəzifə təmənnasında olmayan insanlar həqiqətən həyatda mövcuddur.

7 dekabr 2010-cu ildə tanınmış alim, Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademiki Firudin Məmməd Əli oğlu Haşımzadənin anadan olmasının 75, elmi-pedaqoji və təşkilatçılıq fəaliyyətinin 50 ili tamam olur.

Akad. F.M.Haşımzadə yarımkeçiricilər fizikası və ümumilikdə bərk cisim fizikasının inkişafında böyük xidmətləri olan məşhur fizikdir.

F.M.Hasımzadə 7 dekabr 1935-ci ildə Bakı şəhərində anadan olmuşdur. O, Azərbaycan 1957-ci ildə Dövlət Universitetinin fizika-riyaziyyat fakültəsini bitirdikdən sonra Azərbaycan Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunun aspiranturasına daxil olmuş və A.F.İoffe adına Leninqrad Fizika-Texnika İnstitugöndərilmişdir. Onun aspirant tuna təhsili professor A.İ.Qubanovun

rəhbərliyi ilə keçmişdir. F.M.Haşımzadənin ilk elmi işləri qrup nəzəriyyəsi əsasında mürəkkəb yarımkeçirici birləşmələrin analizinə və onların zolaq quruluşunun hesablanmasına həsr edilmişdir. Bu işlər əsasında o, 1962-ci ildə namizədlik dissertasiyası müdafiə etmişdir.

1963-cü ildə Leningraddan Bakıya qayıdan F.M.Haşımzadə Azərbaycan EA Fizika İnstitutunda işə başlamış və bu günə qədər bu institutda calışır. O, qısa bir müddətdə kiçik elmi vəzifəsindən "Yarımkeçiricilərin işçi nəzəriyyəsi" laboratoriyasının rəhbəri vəzifəsinə qədər yüksəlmiş, hazırda isə İnstitutun baş elmi işçisi vəzifəsində "Aşağı ölçülü sistemlər və nizamsız quruluşlar" probleminə rəhbərlik edir. 1993-2000-ci illərdə F.M.Haşımzadə Fizika İnstitutunun direktoru olmuşdur.

Bir sıra yarımkeçiricilərin elektron spektri, elektrik, maqnit və optik xassələrini nəzəri tədqiq edən F.M.Hasımzadə 1972-ci ildə bu işlər əsasında doktorlug dissertasiyası müdafiə etmis, 1980-cı ildə AMEA-nın müxbir üzvü, 2001-ci ildə isə həqiqi üzvü seçilmişdir. Qrup nəzəriyyəsi metodları ilə keçid elementlərinin karbonatlarında maqnon və eksiton spektrlərini tədqiq edən və işığın ikimaqnonlu udulma və səpilmə spektrlərinin nəzəriyyəsini quran F.M.Haşımzadə 1986-cı ildə bu nəticələrə görə müəlliflər kollektivi ilə birlikdə Azərbaycan Respublikasının Dövlət Mükafatına layiq görülmüşdür.

Akad. F.M.Haşımzadə Bakıda yarımkeçiricilərin nəzəriyəsi sahəsində elmi məktəb yaratmışdır. Bu məktəbin nümayəndələri Azərbaycanda və bir sıra xarici ölkələrdə onun başladığı işləri davam etdirirlər. Onun rəhbərliyi ilə 10 elmlər doktoru və 25-dən çox elmlər namizədi hazırlanmışdır. O, 150-dən çox elmi əsərin və bir monoqrafiyanın müəllifidir.

F.M.Haşımzadə pedaqoji fəaliyyət də göstərərək, uzun illər ərzində Bakı Dövlət Universitetinin Fizika fakultəsində tələbələrə nəzəri fizikanın müxtəlif
məsələlərinə dair mühazirələr oxumuşdur.

