

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası
Fizika-Riyaziyyat və Texnika Elmləri Bölməsi
Fizika İnstitutu

2

Fizika

Cild

II

1996

Bakı * Elm

ЭФФЕКТ ИНДУЦИРОВАННОЙ СОБСТВЕННЫМ СВЕТОМ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$

В.А. АЛИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана
Баку-143, пр. Г. Джавида, 33
(Поступило 12.03.96)

В монокристаллах $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$ впервые зарегистрирован и систематически исследован эффект индуцированной собственным светом фотопроводимости. Эффект связан с возбуждением дырок длинноволновым светом с уровней прилипания, заполненных в результате предварительного облучения светом из области собственного поглощения.

Кристаллы $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$ отличаются высокой фоточувствительностью, ибо, при $h\nu_{\text{max}}$ отношение $R_t/R_c=582$. Интегральная фото- и токовая чувствительности составляют $S_f=13.2 \text{ мкА/лм}\cdot\text{В}$ и $S_t=132 \text{ мкА/лм}$, соответственно. Это свидетельствует о наличии в этих кристаллах очевидных центров, обладающих высокой асимметрией сечений захвата электрона и дырки.

На рис. 1 представлено спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$ без предварительной засветки (кривая 1) и после предварительной засветки из области собственного поглощения с энергией фотонов 2,4 эВ (кривые 2 и 3). Сравнение кривых показывает, что предварительное освещение в течение 15+30 сек. приводит к росту фототока в 10+100 раз. Измерения проводились в омическом режиме, что исключает заполнение уровней прилипания инжектированными в объем кристалла неравновесными носителями тока. Глубина залегания центров, ответственных за примесную фотопроводимость, составляет 0,85 и 1,6 эВ от верхнего края валентной зоны. В момент включения длинноволнового света из области 0,85+1,6 эВ релаксация фототока имеет "вспышечный" характер. На рис. 2 показана кривая релаксации фототока при освещении кристалла светом с энергией фотонов 1,6 эВ после предварительного освещения собственным светом в течение 30 сек. Спад индуцированного фототока существенно замедляется задолго до достижения уровня темновой проводимости. В отличие от этого, при освещении кристалла светом 1,9 эВ наблюдается кинетика, характерная для обычной стационарной примесной фотопроводимости.

Следует отметить, что без предварительного освещения кристаллов собственным светом имеет место примесная фотопроводимость в области 0,85+1,6 эВ, что свидетельствует о наличии в равновесном состоянии кристалла на дырочных уровнях прилипания пустых мест, количество которых должно соответствовать количеству электронов на рекомбинационных центрах. Таким образом, мы имеем дело с полупроводниковым кристаллом, содержащим один тип уровней прилипания и центры рекомбинации одного сорта.

Взаимодействие света с захваченным на ловушке носителем тока характеризуется сечением захвата фотона этим центром q_p (см^2). Тогда количество актов возбуждения дырок с уровней прилипания в зону проводимости в секунду может быть представлено в виде произведения $q_p \cdot I \cdot P_D$, где I - интенсивность длин-

новолнового света, P_D - концентрация заполненных ловушечных центров.

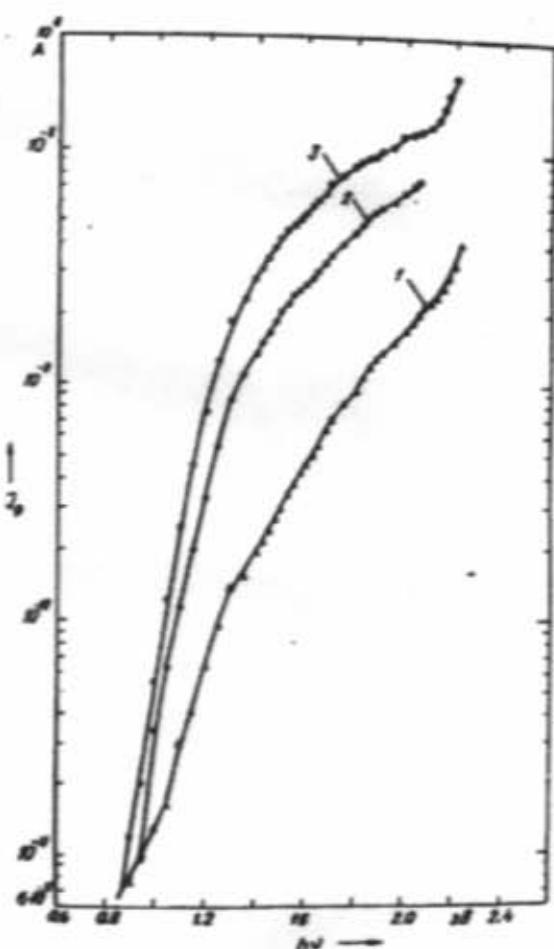


Рис. 1. Спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов $TlInS_{1.6}Se_{0.4}$:
1 - без предварительной засветки;
2 - после засветки 15 сек светом с $h\nu=2.4 \text{ эВ}$;
3 - после засветки 30 сек светом с $h\nu=2.4 \text{ эВ}$.

На рис. 3 приведена зонная схема, иллюстрирующая кинетику опустошения дырочных центров захвата. Как следует из кинетики фототока (рис. 2) абсолютное значение фототока при 1,9 эВ (переход 1 на рис. 3) почти на порядок меньше, чем при 1,6 эВ, обусловленное переходами 2 на рис. 3.

Поэтому естественно предположить, что в кристаллах $TlInS_{1.5}Se_{0.4}$ имеются центры захвата для дырок, концентрация которых намного превышает концентрацию всех других ловушек. Тогда условие зарядовой нейтральности кристалла после его возбуждения может быть записано в виде:

$$p + p_t = n_r$$

где p - концентрация свободных дырок в валентной зоне, p_t - концентрация дырок на рассматриваемых уровнях захвата, n_r - концентрация электронов на рекомбинационных центрах, определяющих время жизни свободных носителей. Если, как обычно, $p < p_t$, то можно считать, что в этом случае время жизни τ_p возрастает по мере опустошения центров захвата, т.е. рекомбинация идет по бимолекулярному

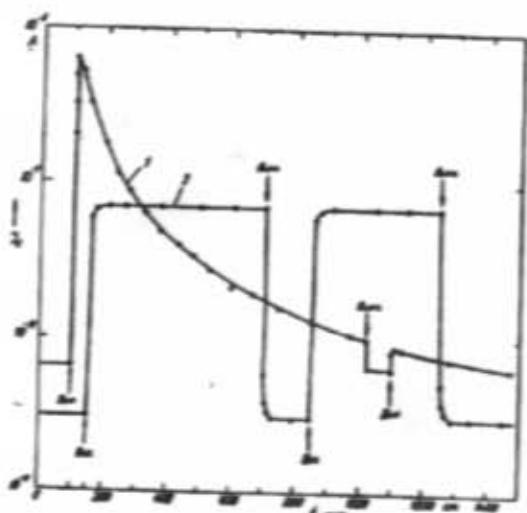


Рис.2. Кривая релаксации фототока
1 - при включении света $h\nu=1.6$ эВ;
2 - при включении света $h\nu=1.9$ эВ.