F.M.Hasımzadənin Akad. elmi işləri bərk cisim fizikasındakı problemlərin geniş dairəsini əhatə edir. Birinci növbədə onun yarımkeçiricilərin zolaq quruluşunun və gəfəs rəqsləri spektrinin grup nəzəriyyəsi əsasında hesablanması üçün nəzəri baza yaratdığı silsilə işlərini gevd etmək lazımdır. F.M.Hasımzadənin inkisaf etdirdiyi metodika bir sıra əhəmiyyətli məsələlərə (laylı və zəncirvari yarımkeçiricilər, seqnetoelektriklər. magnit dielektriklər) tətbia edilmişdir. F.M.Haşımzadə ilk dəfə mürəkkəb tərkibli kristallarda elektron, maqnon və eksiton spektrlərinin analizinə qrup nəzəriyyəsi üsulunu tətbiq etmiş, psevdopotensial metodu ilə yarımkeçirici birləşmələrin zolaq quruluşunu hesablamışdır. O, üçqat birləşmələrin elektron və fonon spektrlərinin ilkin prinsiplərdən tapılması üsulunu vermiş və bir sıra birlşmələr üçün spektrləri hesablamışdır. Onun elmi işlərinin digər bir silsiləsi darzolaqlı yarımkeçiricilər və yarımmetalların nəzəriyyəsinə həsr edilmişdir. F.M.Haşımzadə Keyn spektrli yarımkeçiricilərin və yarımmetalların kinetik, optik və maqnit xassələrinin ardıcıl nəzəriyyəsini yaratmış, onların volt-amper xarakteristikasının geyri-xəttiliyinin yeni mexanizmini askar etmis, həmin tip varımkeçiricilərin anomal magnit xassələrinə malik olmasını göstərmişdir.

Akad. F.M.Haşımzadəni öz həmkarlarından fərqləndirən bir cəhət də onun nəzəri işlərində irəli sürülmüş bir sıra ideyaların eksperimentdə öz təsdiqini tapmasıdır (işığın zonalararası udulmasında maqnetofonon və spinmaqnetofonon rezonansları, Keyn yarımkeçiricilərində elektron qazının maqnit nüfuzluğunun diamaqnit işarəsi, ultrakvant maqnit sahələrində maqnit momentinin doyması və s.).

Akad. Haşımzadənin bir sıra işləri ümumnəzəri mahiyyətə malikdir və bərk cisim fizikasına qrup nəzəriyyəsi metodlarının tətbiqinin təkmilləşdirilməsinə həsr edilib. Firudin müəllim tərəfindən inkişaf etdirilmiş tədqiqat metodları və onun əldə etdiyi konkret elmi nəticələr böyük şöhrət qazanmışdır və bir sıra bərk cisimlərin enerji spektrlərinin, kinetik, optik, maqnit və elastiklik xassələrinin öyrənilməsində geniş tətbiq edilir.

XX əsrin sonları və XXI əsrin əvvəllərində fizikanın inkisafında prioritet istigamətə çevrilmiş aşağı ölçülü sistemlərdə (kvant cuxuru, kvant məftili və kvant nöqtələri) optik və kinetik hadisələrin nəzəriyyəsinin qurulmasında F.M.Haşımzadənin mühüm xidmətləri var. O,  $A^{3}B^{5}$  tipli yarımkeçirici və Cd<sub>1</sub>. "Mn"Te tipli varımmaqnit yarımkeçirci kvant nögtələrində elektron və fononların enerji spektrini hesablamış, parabolik potensiallı yarımkeçirici kvant çuxuruda elektrik keçiriciliyinin, termoelektrik, qalvnomagnit və termomagnit effektlərin nəzəriyyəsini qurmuş, kvant çuxurunda mənfi magnitomügavimətin əmələ gəlməsinin yeni mexanizmini aşkar etmişdir.

Firudin müəllimin kadr hazırlığı sahəsində gördüyü işlər əvəzsizdir. Uzun illər boyunca Fizika İnstitutunda bərk cisimlərin kinetik. optik, elektrik. maqnit, elastiklik xassələrinə aid aparılan elmi tədqiqatlar, hazırlanan dissertasiyaların əksərivyəti F.M.Hasımzadə ilə ki. müzakirə edilir bu da həmin istigamətlərdə tədqiqatların effektivliyini daha da artırır, İnstitut əməkdaşlarının qarşısında duran məsələlərin müvəffəqiyyətlə həll edilməsinə kömək edir.

Bərk cisimlər fizikasına aid bir çox monoqrafiya və elmi məqalələrdə akad. F.M.Haşımzadənin aldığı nəticələrdən istifadə olunmuş və onun əsərlərinə çoxlu sayda istinadlar edilmişdir.

F.M.Haşımzadə elmi və pedaqoji fəaliyyətlə bərabər elmin təşkili sahəsində də işlər görmüşdür. Buna misal olaraq onun təşəbbüsü ilə Fizika İnstitutunda çap olunan "Fizika" elmi-periodik jurnalını göstərmək olar.

Dostları, həmkarları və çoxsaylı tələbələri adından görkəmli alim, gözəl insan Firudin müəllimi 75 illik yubileyi münasibətilə təbrik edir, ona can sağlığı, uzun ömür və elmi fəaliyyətində yeni-yeni nailiyyətlər arzulayırıq.

## AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASININ XƏBƏRLƏRİ Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya 2011 №2



Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor İsgəndər Həsən oğlu Cəfərov respublikada və onun hüdudlarından kənarda elmi fəaliyyətilə geniş tanınan, elmi nəticələri yüksək qiymətləndirilən və öz elmi məktəbi olan görkəmli nəzəriyyəçi fizikdir. Onun əsas elmi fəaliyyət sahəsi yüksək enerjilər fizikası, elementar zərrəciklər və onların qarşılıqlı təsirləri nəzəriyyəsidir. Bu il alimin 70 yaşı tamam olur.

İ.H.Cəfərov 1940-cı il dekabr ayının 30-da anadan olmuşdur. O, 1957ci ildə orta məktəbi, 1962-ci ildə Azərbaycan Dövlət Universitetinin (indiki BDU-nun) Fizika fakültəsini fərqlənmə diplomu ilə bitirmiş, elə həmin il M.V.Lomonosov adına Moskva Dövlət Universitetinin (MDU-nun) aspiranturadaxil olmuşdur. Aspirantlıq sına dövründə o, SSRİ və Almaniyanın tanınmış elmi jurnallarında bir sıra maraqlı elmi əsərlər nəşr etdirmis, namizədlik dissertasiyasını tamamlamış, aspirantura dövrünün başa çatdığı 1966cı ildə MDU-nun nəzəri və riyazi fizika ixtisası üzrə İxtisaslaşmış Elmi Şurasında "Polyarizələnmiş müvəffəqiyyətlə zərrəciklərlə aparılan təcrübələrdə kompleks elektromagnit formfaktorlarının təyini və birfotonlu yaxınlaşmanın tətbiq hüdudunun müəyyənləşdirilməsi imkanları barədə" mövzusunda namizədlik dissertasiyası müdafiə etmişdir.

İ.H.Cəfərov elmi-pedaqoji fəaliyyətə Azərbaycan Politexnik İnstitutunda (indiki Azərbaycan Dövlət Texniki Universitetində) baş müəllim kimi başlamışdır. Lakin elmi yaradıcılığa olan həvəs onu tezliklə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası (AMEA) Fizika İnstitutuna gətirdi. O, 1969-cu ildə ilə Nüvə Fizikası müsabiqə yolu laboratoriyasında baş elmi işçi vəzifəsinə İ.Cəfərovun keçdi. Burada elmi yaradıcılığı geniş vüsət alır, o, tezliklə Nüvə Fizikası laboratoriyasının müdiri vəzifəsinə seçilir. Qeyd edək ki, Fizika İnstitutundakı elmi fəaliyyəti (1969-1985) İ.Cəfərovun həyatında xüsusi mərhələ təşkil edir. Bu dövrdə aldığı elmi nəticələr ona nəinki SSRİ-də, eləcə də xaricdə haqlı şöhrət qazandırmışdır. О. 1979-cu ildə venə də M.V.Lomonosov adına MDU-da "Kalibrlənən SU(2)×U(1) - modellər və elementar zərrəciklərin zəif qarşılıqlı təsiri" mövzusunda doktorluq dissertasiyası müdafiə etmisdir. Nobel mükafatı laureatı, Rusiya EA-nın akademiki V.L.Ginzburg İ. H. Cəfərovun doktorluq dissertasiyası haqqında rəyində qeyd etmişdir: «İsgəndər Cəfərovun elmi nəticələri elementar zərrəciklər fizikasının inkişafına mühüm töhfədir. Onlar universitetlərdə kecilən xüsusi kurslara, eləcə də dərsliklərə daxil edilməyə layiqdir».

1985-ci ildə İ.Cəfərov Y.Məmadına mədəliyev Naxcıvan Dövlət Pedaqoji İnstitutunun (Nax.DPİ-nin) rektoru vəzifəsinə təyin edilmişdir . O, cevrilməsinin institutun universitetə təşəbbüskarı olmuş, onun əsasını qoymuş, institutun nəzdində elmi hissə yaradılmasına nail olmuşdur. Naxçıvan MR-da elm və təhsilin inkişafındakı xidmətlərinə görə o, Ali Sovetin Fəxri fərmanı ilə təltif edilmişdir. 1989-1995ci illərdə N.Tusi adına ADPİ fizika fakültəsinin dekanı. 1995-ci ildən indiyədək Nəzəri fizika kafedrasının müdiri vəzifəsində işləyir.