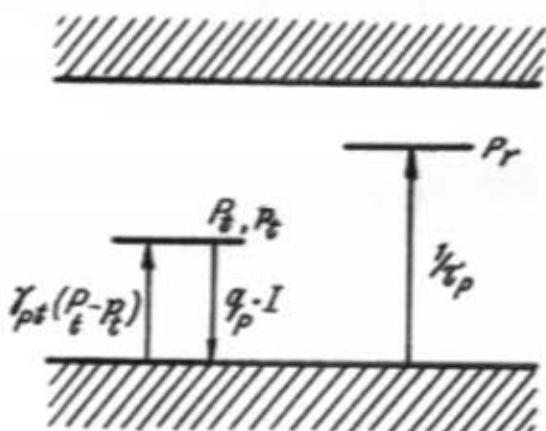


Рис.3. Зонная схема, иллюстрирующая кинетику оптического опустошения дырочных центров захвата.

механизму: (если $\tau_p \sim \frac{1}{P_t}$, то мы говорим о бимолекулярной кинетике рекомбинации). При оптическом возбуждении дырок с уровней прилипания согласно схеме переходов, представленной на рис. 3, кинетические процессы могут быть описаны следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dp}{dt} = q_p I p_t - p \gamma_{pr} n_r - p \gamma_{pr} (P_t - p_t) \quad (1)$$

$$\frac{dp_t}{dt} = -q_p I p_t + p \gamma_{pr} (P_t - p_t) \quad (2)$$

здесь $\gamma_{pr} = v S_{pr}$ - коэффициент рекомбинации дырки на центре. Теперь из-за непрерывно изменяющихся условий оптического возбуждения и рекомбинации носителей невозможно достаточно просто получить зависимость $p(t)$, описывающую кривую релаксации фототока $I=I(t)$ на всех стадиях. Поэтому мы рассмотрим отдельно процессы нарастания и спада индуцированной фотопроводимости.

Если рекомбинация преобладает над повторным захватом (что наблюдается на начальных стадиях), то в уравнениях (1) и (2) можно опустить член $P \gamma_{pr} (P_t - p_t)$. Решая в этих условиях (2), получим зависимость концентрации захваченных носителей от времени:

$$p_t(t) = P_{t_0} \exp(-q_p I t) \quad (3)$$

Здесь P_{t_0} - начальная концентрация захваченных носителей. Подставив (3) в уравнение (1), получим после интегрирования

$$p(t) = \frac{q_p I}{\gamma_{pr}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{P_{t_0} \gamma_{pr}}{q_p I} (1 - e^{-q_p I t}) \right] \right\}$$

Представив экспоненту в виде ряда и ограничиваясь при малых t первыми двумя членами этого разложения, находим уравнение кривой нарастания фототока на начальных стадиях его релаксации

$$p(t) = \frac{q_p I}{\gamma_{pr}} (1 - e^{-P_{t_0} \gamma_{pr} t}) \quad (4)$$

Очевидно, условие малости t эквивалентно условию $P_{t_0} = \text{const}$. С возрастанием времени рекомбинация по-прежнему будет преобладать над повторным захватом, однако темп возбуждения дырок с уровнями примерно сравняется с темпом их возвращения на эти же уровни.

В предположении, что к этому моменту уровни ловушек уже будут заполнены слабо ($p_t < P_{t_0}$), можно записать, что

$$q_p I P_t \approx p \gamma_{pr} p_t \quad \text{т.е.} \quad p = P_{t_0} \frac{q_p I}{\gamma_{pr} p_t} \quad (5)$$

Из уравнений (1) и (2), используя соотношение (5), получим выражение дальнейшего изменения концентрации захваченных носителей со временем:

$$\frac{dp_t}{dt} = -P_t^2 \frac{q_p I \gamma_{pe}}{P_t \gamma_{pe}} \quad (6)$$

Очевидно, переход от нарастания тока к его спаду произойдет за весьма короткий промежуток времени

$$t_{\max} \approx \frac{P}{dp/dt}$$

За этот период скорость рекомбинации, непрерывно увеличиваясь вследствие возрастания концентрации свободных носителей, станет равной скорости оптического опустошения дырок. Здесь $P = \frac{q_p I}{\gamma_{pe}}$, а

$$\frac{dp}{dt} \approx P_{t_0} q_p I. \text{ Следовательно,}$$

$$t_{\max} \approx \frac{1}{\gamma_{pe} P_{t_0}} \quad (7)$$

Подставляя в эту формулу возможные значения γ_{pe} и P_{t_0} ($10^{-9} \text{ см}^{-3}\text{s}^{-1}$ и 10^{11} см^{-3}), легко убедиться, что t_{\max} очень мало. В течение этого промежутка времени, опустошаясь по экспоненциальному закону (3), дырочные уровни прилипания лишь незначительно изменят свою заселенность. Поэтому к началу спада фототока концентрацию заполненных ловушек все еще можно считать равной P_{t_0} . Решая при этом условии уравнение (6), получим

$$P_t = \frac{1}{1 + P_{t_0} k t} \quad (8)$$

где

$$k = \frac{q_p I \gamma_{pe}}{P_{t_0} \gamma_{pe}} \quad (9)$$

Подставляя найденное значение P_t в соотношение (5), находим

$$P_t = \frac{q_p I \frac{P_{t_0}}{\gamma_{pe} P_t}}{1 + q_p I \frac{\gamma_{pe} P_{t_0}}{\gamma_{pe} P_t} t} \quad (10)$$

т.е. спад индуцированной примесной фотопроводимости со временем в этом случае подчиняется гиперболическому закону.

При сильном повторном захвате условие (5) выполняется с самого начала. Уже в первые мгновения после включения примесного света, возбуждающего дырки, между уровнями и валентной зоной устанавливается динамическое равновесие, изменяющееся лишь в результате одновременного протекания сравнительно медленного процесса рекомбинации. При этом спадающая ветвь релаксационной кривой также описывается гиперболой (10).

Из зависимости $I = I(t)$, представленной на рис. 2, была рассчитана зависимость $P = P(t)$ с точностью до множителя μ (подвижность дырок). Далее, при помощи соотношения (10) было определено среднее значение γ_{pe} , которое составляет $5,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-3}\text{s}^{-1}$. Зная значение γ_{pe} , можно найти сечение захвата дырок на соответствующие рекомбинационные уровни. Согласно формуле $\gamma_{pe} = V_{pe} S_{pe}$, где V_{pe} - тепловая скорость дырок, получаем $S_{pe} = 10^{-20} \text{ см}^2$. Столь низкое значение S_{pe} обуславливает большое время жизни основных носителей (т.е. дырок). Этим объясняется наблюдаемое в экспериментах высокое значение фоточувствительности. Как следует из рис. 2, при включении света максимальное значение фототока достигается за $t_{\max} = 5$ сек. Подставляя в формулу (7) значения γ_{pe} и t_{\max} , можно определить P_{t_0} . Для кристаллов $TlInS_{1-x}Se_{x/4}$ $P_{t_0} = 3,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, кристаллы $TlInS_{1-x}Se_{x/4}$ обнаруживают фоточувствительность в длинноволновом участке спектра, появляющуюся после предварительного освещения образцов при температуре жидкого азота светом из области собственного поглощения.

V.Ö. Əliyev

$TlInS_{1-x}Se_{x/4}$ MONOKRİSTALLARINDA MƏXSUSI İŞQQLA İNDÜKSİYALANMIŞ FOTOKEÇİRİCİLİK

$TlInS_{1-x}Se_{x/4}$ monokristallarında ilk defa olaraq məxsusi işqqla induksiyalanan fotokeçiricilik qeyde alınmış ve sistemli şərtde tədqiq olunmuşdur. Bu effekt məxsusi işqlanma neticəsində deşiklərə dolmuş yarıma seviyyələrinin infraqırmızı işqqla boşalması ilə elaqədardır.