Professor İsgəndər Cəfərovun elmi yaradıcılığı çoxşaxəli və geniş əhatə dairəsinə malikdir

İlk elmi tədqiqatlarında polyarizələrmiş elektron-pozitron və protonantiproton dəstələrinin toqquşması zamanı baş verən bir sıra proseslərdə zərrəciklərin quruluş və spin xarakteristikaları arasında sıx əlaqə olduğunu aşkar edərək, hadronların (proton və pionun) kompleks elektromagnit formfaktorlarını təyin etmək, eləcə də həyəcanlanma nəzəriyyəsinin birfotonlu yaxınlaşmasının tətbiq meyarını müəyyənləşdirmək üçün öncəgörmələr irəli sürmüş və onların üçün yoxlanılması konkret təcrübələr təklif etmişdir

O, dördfermionlu lokal zəif qarşılıqlı təsir halında spinorların yerdəyişmə qaydasını müəyyən edən məşhur Pauli-Firts münasibətini geyri-lokal garşılıglı halına ümumiləsdirməklə vacib təsir münasibət tapmış və onun köməyi ilə göstərmişdir ki, zəif qarşılıqlı təsirin bir zərrəciklə mübadilə sxeminin məşhur Svinger və Tanikava-Vatanabe modelləri ilə vanası daha bir variantı da mümkündür; o, həmin modeli qurmuş və ətraflı tədqiq etmişdir ; Avstriya fiziki H.Zinql lokal qarşılıqlı təsir halı üçün olan Pauli-Firts münasibətini geyri-lokal qarşılıqlı təsir halına səhvən tətbiq edərək, belə nəticəyə gəlmişdir ki, zəif qarşılıqlı təsirin bir zərrəciklə mübadilə üçüncü sxeminin variantı Svinger modelinə ekvivalentdir və heç bir yeni nəticəyə gətirə bilməz. İ. Cəfərovun yuxarıda qeyd etdiyimiz işlərində bu nəticənin səhv olduğu göstərilmişdir.

İ.H.Cəfərov zəif qarşılıqlı təsirləbozonlarla ötürülməsinə rin skalvar əsaslanan renormalanan modelini irəli sürmüsdür. Bu model bir sıra hallarda təcrübə ilə ziddiyyətə gətirən Tanikava-Vatanabe nəzəriyyəsinə nisbətən daha geniş imkanlara malikdir (lokal limitdə qarşılıqlı təsirin ənənəvi V-A -variantı ilə yanaşı, V+A-variantını da saxlayır). zərrəciklər nəzəriyyəsinin Elementar sonrakı inkişafı (elektromagnit və zəif qarşılıqlı təsirlərin vahid nəzəriyyəsi) bu ideyanın doğruluğunu sübut etdi .

I.H.Cəfərovun elmi tədqiqatının qayəsini elektromaqnit və zəif əsas qarşılıqlı təsirlərin vahid nəzəriyyəsi üzrə islər təskil edir. O, zərrəciklərin elektrozəif qarşılıqlı təsirlərinin SU(2)xU(1)SU(2)xU(1)xU'(1) simmetriya və gruplarına əsaslanan vahid nəzərivyəsinin bir sıra variantını irəli sürmüşdür. Nəzəriyyələrdən biri mütəxəssislər arasında xüsusi maraq doğurmuşdur: məlumdur ki, leptonların elektrozəif qarşılıqlı təsirlərinin vahid Vaynberg-Salam modeli ikikomponentli neytrino sxemi üzrə qurulmuşdur. Bu nəzəriyyəyə analoji olaraq, İ. H. Cəfərov leptonların dördkomponentli neytrino sxemi üzrə vahid elektrozəif qarşılıqlı təsir nəzəriyyəsini yaratmışdır. Maraqlıdır ki, bu nəzəriyyə elə yeni, incə effektlərə gətirir ki, onların təcrübədə öyrənilməsi bu gün də həll edilməmiş qalan vacib bir məsələnin həllinə isıq salardı: təbiətdə neytrino sxemlərindən hansı - ikikomponentli yoxsa dördkomponentli sxem daha realdır? Akademik B.Pontekorvo İ.H.Cəfərovun bu nəzəriyyəsini yüksək qiymətləndirmişdir.

Təbiətin leptonlara–elektron, müon və taona – nəzərən simmetrik (universal) olub-olmaması elementar zərrəciklər fizikasının vacib məsələlərindəndir. Bu suala cavab vermək üçün İ.H.Cəfərov leptonların növünə görə həssas olan bir sıra effektlər tapmışdır ki, onların təcrübədə öyrənilməsi bu məsələnin həllinə işıq salardı.

Ulduzların nevtrino süalanmasını, təbiətdə mövcud olan neytrino növlərinin sayı ilə baglı məsələləri ,elektronpozitron cütünün fotonun müşayiətilə neytrino-antineytrino cütünə annigilyasiprosesi vasitəsilə nevtrinoların vası qevdə alınması imkanlarını, magnit sahəsində elektron (pozitron) qazının nevtrinolar tərəfindən asimmetrik qızdırılması və buradan irəli gələn astrofiziki nəticələri tədqiq etmiş və müxtəlif öncəgörmələr irəli sürmüsdür.

Prof. İ.H.Cəfərov respublikanın və bir sıra xarici ölkələrin mötəbər jurnallarında nəşr edilmiş 160-dan çox elmi əsərin, 8 dərslik, dərs vəsaiti və elmi kütləvi kitabın müəllifidir. Respublika Təhsil Nazirliyi tərəfindən universitet tələbələri üçün dərslik kimi təsdiq edilmiş «Elementar zərrəciklər fizikasının əsasları» kitabı prof.İ.H. Cəfərovun elmi-pedaqoji fəaliyyətində xüsusi önəm daşıyır və respublikada bu sahədə yeganə dərslikdir.

Prof. İ.H.Cəfərov elementar zərrəciklər nəzəriyyəsi sahəsində elmi məktəb yaratmış, onun elmi məsləhətçiliyi ilə 2 doktorluq, elmi rəhbərliyi ilə 6 namizədlik dissertasiyaları müdafiə edilmişdir.

Prof. İ.H.Cəfərovun elmi nəticələri ölkəmizdə və onun hüdudlarından kənarda elmi ictimaiyyətə yaxşı məlumdur və mütəxəssislər tərəfindən yüksək qiymətləndirilir. Bu nəticələr mütəmadi olaraq Azərbaycan Elmlər Akademiyasının ən mühüm nailiyyətləri sırasına daxil edilmiş, onlara dünyanın məşhur alimləri çoxsaylı istinadlar etmişlər.

Prof. İ.H.Cəfərov həmişə geniş ictimai və elmi-təşkilatı fəaliyyət göstərmişdir. Hazırda, ümumrespublika «Fizika» və «Pedaqoji Universitetin Xəbərləri» jurnallarının redaksiya heyətinin, BDUnun nəzdində fəaliyyət göstərən fizikariyaziyyat elmləri üzrə İxtisaslaşmış Müdafiə Şurasının, AMEA yanında nüvə və elementar zərrəciklər fizikası problemləri üzrə Koordinasiya Şurasının, Respublika Astrofizika Cəmiyyətinin, ADPU-nun Elmi Şurasının və s. üzvüdür.

İsgəndər müəllim sadəliyi, obyektivliyi və xeyirxahlığı ilə indiyədək birgə işlədiyi və ünsiyyətdə olduğu insanların dərin rəğbətini qazanmışdır. O, bu gün də tükənməz enerji və cavanlıq həvəsilə elmi və pedaqoji fəaliyyətini davam etdirir.

Görkəmli nəzəriyyəçi-fizik alim, istedadlı elm və təhsil təşkilatçısı, fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor İsgəndər Həsən oğlu Cəfərovu 70 illik yubileyi münasibətilə ürəkdən təbrik edir, ona möhkəm cansağlığı, elmi və pedaqoji fəaliyyətində yeni-yeni uğurlar arzulayırıq!

Xəbərlər jurnalının Fizika və astronomiya seriyasının baş redaktoru Akademik M.İ.Əliyev və redaksiya heyəti