V.A. Alyev

THE EFFECT OF THE INDUCED PHOTOCONDUCTIVITY BY THE INTRINSIC LIGHT IN SINGLE CRYSTALS $TlInS_{1-x}Se_{x/4}$

At first the effect of the induced photoconductivity by the intrinsic light in single crystals $TlInS_{1-x}Se_{x/4}$ is registered and systematically investigated. This effect connects with the excitation of holes by the long-wave light from the attachment levels filled after the irradiation by the light from the intrinsic absorption region.

Редактор: Б.Г. Тагиев

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВОЛНЫ В БЕСКОНЕЧНОЙ СВЕРХРЕШЕТКЕ

Э.Р. ГУСЕЙНОВ

*Институт Физики АН Азербайджана
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33
(Поступило 12.03.96)*

Рассмотрено распространение электромагнитных волн в слоистой среде, диэлектрическая проницаемость которой является простой периодической функцией в направлении, перпендикулярном поверхности слоев. Получено дисперсионное уравнение и общее решение волнового уравнения в TE и TM-поляризациях.

Слоистая среда, состоящая из чередующихся слоев с толщинами a , d и с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε , соответственно, является простейшей моделью полупроводниковых сверхрешеток, которые могут использоваться в различных устройствах оптоэлектроники и рентгеновской оптики. С этой точки зрения значительный интерес представляет изучение электромагнитных свойств и поляризационных эффектов в таких системах. В данной работе рассматривается распространение электромагнитных волн в бесконечной слоистой среде, диэлектрическая проницаемость которой является простой периодической функцией координаты z в направлении перпендикулярном поверхности слоев. Аналогичная задача для слоистой системы конечной толщины рассматривалась в [1].

Пусть плоскость xy совпадает с границей раздела слоев типа a и d , а координата $z=z'+N(a+d)$, где z' - это z -координата внутри "нулевой ячейки" $-d \leq z' \leq a$, $N=0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Тогда в рассматриваемой модели

$$\varepsilon(z) = \begin{cases} \varepsilon & -d < z' < 0 \\ \varepsilon_1 & 0 < z' < a \end{cases} \quad (1)$$

для любого N , т.е. $\varepsilon(z)$ является периодической функцией с периодом $a+d$. Поскольку в плоскости слоев наша система однородна, можно искать решения уравнений Максвелла в виде плоских волн

$$\vec{E}(\vec{\rho}, z, t) = \vec{E}(\vec{k}, z, \omega) e^{i(\vec{k}\vec{\rho}-\omega t)} \quad (2)$$

где $\vec{\rho}$ и \vec{k} - двумерные векторы. Не ограничивая общности, можно считать, что волновой вектор \vec{k} направлен по оси y , т.е. в компонентах $\vec{k}(0, k)$.

Рассмотрим две независимые поляризации - TE-волны и TM-волны.

1.TE-волны.

В этом случае Фурье-компоненты электрического поля $\vec{E}(\vec{k}, z, \omega)$ имеет отличную от нуля только x -проекцию и из уравнений Максвелла следует, что отличным от нуля также y и z -проекции магнитного поля, т.е. $E(E, 0, 0)$ и $H(0, H_y, H_z)$, причем E удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 E}{dz^2} + \left[\varepsilon(z) \frac{\omega^2}{c^2} - k^2 \right] E = 0, \quad (3)$$

$$\text{а } H_y = -\frac{i c}{\omega} \frac{d E}{d z} \quad \text{и } H_z = -\frac{c k}{\omega} E.$$

Решение уравнения (3) в "нулевой ячейке" очевидно

$$E = \begin{cases} A_1 e^{i \varphi_{1,2} z'} + A_2 e^{-i \varphi_{1,2} z'} & 0 < z' < a \\ B_1 e^{i \varphi_{1,2} z'} + B_2 e^{-i \varphi_{1,2} z'} & -d < z' < 0 \end{cases} \quad (4)$$

$$\text{где } \varphi_{1,2} = \sqrt{\varepsilon \frac{\omega^2}{c^2} - k^2}, \quad \varphi_{1,2} = \sqrt{\varepsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} - k^2},$$

а $A_{1,2}$ и $B_{1,2}$ - произвольные константы.

Для того, чтобы найти решение на всей оси z , воспользуемся теоремой Флокса [2], согласно которой среди решений линейного однородного дифференциального уравнения второго порядка с периодическими коэффициентами должно быть два линейно-независимых, удовлетворяющих условию

$$\varphi_{1,2}(z + N(a+d)) = \lambda_{1,2}^N \varphi_{1,2}(z), \quad (5)$$

где $\lambda_{1,2}$ - некие константы. Таким образом, зная такие решения в "нулевой ячейке", можно с помощью этой теоремы распространить их на всю ось z и, взяв затем линейную комбинацию этих решений с произвольными коэффициентами, получить общее решение уравнения (3) на всей оси.

Константы $\lambda_{1,2}$ можно представить в виде

$$\lambda_{1,2} = e^{\pm i K_z^{(1,2)}(a+d)}, \quad (6)$$

причем величины $K_z^{(1,2)}$ в данном случае должны быть действительными, поскольку мы ищем ограниченные на z решения.

На всех границах слоев должны сплавляться тангенциальные составляющие полей. Сшивание E и H_z в точке $z=0$ дает возможность выразить $B_{1,2}$ через $A_{1,2}$, а сшивание на границе двух "ячеек" в точке a приводит к однородной системе уравнений для $A_{1,2}$, условия разрешимости которой дает дисперсионное уравнение

$$k_z^{(1,2)}(a+d) = \pm \arccos[\cos \alpha d \cos \alpha_1 a - \\ - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1}{\alpha} + \frac{\alpha}{\alpha_1} \right) \sin \alpha d \sin \alpha_1 a] = \pm k_z(a+d), \quad (7)$$

связывающее ω , k и k_z .

Величина $\pm k_z(a+d)$ определяет разность фаз в соседних ячейках. При заданных ω и k она фиксируется дисперсионным уравнением (7). Если же задавать

этую разность фаз, т.е. k_z и k , то дисперсионное уравнение определяет зависимость $\omega(k_z, k_z)$ в области существования ТЕ-волн

$$\left| \cos \alpha d \cos \alpha_1 a - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1}{\alpha} + \frac{\alpha}{\alpha_1} \right) \sin \alpha d \sin \alpha_1 a \right| \leq 1 \quad (8)$$

Таким образом, общее решение уравнения (3), удовлетворяющее всем граничным условиям, запишется в виде

$$E(z) = A e^{i k_z (z+d) H} E(z') + B e^{-i k_z (z+d) H} E^*(z'), \quad (9)$$

где

$$E(z') = \begin{cases} e^{i \alpha_1 z'} + \gamma e^{-i \alpha_1 z'} & 0 \leq z' \leq a \\ \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{\alpha_1}{\alpha} \right) + \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha} \right) \gamma \right] e^{i \alpha z'} + \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha} \right) + \left(1 + \frac{\alpha_1}{\alpha} \right) \gamma \right] e^{-i \alpha z'} & -d \leq z' \leq 0 \end{cases} \quad (10)$$

$$\gamma = - \frac{e^{i k_z (z+d)} \left(\cos \alpha d - i \frac{\alpha_1}{\alpha} \sin \alpha d \right) - e^{i \alpha z}}{e^{i k_z (z+d)} \left(\cos \alpha d + i \frac{\alpha_1}{\alpha} \sin \alpha d \right) - e^{-i \alpha z}}, \quad (11)$$

а A и B - произвольные константы.

2. ТМ-волны.

В этом случае отличны от нуля проекции полей H_x , E_y и E_z , т.е. $\vec{H}(H, 0, 0)$ и $\vec{E}(0, E_y, E_z)$, причем H удовлетворяет такому же уравнению, как и (3), а

аналогия со случаем ТЕ-волни нарушается при спицании тангentialных компонент полей, что видоизменяет дисперсионное уравнение. В данном случае оно имеет вид

$$k_z^{(1,2)}(a+d) = \pm \arccos[\cos \alpha d \cos \alpha_1 a - \\ - \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_1 \alpha_1}{\varepsilon \alpha} + \frac{\varepsilon_1 \alpha}{\varepsilon \alpha_1} \right) \sin \alpha d \sin \alpha_1 a] = \pm k_z(a+d), \quad (12)$$

Условие существования ТМ-волни также видоизменяется. Выражение в квадратных скобках в (12) должно быть по модулю ≤ 1 . Общее же решение, удов-

летворяющее всем граничным условиям, в данном случае имеет вид

$$H(z) = A e^{i k_z (z+d) H} H(z') + B e^{-i k_z (z+d) H} H^*(z') \quad (13)$$

$$H(z') = \begin{cases} e^{i\omega_1 z'} + \gamma' e^{-i\omega_1 z'} & 0 \leq z' \leq a \\ \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{\epsilon \omega_1}{\epsilon_1 \omega} \right) + \left(1 - \frac{\epsilon \omega_1}{\epsilon_1 \omega} \right) \gamma' \right] e^{i\omega_1 z'} + \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\epsilon \omega_1}{\epsilon_1 \omega} \right) + \left(1 + \frac{\epsilon \omega_1}{\epsilon_1 \omega} \right) \gamma' \right] e^{-i\omega_1 z'} & -d \leq z' \leq 0 \end{cases} \quad (14)$$

и

$$\gamma' = -\frac{e^{ik_1(z+d)} \left(\cos \omega d - i \frac{\epsilon \omega_1}{\epsilon_1 \omega} \sin \omega d \right) - e^{i\omega_1 z}}{e^{ik_1(z+d)} \left(\cos \omega d + i \frac{\epsilon \omega_1}{\epsilon_1 \omega} \sin \omega d \right) - e^{-i\omega_1 z}}, \quad (15)$$

В пределе, когда $\epsilon = \epsilon_1$ и $\omega = \omega_1$, дисперсионное уравнение для обеих поляризаций дает обычный трехмерный закон дисперсии в однородной среде

$$\omega = C \sqrt{\frac{1}{\epsilon} (k^2 + k_z^2)},$$

а сами волны превращаются в обычные плоские волны.

[1] М. Бориц, Э. Вольф. Основы оптики, 1970, Москва, Наука.

[2] Э.Камке. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, 1961, Москва, Физматлит.

E.R. Huseynov

SONSUZ İFRATQƏFƏSDƏ ELEKTROMAQNİT DALĞALARI

Laylara perpendikulyar istiqamətde dielektrik sabiti sade periodik funksiya olan layk məhlitde elektromaqnətin dalğalarının yayılması baxılmışdır. TE və TM-polarizasiyalarında dispersiya tənliyi və dalğın tənliyinin ümumi həlli almılmışdır.

E.R. Guseynov

THE ELECTROMAGNETIC WAVES IN THE INFINITE SUPERLATTICE

The spreading of the electromagnetic waves in the layered medium, which dielectric constant is the simple periodic function in the perpendicular direction to the layers is considered. The dispersion equation and the common solution of the wave equation for TE and TM-polarizations are obtained.

Редактор: Ю.М. Седов

ANALYTICAL EVALUATION OF MULTICENTER INTEGRALS WITH EXPONENTIAL FACTOR IN THE THEORY OF MOLECULES

T.M. MURSALOV, F.G. PASHAEV

Physical Faculty, Baku State University, Baku-370141, Z.Khalilov str. 23,

S.F. JAFAROV

Baku Science of Commodity and Commerce Institute, Baku-370065, M.Muchtarov str. 194

(Received 18.09.95)

The convenient formulas are derived for the matrix elements with exponential factor arising in calculation of the different parameters of molecules. These matrix elements are expressed in terms of overlap integrals over Slater-type orbitals. The formulas of this paper can be used also in evaluation of multicenter matrix elements of Hartree-Fock-Roothaan equations.

It is well known, that the quantum mechanical methods are applied for theoretical research of molecules. The matrix elements arising in the calculation of the different molecule's parameters are expressed by one- and two-center integrals containing the following exponential factor:

$$f_{\mu\nu\rho}(\omega, \vec{r}) = r^{\mu-1} e^{-\omega r} (\theta, \varphi) \quad (1)$$

where $\mu \geq -(\nu+1)$, $\omega \geq 0$ and $S_{\mu\nu}$ - real spherical functions.

In this paper the molecular one- and two-electron integrals are as follows:

$$\bar{U}_{abc} = \int \bar{\chi}_{n_1, l_1, m_1}(\xi_1, \vec{r}_{a_1}) f_{\mu\nu\rho}(\omega, \vec{r}_{b_1}) \bar{\chi}_{n_2, l_2, m_2}(\xi_2, \vec{r}_{c_2}) dV_1 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \bar{I}_{acab} = & \int \bar{\chi}_{n_1, l_1, m_1}(\xi_1, \vec{r}_{a_1}) \bar{\chi}_{n_2, l_2, m_2}(\xi_2, \vec{r}_{c_2}) f_{\mu\nu\rho}(\omega, \vec{r}_{21}) \times \\ & \times \bar{\chi}_{n_2, l_2, m_2}(\xi_2, \vec{r}_{a_2}) \bar{\chi}_{n_1, l_1, m_1}(\xi_1, \vec{r}_{b_1}) dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (3)$$

where

$$\vec{r}_{xj} = \vec{r}_{aj} - \vec{r}_{ak}; \vec{r}_{21} = \vec{r}_{a_1} - \vec{r}_{a_2} (j=1, 2 \text{ and } k=b, c, d).$$

These integrals are expressed by the overlap ones with the Slater-type orbitals $\bar{\omega}_{n, l, m}$ ($\bar{\omega}_{n, l, m}$ - real unnormalized Slater-type orbitals):

$$\bar{\chi}_{n, l, m}(\xi, \vec{r}) = (2\xi)^{n+l/2} r^{l-1} e^{-\xi r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4)$$

Using the expansion of the electron density distribution [1] we can express the matrix elements (2) and (3) by the following two-center integrals:

$$\bar{U}_{n_1, l_1, m_1, \mu\nu\rho}(\xi, \omega; \vec{R}_{ab}) = \int \bar{\chi}_{n_1, l_1, m_1}(\xi, \vec{r}_a) f_{\mu\nu\rho}(\omega, \vec{r}_{b_1}) dV_1 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \bar{I}_{n_1, l_1, m_1, \mu\nu\rho; n_2, l_2, m_2; \mu'\nu'\rho'}(\xi, \omega; \xi_2, \vec{r}_{21}; \vec{R}_{ab}) = \\ = \int \bar{U}_{n_1, l_1, m_1}(\xi, \omega, \vec{r}_{a_1}) \bar{\chi}_{n_2, l_2, m_2}(\xi_2, \vec{r}_{c_2}) \bar{\chi}_{n_2, l_2, m_2}(\xi_2, \vec{r}_{b_1}) dV_2 \end{aligned} \quad (6)$$