## MÜNDƏRİCAT

Supersimmetrik $SU(2) \times U(1) \times U'(1)$ modelində adi fermionların və onların
superpartnyorlarının kütlələri
F.T.Xəlil-Zadə, B.I.Mehdiyev, X.A.Mustafayev.
$TICrS_2$ və $TICrSe_2$ laylı bırləşmələrin maqnıt faza keçidi haqqında
R.Q.Vəliyev, R.Z.Sadixov, E.M.Kərimova, Yu.Q.Əsədov, N.Z.Həsənov
Germaniuma bənzər Ge-Si <cu,ga,sb> kristallarında elektronların yürüklüyü</cu,ga,sb>
L.A.Hüseynli, Z.M.Zeynalov, V.K.Kazimova, H.X.Əjdərov
CuS nanozərrəciklərinin ion mubadiləsi yolu ilə electrolit mənlullardan formalaşması
M.B.Muradov, Q.M.Eyvazova, K.Turan
P. 7 Mehdiyeye
Al TiW PtSi/n Si Sottki diodlarının inductiv vassolarinin tezlik garginlik y
temperaturdan asılılığı
Í M Əfəndiyeva
Y-Ba-Cu-O və Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemlərində müxtəlif elementlərin əvəz olunmasınu
ifratkeciriciliya tasiri
V M Əliyev 40
AlGaAs-GaAs-günəs elementlərinin fotoelektrik xassələrinə sürətləndirilmis elektror
süalarının təsiri
R.S.Mədətov, Q.M.Susidi, A.M.Allahverdiyev, Y.M.Mustafayev
Yb ilə aşqarlanmış GaS monokristallarının foto- və termolüminessensiyası
B.H.Tağiyev, S.A.Abuşov, O.B.Tağiyev, Q.Y.Eyyubov
Karnozinin mis atomları və su molekulları ilə dimer komplekslərinin koordinasiya
rabitələrinin atom orbitallarının məskünlaşmasının kvant-kimyəvi analizi
S.D.Demuxamedova, İ.N.Əliyeva, N.M.Qocayev
FeGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> – ün dielektrik itkisinin tezlik və temperaturdan asılılığı
N.N.Niftiyev, O.B.Tağiyev, A.Ə.Nəbiyev, F.M.Məmmədov, F.A.Kazımova78
Relyativistik kvant zərrəciyi δ-şəkilli potensiyal sahədə-relyativistik "deltahidrogen"
Ş.M.Nağıyev, G.H.Quliyeva
Uranilortosilikatın İQ spektroskopik tədqiqi
M.N.Mirzəyev, N.M.Hacıyeva, A.A.Qəribov, R.N.Mehdiyeva
$Co_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_4$ ferrimaqnitin EPR spektri
E.Ə.Eyvazov, U.S.Paşabəyova, S.Ş.Qurbanov, V.I.Hüseynov
TlGaTe <sub>2</sub> kristalının dielektrik nüfuzluğunun və elektrik keçiriciliyinin xüsusiyyətləri
A.P.Abdullayev
Aromatik nitrobirləşmələrin hidrogenləşməsi üçün nanonikel əsasında katalizatorlar
F. I əqavı, E.E. Ramazanova, L.Bayramı, R.S. Qurbanov, $\Theta$ .L. Şabanov103
A B' Kristallarinin surətli elektronlar və qamma kvantlarla şualanmasının elektrik və
Optik Xassələrinə təsiri S.S. Decideve
S.S.Kəşildova
Qanina şuaların sinsium əsasında nazirlanınış ikibaryem suukturun elekuonziki və
$\mathbf{R} \leq \mathbf{M}_{\text{PARTON}} + \mathbf{F} = \mathbf{P} \leq \mathbf{M}_{\text{PARTON}} + \mathbf{V} \leq \mathbf{M}_{\text{PARTON}} + \mathbf{M}_{\text{PARTON}} + \mathbf{F} = \mathbf{M}_{\text{PARTON}} + \mathbf{M}_{PARTON$
$(In-A\sigma-A_{11})$ -Ph <sub>1</sub> Mn <sub>2</sub> Te-kontaktinda corovanin ayma meyanizmi
T C $\partial$ Diveya G C Abdinova N M Axundova S Z Coforova 124
TISe-FrSe sisteminin faza tarazlığının övrənilməsi və TIFrSe hirləsməsində daşınmı
xassələri
F.M.Seyidov, E.M.Kərimova, N.Z.Həsənov, A.Ə.İsayeva, K.M.Hüseynova131

MÜNDƏRİCAT	
Nanoölçülü magnit xassəli dəmir oksidlərinin SU, SU-polimer sistemlərində	alınması
prosesinin tədqiqi	
E.Ə.Məsimov, E.H.İsmayilov, Ç.R.Fərəcov	135
AgInSe2 nazik təbəqələrində ifratquruluşlu fazaların yaranması	
D.İ.İsmayilov, N.K.Kərimova	138
Müxtəlif şəraitlərdə alınmış selenin optik spektrləri	
N.Z.Cəlilov	141
Qaz qarışığından hidrogen-sulfidin fotolytik parçalanma kinetikasınır	n riyazi
modelləşdirilməsi	
S.A.Hüseynova, H.M.Mahmudov, K.M. Əhmədli, İ.A.Məmmədyarova	150
GaSe nanohissəciyinin struktur analizi və bəzi optik və fotoelektrik xassələri	
A.H.Kazimzadə, A.M.Əliyeva, A.A.Salmanova, V.M.Salmanov	156
Samarıumla aşqarlanmış $B_{12}Te_3$ - $B_{12}Se_3$ nazık təbəgələrin elektrofiziki xassələri	
S.I.Mehdiyeva, N.M.Abdullayev, N.R.Məmmədov, A.M.Kərimova, V.Z.Zeynalo	V,
S.Q.Quluzadə	161
Sılısıd Pt/Nı əsasında güclü Şottkı dıodunun alınması texnologiyası	
E.Ə.Kərimov.	166
Fibroin lifin daxilinə fizetin molekullarının diffuziyasının üçüncü mərhələsi	1.60
Y.H.Şükürlü	169
RY TAU ulduzunun UB spektrində dəyişmələr	. – .
N.Z.Ismayılov, N.D.Adıgözəlzadə	174
Akademik F.M.Haşımzadə - 75	
I.H.Cələrov - /U	181