These integrals can be calculated with the aid of obtained one-center expansion of the function $f_{\mu\nu\rho}(\omega, \vec{r})$ of the atomic Slater-type orbitals:

$$f_{\mu\nu\rho}(\omega, \vec{r}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=\nu+1}^N \bar{F}_{\mu\nu, \mu\nu}^N(\xi, t) \bar{\chi}_{\mu\nu\rho}(\xi, \vec{r}) \quad (7)$$

where $t = (\xi - x) / (\xi + x)$. Note that in the case of $\mu \leq 0$ the expansion series (7) is true under condition $x < 0$. In (7) the following notations are given as:

$$\bar{F}_{\mu\nu, \mu\nu}^N(\xi, t) = \sum_{\mu'=\nu+1}^N \Omega_{\mu\nu}^N(N) \alpha_{\mu'\mu}(\xi, t) \quad (8)$$

$$\Omega_{\mu\nu}^N(N) = \sum_{n'=\max(n, \mu')}^N \omega_{n' n}^{\mu} \omega_{n' n}^{\nu} \quad (9)$$

$$\omega_{nn'}^{\mu} = (-1)^{n'+1+1} [F_{n'+1, 1}(n+1+1, 0) F_{n'-1, 1}(n-1-1, 0)]^{1/2} \quad (10)$$

$$F_n(N, 0) = \frac{N!}{m! (N-m)!} \quad (11)$$

$$\alpha_{\mu\nu}(\xi, t) = \frac{(n+n')! (1+t)^{n+n'+1}}{(2\xi)^{n+n'+1}} \quad (12)$$

One can easily show that under the conditions $\xi = \omega (t=0)$ and $\mu \leq \nu+1$ the expansion coefficients $\bar{F}_{\mu\nu, \mu\nu}^N(\xi, t)$ lead to Kronecker symbols:

$$\bar{F}_{\mu\nu, \mu\nu}^N(\omega, 0) = \frac{\delta_{\mu\nu}}{(2\omega)^{\mu+\nu+1}} \text{ for } \mu \geq \nu+1 \quad (13)$$

Substituting (7) into (5) and (6) we have

$$\bar{U}_{n_1, l_1, m_1, \mu\nu\rho}(\xi, \omega; \vec{R}_{ab}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=\nu+1}^N \bar{F}_{\mu\nu, \mu\nu}^N(\xi, t) \bar{S}_{n_1, l_1, m_1; n_2, l_2, m_2}(\xi, \xi_2; \vec{R}_{ab}) \quad (14)$$

$$\bar{I}_{nlm,\mu\nu\sigma,n_1l_1m_1,n_2l_2m_2}(\xi, \omega; \xi_1, \xi_2; \bar{R}_{ab}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=\nu+1}^N \bar{F}_{\mu\nu,\mu\nu}^N(\xi, t) \bar{J}_{nlm,\mu\nu\sigma,n_1l_1m_1,n_2l_2m_2}(\xi, \xi; \xi_1, \xi_2; \bar{R}_{ab}) \quad (15)$$

As it is seen from (14)-(15) the terms \bar{I} in the right-hand part of formula (15) depends on the overlap integrals $\bar{S}_{nlm,\mu\nu\sigma}$ with the same screening parameters. To calculate the values \bar{I} we have found the following formula by means of which these overlap integrals are expressed by the Slater-type orbitals: (ref.[2])

$$\bar{S}_{nlm,\mu\nu\sigma}(\bar{P}) = \sum_{N=1}^{n+\mu+1} \sum_{L=0}^{N-1} \sum_{M=-L}^L \bar{G}_{nlm,\mu\nu\sigma} \bar{\chi}_{NLm}(1, \bar{P}) \quad (16)$$

Substituting (16) into (15) we obtain for \bar{I}

$$\bar{J}_{nlm,\mu\nu\sigma,n_1l_1m_1,n_2l_2m_2}(\xi, \xi; \xi_1, \xi_2; \bar{R}_{ab}) = \xi^{-3/2} \sum_{k=1}^{n+\mu'+1} \sum_{S=0}^{k-1} \sum_{\tau=-S}^S \bar{G}_{kS\tau,n_1l_1m_1,n_2l_2m_2}(\xi, \xi_1, \xi_2; \bar{R}_{ab}) \quad (17)$$

where

$$\bar{G}_{kS\tau,n_1l_1m_1,n_2l_2m_2}(\xi, \xi_1, \xi_2; \bar{R}_{ab}) = \int \bar{\chi}_{kS\tau}(\xi, \bar{x}_{a_2}) \bar{\chi}_{n_1l_1m_1}(\xi_1, \bar{x}_{l_1}) \bar{\chi}_{n_2l_2m_2}(\xi_2, \bar{x}_{l_2}) d\bar{v}_2 \quad (18)$$

Using the expansion formulas of the two Slater-type functions product with the equal centers [2] we can express the terms from (18) by the overlap integrals for $i=-$ and $i=+$. For the one- and two-center Coulomb integrals we have:

$$\begin{aligned} \bar{G}_{kS\tau,n_1l_1m_1,n_2l_2m_2}(\xi, \xi_-, \xi_2; \bar{R}_{ab}) &= \frac{\eta_-^{3/2}}{2^{N_-+3/2}} \beta_{n_1l_1}(t_-) \sum_{LM} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \times \\ &\times C^{LM}(-l_1, m_1, l_2, m_2) A_{n_1l_1}^M \bar{S}_{kS\tau,LM}(\xi, \xi_-, \bar{R}_{ab}) \end{aligned} \quad (19)$$

For two-center hybrid integrals we find:

$$\begin{aligned} \bar{G}_{kS\tau,n_1l_1m_1,n_2l_2m_2}(\xi, \xi_+, \xi_2; \bar{R}_{ab}) &= \frac{\eta_+^{3/2}}{2^{N_++3/2}} \beta_{n_1l_1}(t_+) \sum_{LM} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \times \\ &\times C^{LM}(l_1, m_1, l_2, m_2) A_{n_1l_1}^M \bar{S}_{kS\tau,LM}(\xi_+, \xi_2; \bar{R}_{ab}) \end{aligned} \quad (20)$$

where

$$\eta_- = \xi_- + \xi'_2, \quad N_- = n_- + n'_2 - 1, \quad t_- = \frac{\xi_- - \xi'_2}{\xi_- + \xi'_2}$$

$$\eta_+ = \xi_+ + \xi_2, \quad N_+ = k + n_+ - 1, \quad t_+ = \frac{\xi_+ - \xi_2}{\xi_+ + \xi_2}$$

$$\beta_{nm}(t) = (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{m+1/2}$$

Thus, the one- and two-electron multicenter matrix elements $f_{\mu\nu\sigma}(\omega, \bar{E})$ are expressed by the overlap integrals for calculation of which the general analytical formulas are obtained in ref.[3]. The formulas obtained in the present paper are true in the case of $\mu=\nu=0$ and $\omega=0$ ($t=1$), what allows with the aid of them to calculate the multicenter integrals of the Hatree-Fock-Roothaan

equations. It is necessary to point out that if the screening parameter ω is equal to zero, then the divergences, arising not only in the multicenter integrals of the Hatree-Fock-Roothaan equations but also in the calculations of the molecular properties, are disappearing.

As it is seen from (13)-(15), if the screening parameters of the overlap integrals between the atomic orbitals and the functions $f_{\mu\nu\sigma}(\omega, \bar{E})$ centered on the nucleuses a and b respectively, are equal to each other ($t=0$), then we obtain the finite sums for the integrals \bar{U} and \bar{I} only under the condition $\mu \geq \nu+1$. If the screening parameters are different ($t \neq 0$) and $\mu \geq \nu+1$, then the expressions for the two-center integrals and one- and two-electron ones become the infinite expansion series. The calculation of these integrals on the ECM shows that the expansion series converges rapidly at the small values of the parameter t and therefore that is enough to take the few number of terms in (14) and (15).

[1] F.G. Phasaev, M.G. Hamzaev, F.Y. Rezk, S.I. Allahverdiev. Vestnik, Baku State University, s. physical-mathematical sciences, 1992, № 1, p. 171-173.

[2] I.I. Guseinov. J. Phys. B.: Atom. and Mol. Phys., 1970, № 3, p. 1399-1412.

[3] I.I. Guseinov. Phys. Rev. A., 1985, 32, № 5, p. 1864-1866.

T.M. Mursalov, S.F. Cəfərov, F.N. Paşayev

MOLEKULLAR NƏZƏRİYYƏSİNDE EKSPONENSİAL VURUQLU ÇOXMƏRKƏZLİ İNTEGRALLARIN
ANALİTİK HESABLANMASI

Molekulların mixteli parametrlərinin hesablanması zamanı təyada çoxlu eksponensial vuruglu matris elementləri üçün analitik döstürlər almılmışdır. Bu matris elementləri Sleyter atom orbitalı ortası integralları ilə ifade olunmuşdur. İyde alınan döstürlər dan həmçinin Hartri-Fok-Rutan təsliklərinə daxil olan çoxmərkəzli matris elementlərin hesablanmasında da istifadə etmək olar.

T.M. Mursalov, S.F. Cəfərov, F.G. Pashayev

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ МНОГОЦЕНТРОВЫХ ИНТЕГРАЛОВ
С ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМ МНОЖИТЕЛЕМ В ТЕОРИИ МОЛЕКУЛ

Получены аналитические формулы для матричных элементов с экспоненциальным множителем, которые возникают при расчете различных параметров молекул. Эти матричные элементы выражены через интегралы перекрывания с орбитальми слейтеровского типа. Полученные в работе формулы также могут быть использованы в расчете многоцентровых матричных элементов уравнений Хартри-Фока-Рутана.

Редактор: T.P. Mekhtiyev

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$)

Г.З. БАГИЕВА, Н.Б. МУСТАФАЕВ, Н.Г. САДИГОВ, Д.Ш. АБДИНОВ

Інститут фотозелектроники АН Азербайджана

370141, г. Баку, ул. Ф. Агаева, 555 квартал

(Поступило 26.02.96)

Исследовалось влияние различных внешних факторов на поверхностную проводимость кристаллов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$) в интервале температур от -77 до -470 К. Кривые температурной зависимости поверхностной проводимости необработанных образцов состоят из нескольких различных по коэффициенту температурной зависимости участков. Предположительно, что такое поведение температурной зависимости обусловлено структурой поверхностного слоя, возникающего при изготовлении образцов. После обработки поверхностей поверхностная проводимость почти не зависит от температуры. Обратный характер температурной зависимости поверхностной проводимости свидетельствует о том, что наблюдаемые особенности обусловлены, в основном, электронными процессами.

В настоящей работе исследовано влияние различных внешних факторов на поверхностную проводимость кристаллов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$) в широком интервале температур $77 \leq T \leq 470$ К. Кристаллы данного твердого раствора используются в термоэлектрических преобразователях энергии в качестве р-вставки термомодемента. Изучение процессов, происходящих на поверхности этих кристаллов, приобретает особое значение в связи с тем, что в последние годы на их основе создаются преобразователи с малыми геометрическими размерами. Однородность кристаллов, полученных методом Бриджмена, проверялась по распределению потенциала вдоль слитков. Образцы для исследований вырезались из монокристаллических слитков электроизогонной резкой сперва в форме параллелепипеда, а затем разрезались с помощью электроизогонной или струнной резки по плоскости диагонали на два идентичных клинообразных куска. Температурная зависимость поверхностной проводимости исследовалась методом "клина" в атмосфере кислорода при давлении $P = 1,03 \times 10^5$ Па, на открытом воздухе и в вакууме ($P = 1,33 \times 10^{-2}$ Па).

Результаты исследований, представленные нами на рис., сводятся к следующему:

1. Образцы, полученные струнной резкой, имеют большую поверхностную проводимость, чем образцы, полученные электроизогонной резкой. Это обусловлено большим количеством поверхностных нарушений при струнной резке образцов.
2. Согласно [1], при резке кристаллов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$) на поверхности среза возникает нарушенный слой толщиной 10–15 мкм, отличающийся от образца по составу, структуре, а следовательно и по электрическим свойствам. Как видно из рис., образцы, поверхность которых не была обработана после резки, имеют сложную зависимость поверхностной проводимости от температуры, состоящую из участков с различным температурным коэффициентом. После обработки поверхности образцов механической шлифовкой или же электрохимическим травлением по методу [1], поверхностная проводимость уменьшается и становится практически постоянной в широком интервале температур. Согласно результатам рентгенографического анализа структуры поверхности образцов, травление в течение более 50 с устраняет

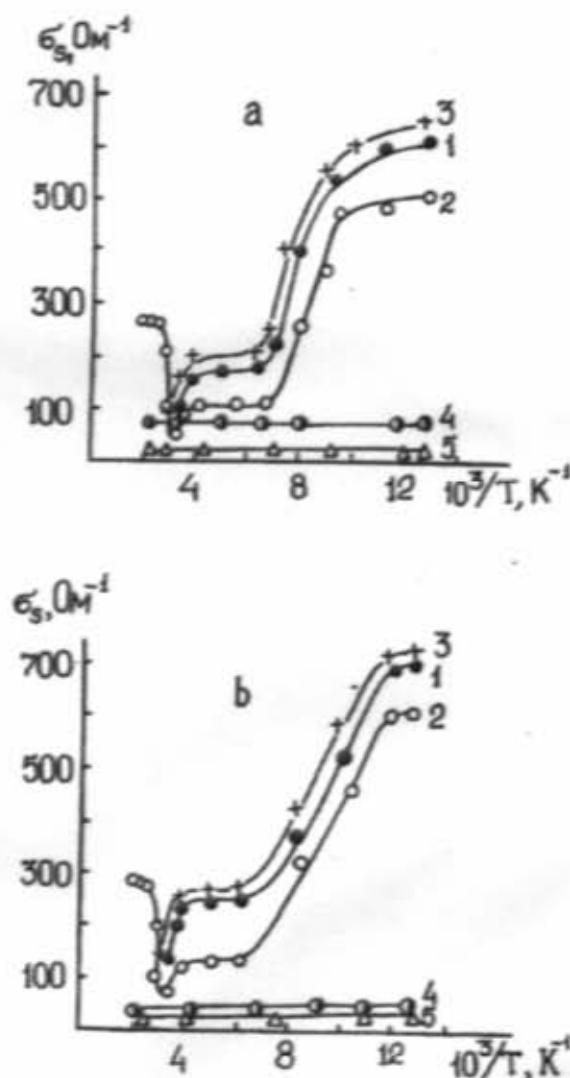


Рис. Температурная зависимость поверхностной проводимости образцов, вырезанных из кристаллов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$): электроизогонной (а) и струнной (б) резкой. 1-3 соответствуют измерениям на необработанных образцах в вакууме, в воздухе и в атмосфере кислорода; 4-5 соответствуют образцам, поверхности которых обработаны электрохимическим травлением и механической шлифовкой.