## CONTENTS

The masses of the ordinary fermions and their superpartners in the supersymmetric $SI_{1}(2) \cup I_{2}(1) \cup I_{2}(1) \cup I_{2}(1)$
$SU(2) \times U(1) \times U(1)$ model E T Khalil Zada P I Mahdiyay Kh A Mustafayay 2
About a magnetic phase transition in the layered compounds TICrS. TICrSe.
R G Velivev R Z Sadukhov E M Kerimova Vu G Asadov N Z Gasanov 7
Mobility of clostrong in germanium similar Go Si-Cu Go Sh> erustals
L A Gusavnli Z M Zavnalov, V K Kvazimova, G Kh Azhdarov, 12
E.A. Ouseyiiii, Z.W. Zeyiidiov, V.K. Kydziiiiova, O.Kii. Aziidaiov
M P Mundov G M Europa P Turan
Oxides with structure of tetragonal tungsten bronze
P.7 Mehdiova
Frequency voltage and temperature effects on the inductive properties of
Al-TiW-PtSi/n-Si Schottky diodes
I M A fandiyeya
The influence of substitude by various elements in $V_Ba_U = 0$ and $Bi_Sr_Ca_U = 0$
systems on its superconductor properties
V M Aliev 40
Influence of accelerated electron radiation on the fotoelectric properties of AlGaAs-GaAs
solar cells
R S Madatov G M Sujudi A M Allahverdiev U M Mustafaev 56
Photoluminescence and thermoluminescence of the GaS single crystals rare earth $VB^{3+}$
ions doned
B G Tagiev S A Abushov $O$ B Tagiev G V Evultov 60
Quantum-chemical analyses of atomic orbitals populations of the coordination bonds in
the dimeric carnosine complexes with conner atoms and water molecules
S D Demukhamedova I N Alieva N M Godiavev 65
The frequencies and temperature dependence of dielectric loss in FeGasS <sub>4</sub>
N N Niffivev $O$ B Taghiyev A A Nabiyev F M Mammadov F A Kazimova 78
Relativistic quantum particle in $\delta$ -function potential field - relativistic "deltabydrogen"
Sh M Nagiyev G H Guliyeva 82
IR spectroscopic of uranilortosilicates
M N Mirzavev N M Haciveva A A Oaribov R N Mehdiveva 88
$FSR-spectrum of Co_{0.2}Cr_{0.2}S_{4}$ compound
F A Evyazov U S Pashabevova S Sh Gurbanov V I Husevnov 92
Feature of the conductivity and dielectric constant of TlGaTe <sub>2</sub> crystals
A P Abdullavev 96
Nano nickel-based catalysts for hydrogenation of aromatic nitro compounds
Firoozeh Taghavi E E Ramazanova L Bairami R S Gurbanov A L Shabanov 103
The influence of irradiation of fast electrons and gamma-quanta on optical and transport
properties of $A^3B^5$ crystals
Sh Sh Rashidova 113
Effects of gamma radiation on the electrophysical and photovoltaic parameters
doublebarriers structure on the basis of silicon
R.S.Madatov, F.P.Abasov, U.M.Mustafaev
Current flow mechanism in contact (In-Ag-Au)-Pb <sub>1-v</sub> Mn <sub>v</sub> Te
T.Daliyeva, G.J.Abdinova, N.M.Akhundova, S.Z.Jafarova. 126
Phase diagram of the TISe – ErSe system and transport properties of compound TIErSe <sub>2</sub>
F.M.Seyidov, E.M.Kerimova, N.Z.Gasanov, A.A.Isayeva, K.M.Guseynov
The study of nanosized magnetic iron oxides particles formation in water-polymer system
E.A.Masimov, E.H.Ismailov, C.R.Faracov