- поликристаллический слой, что и приводит к исчезновению сложной температурной зависимости поверхностной проводимости.
3. Различие между значениями поверхностной проводимости в вакууме, воздухе и атмосфере кислорода является результатом адсорбции и химического воздействия молекул этих сред на поверхность образца. После механической шлифовки или химического травления указанное различие между значениями поверхностной проводимости исчезает.
- В заключение отметим, что температурная зависимость поверхностной проводимости образцов во всех случаях носит обратимый характер. Это можно рассматривать как свидетельство того, что наблюдаемые особенности температурной зависимости обусловлены электронными процессами, выяснение которых требует дополнительных исследований, в том числе, изучения температурной зависимости поверхностной проводимости для естественного склона кристаллов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$). В настоящее время нами проводятся исследования в указанном направлении.

[1] Т.Д. Алиева, Д.Ш. Абдинов, Э.Ю. Салаев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1981, т. 17, № 10, с. 1773.

G.Z. Bağıyeva, N.B. Mustafayev, N.Q. Sadiqov, C.S. Abdinov

MÜXTƏLİF İŞLƏMƏLƏRİN $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$) KRİSTALLARINDA SƏTH KEÇİRİCİLİYİNƏ TƏ'SİRİ

$\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$) berk mehullarında 77-470 K. temperatur intervalında səth keçiriciliyinin xarici tə'sirdən asılılığı tədqiq olunmuşdur. İkənməye məruz qalmamış nümunelerde səthi keçiriciliyin temperatur asılılığı sıyrıları temperatur əmsallarına görə fərqlişən müxtəlif hissələrdən ibarətdir. Gösterilmişdir ki, bu cür temperatur asılılığı nümunelerin hazırlanması zamanı baş verir. Səthi keçiriciliyinin temperatur asılılığının eks gedisi bir daha təsdiq edir ki, müspahide olunan xüsusiyyətlər əsasən elektron prosesləri ilə bağlıdır.

D.Sh. Abdinov, G.Z. Bağıyeva, N.B. Mustafayev, N.Q. Sadiqov

SURFACE CONDUCTIVITY OF $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$) CRYSTALS

The influence of different external factors on surface conductivity of $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,5$) crystals in the temperature range of 77 to 470 K was investigated. The curves of the surface conductivity of untreated spectrum consists of more than one sections with different temperature dependence coefficient. Such an behaviour of the temperature dependence is assumed to be due to the properties of surface layer originated under the specimen preparation. After the surface treatment surface conductivity becomes almost temperature independent. A reversible character of the temperature dependence of the surface conductivity is evidenced for peculiarities observed being mainly due to the electronic processes.

Редактор: Р.Б. Шафизаде

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АГАРА И АГАРОЗЫ

Э.А. МАСИМОВ, В.В. ПРУДЬКО, Л.И. ХОМУТОВ

БГУ им. М.А. Расул-заде

Баку-370148, ул. акад. З. Халилова, 23

(Поступило 02.09.94)

В работе исследовали процесс студнеобразования в системе агар(агароза)-вода-соль. Найдено, что малые концентрации добавляемых сульфатов (Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , Cs_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) тормозят процесс застудневания, а большие - способствуют студнеобразованию. Исключение составляет система агар-вода- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, для которой процесс застудневания ухудшается при любых концентрациях соли. Определены температуры застудневания и плавления, и теплота активации вязкого течения для водно-солевых растворов агара и агарозы, а также концентрации солей, выше которых происходит высаливание полимеров. Процессы ослабления или усиления застудневания обусловлены, в основном, воздействием соли на структуру воды.

Существует два принципиально различных класса механизмов, объясняющих влияние нейтральных солей на структуру и конформационную стабильность макромолекул: прямое взаимодействие с различными химическими группами, входящими в состав макромолекул, и косвенное воздействие в результате изменения структуры и свойств растворителя. Возможно и одновременное действие обоих механизмов [1]. Кроме того, нейтральные соли оказывают влияние на электростатическое взаимодействие макромолекул. Установлено, что действие анионов и катионов во всех процессах не зависит друг от друга. По своей эффективности анионы и катионы могут быть расположены в лиотропный ряд Гофмейстера. При этом ионы оказывают специфическое действие, не имеющее очевидной связи со знаком и величиной заряда иона.

Получаемые из красных морских водорослей агар и агароза содержат сульфогруппы, наличие которых, как было установлено [2], в значительной степени определяет их физико-химические свойства: растворимость и студнеобразующую способность. Агароза содержит значительно меньше сульфогрупп, чем агар. Увеличение числа сульфогрупп способствует повышению растворимости полисахаридов и уменьшению их студнеобразующей способности.

Цель работы заключалась в изучении влияния на студнеобразующую способность агара и агарозы в водных растворах ряда нейтральных солей с одним и тем же анионом SO_4^{2-} и различными катионами, а именно сульфатов натрия, калия, лития, цезия и аммония. Для выяснения этого определяли температуры и кинетические зависимости вязкости водных растворов (температура понижалась от 75°C до температуры, при которой шарик переставал двигаться, или начальная - при повышении температуры) и находили температуры студнеобразования, плавления и теплоту активации вязкого течения.

Для исследования использовали агарозу марки Б. Олайнского завода химреактивов и агар марки "Bacto agar". Способ приготовления растворов (0,5%-ных и 2%-ных) и методика измерений описаны в работе [3]. Измерения вязкости проводились с помощью вискозиметра Гепшера. Параметры активации рассчитывали согласно [4]. Данные экспериментов приведены в таблицах 1 и 2.

Концентрация добавляемых солей менялась от 0,01 молей для агара и 0,001 молей для агарозы до не-

которого максимального значения, выше которого происходило выпадение полимера в осадок, т.е. наблюдалось явление высаливания.

Рассмотрим полученные результаты, анализируя некоторые аспекты взаимодействия ионов с наиболее распространенным в биологических системах растворителем - водой. Установлено, что ионы искажают структуру воды, что обусловлено, прежде всего, различием характера взаимодействия ионов с молекулами воды, с одной стороны, и молекулами воды между собой, с другой стороны [5]. При этом весь эффект искажения можно разделить на три составляющие. Искажение ионами структуры воды при образовании раствора связано, во-первых, с появлением в воде частиц с радиусом, отличным от радиуса молекул воды, во-вторых, с различием координационного числа ионов и молекул воды (если бы последнее наблюдалось) и, в-третьих, с переориентацией ближайших к иону молекул воды. Оказалось, что если изменение координационного числа и имеет место, то в весьма незначительной мере.

Состояние исследованных ионов в разбавленных водных растворах нейтральных солей, в смысле окружения молекулами воды, соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора.

Что касается концентрированных растворов, то их строение подобно строению соответствующей водной соли гидрата, т.е. молекулы воды располагаются среди ионов, образующих структуру соли.