CONTENTS
Formation super structural phases in thin films of AgInSe <sub>2</sub>
D.I.Ismailov, N.K.Kerimova
Optical spectra of the selenium received under various conditions
N.Z.Jalilov
Mathematical modeling of the kinetics of the photolytic decomposition of hydrogen sulfide photolytic in gas mixtures
S.A.Huseynova, H.M.Mahmudov, K.M.Ahmadli, I.A.Mammadyarova150
Structural analysis and some optical and photoelectrical properties of nanoparticles GaSe
A.G.Kazimzadeh, A.M.Alieva, A.A.Salmanova, V.M.Salmanov156
Electrophysical properties of Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> films samarium doped
S.I.Mekhtiyeva, N.M.Abdullayev, N.R.Memmedov, A.M.Kerimova, V.Z.Zeynalov,
S.Q.Quluzade
The technology for development of high – power Shottky diode on the basis of nickel- silicide
E.A.Kerimov
The third stage of process of diffusions in the threads of the fibroin of the molecule of fisetin
Y.H.Shukurlu
UV spectra variability of the RY TAU
N.Z.Ismailov, H.N.Adigozalzade
Academician F.M.Gashimzade – 75
I.H.Jafarov – 70

## СОДЕРЖАНИЕ

Массы обычных фермионов и их суперпартнеров в суперсимметричной
SU(2)(U(1)(U((1) модели
Ф.Т.Халил-Заде, Б. И.Мехтиев, Х.А.Мустафаев
О магнитном фазовом переходе в слоистых соединениях TlCrS2, TlCrSe2
Р.Г.Велиев, Р.З.Садыхов, Э.М.Керимова, Ю.Г.Асадов, Н.З.Гасанов7
Подвижность электронов в германиеподобных кристаллах Ge-Si <cu,ga,sb></cu,ga,sb>
Л.А.Гусейнли, З.М.Зейналов, В.К.Кязимова, Г.Х.Аждаров12
Формирование наночастиц сульфида меди путем ионного обмена из растворов
электролитов
М.Б.Мурадов, Г.М.Эйвазова, Р.Туран17
Оксиды со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы
Р.З.Мехтиева
Зависимость индуктивных свойств диодов Шоттки Al-TiW-PtSi/n-Si от частоты,
напряжения и температуры
И.М.Эфендиева
Влияние замещения различных элементов в системах Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O
на их сверхпроводимость
В.М.Алиев
Влияние ускоренных электронов на фотоэлектрические свойства солнечных
элементов на основе AlGaAs-GaAs структур
Р.С.Мадатов, Г.М.Сусиди, Ф.М.Аллахвердиев, Ю.М.Мустафаев56
Фото- и термолюминесценция кристаллов GaS, активированных иттербием
Б.Г.Тагиев, С.А.Абушов, О.Б.Тагиев, Г.Ю.Эйюбов60
Квантово-химический анализ заселенностей атомных орбиталей координационных
связей в димерных комплексах карнозина с атомами меди и воды
С.Д.Демухамедова, И.Н.Алиева, Н.М.Годжаев
Зависимость диэлектрических потерь в FeGa2S4 от частоты и температуры
Н.Н.Нифтиев, О.Б.Тагиев, А.А.Набиев, Ф.М.Мамедов, Ф.А.Кязимова78
Релятивистская квантовая частица в одномерном (-образном потенциальном поле –
релятивистский "дельтаводород"
Ш.М.Нагиев, Г.Г.Кулиева
ИК-спектроскопическое исследование уранилортосиликатов
М.Н.Мирзоев, Н.Н.Гаджиева, А.А.Гарибов, Р.Н.Мехтиева
ЭПР спектры Co0.7Cu0.3Cr2S4
Э.А.Эйвазов, У.С.Пашабекова, С.Ш.Курбанов, В.И.Гусейнов
Особенности проводимости и диэлектрической проницаемости кристалла TlGaTe2
А.П.Абдуллаев
Катализаторы на основе наноникеля для гидрирования ароматических
нитросоединений
Ф. Тагави, Э.Э.Рамазанова, Л.Байрами, Р.С.Гурбанов, А.Л.Шабанов103
Оптические и кинетические свойства кристаллов A <sup>3</sup> B <sup>5</sup> , облученных быстрыми
электронами и гамма квантами
Ш.Ш.Рашидова
Влияние гамма облучения на электрофизические и фотоэлектрические параметры
двухбарьерной структуры на основе кремния
Р.С.Мадатов, Ф.П.Абасов, Ю.М.Мустафаев122
Механизм протекания тока в контакте (In-Ag-Au)-Pb1-хМпхТе
Т.Д.Алиева, Г.Дж.Абдинова, Н.М.Ахундова, С.З.Джафарова126