Влияние солей на структуру воды, в свою очередь, оказывается на поведении макромолекул в растворе, о чем можно судить по определяемым из эксперимента параметрам, характеризующим систему полимер-растворитель.

Полученные данные, представленные в таблицах 1 и 2, показывают, что при малых концентрациях солей, в основном, температуры застудневания и плавления, и теплота активации снижаются, а при больших - повышаются. Максимальные концентрации солей, добавляемых в раствор (табл. 1 и 2), соответствуют концентрациям, выше которых происходит высаливание полисахарида. Данные для водных растворов агара и агарозы без солей взяты из [3,6]. Такое влияние солей вероятно можно объяснить следующим образом.

Таблица 1
Температура застудненания, температура плавления и теплота активации вязкого
течения для водно-солевых растворов агарозы

Концен- трация по- лимера C; вес.%	Наимено- вание соли	Концен- трация соли C, моль	Темпера- тура за- студнен. $t_{студн.}$, °C	Темпера- тура пла- влен. $t_{пл.}$, °C	Теплота ак- тивации ΔH кДж/моль
2	-	-	43,5	76,5	20,5
2	Na ₂ SO ₄	0,001	40	78	15,9
2	-	0,01	41,5	80	19,3
2	-	0,1	44	86	19,7
2	-	0,4	50	87,5	21,4
0,5	-	-	38,5	71,0	17,2
2	Li ₂ SO ₄	0,001	36,5	76	14,2
2	-	0,01	38	75	14,7
2	-	0,1	40	80	15,1
2	-	0,5	45,5	89	17,2
2	Ca ₂ SO ₄	0,01	37	76	13,4
2	-	0,1	39	77,5	15,1
2	-	0,6	46	88	16,7
2	K ₂ SO ₄	0,01	38,5	75,5	15,5
2	-	0,1	41	78	15,9
2	-	0,7	48	88	17,2
2	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,01	34	71	13,8
2	-	0,1	37	75	15,9
2	-	0,4	44	83	16,7

Таблица 2
Температура застудненания, температура плавления и теплота активации вязкого
течения для водно-солевых растворов агара

Концен- трация по- лимера C; вес.%	Наимено- вание соли	Концен- трация соли C, моль	Темпера- тура за- студнен. $t_{студн.}$, °C	Темпера- тура пла- влен. $t_{пл.}$, °C	Теплота ак- тивации ΔH кДж/моль
2	-	-	41,5	82,5	21,4
2	Na ₂ SO ₄	0,01	40,5	84,5	17,2
2	-	0,1	42,5	86,5	20,1
2	-	0,3	46	92,5	23,9
0,5	-	-	39	80	15,9
2	Li ₂ SO ₄	0,01	36,5	77	13,8
2	-	0,1	38	80	16,3
2	-	0,3	40,5	84	16,3
2	-	0,4	45	85,5	16,7
2	Ca ₂ SO ₄	0,01	36,5	79,5	15,5
2	-	0,1	38	81	15,5
2	-	0,5	45	88,5	17,2
2	K ₂ SO ₄	0,01	35	79,5	15,5
2	-	0,1	36,5	81,5	16,3
2	-	0,6	46	89	17,2
2	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,01	34,5	73	14,2
2	-	0,1	36	75	15,1
2	-	0,3	38,5	78,5	15,9

При малых концентрациях солей происходит разрушение структуры воды, что способствует лучшему растворению макромолекул и затрудняет процесс студнеобразования. Малые концентрации солей усиливают взаимодействие полимер-растворитель и ослабляют взаимодействие полимер-полимер, что приводит к снижению ассоциации макромолекул, и поэтому температура студнеобразования ($t_{студн.}$) и плавления ($t_{пл.}$) и теплота активации ΔH , характеризующая прочность студня, снижаются. Дальнейшее же

повышение концентрации соли приводят вероятно к тому, что в какой-то момент взаимодействие полимер-полимер начинает превосходить взаимодействие полимер-растворитель, ассоциация макромолекул возрастает, что приводит к повышению $t_{студн.}$, $t_{пл.}$ и ΔH . Это происходит за счет того, что структура воды стабилизируется и растворимость полимера ухудшается, а значит усиливается процесс студнеобразования.

Надо отметить, что добавление в раствор агара сульфата аммония в любом количестве, вплоть до максимально возможного значения концентрации, приводит к ослаблению процесса студнеобразования. Величины $t_{\text{студ}}$, $t_{\text{из}}$ и ΔH при добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не превосходят значений, полученных для водных растворов агара без сульфата аммония.

В заключение следует отметить, что предложенный механизм воздействия нейтральных солей на структуру систем агар (агароза)-вода-соль через их воздействие на структуру воды подтверждается фактом единой картины изменения параметров ($t_{\text{студ}}$, $t_{\text{из}}$, ΔH) как для агара, так и агарозы, значительно отличающихся по содержанию сульфогрупп.

- | | | | |
|-----|---|-----|--|
| [1] | Структура и стабильность биологических макромолекул, М.: Мир, 1973, с. 323. | [5] | О.Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: изд. АН СССР, 1957, с. 182. |
| [2] | D.A. Rees. Chem. and Ind., 1972, 16, 630. | [6] | С.А. Гаджиев, Э.А. Масимов, В.В. Прудько, Ч.И. Ибрагимов. Изв. АН Аз. ССР, 1980, 6, 84. |
| [3] | С.А. Гаджиев, В.В. Прудько, Э.А. Масимов. Деп. в ВИННИТИ 13.07.79, № 3104. | | |
| [4] | А.А. Тагер. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 220, 388. | | |

Э.А. Масимов, В.В. Прудько, Л.И. Хомутов

NEYTRAL DUZLARIN AQAR VƏ AQAROZANIN SULU MƏHLULLARINDA HƏLMƏŞİYİN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİNƏ TƏ'SİRİ

Məqalədə aqar (aqarozza) - su-duz sistemlərində (Na_2SO_4 , LiSO_4 , CsSO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) həlməşiyin emələ gelmə prosesi tədqiq edilir. Bu sistemlər üçün həlməşiyin eməle və orısm temperaturları, əzliş axının aktivasiyası istifadəsi tə'sir edilir. Polimerlərin cöküntüsü üçün duzların uyğun konsentrasiyaların müəyyən edilir.

Э.А. Масимов, В.В. Прудько, Л.И. Хомутов

THE EFFECT OF NEUTRAL SALTS ON GELATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF AGAR AND AGAROSE

The gelation process in agar (agarose) - water-salt (Na_2SO_4 , LiSO_4 , CsSO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) systems has been investigated in the present paper. The gelation and melting temperatures, as well as the activation heats of the viscous stream for these systems have been determined. The concentrations of the salts above which the polymer salting out is observed have been obtained experimentally.

Редактор: М.К. Керимов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК СЕЛЕНА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ДО И ПОСЛЕ СТАРЕННИЯ

И.М. ИСМАЙЛОВ

*Азербайджанский Инженерно-Строительный Университет
Баку, ул. Айны Султановой, 5
(Поступило 02.05.96)*

В данной работе изучены механические свойства полиэтилена (ПЭ) с добавкой селена до и после старения. Установлено, что ПЭ-0,3 масс.% Se у композиции является устойчивым при старении, что соответствует улучшению физико-механических свойств ПЭ.

Одним из эффективных методов регулирования надмолекулярной структуры полимеров, а, следовательно, их физико-механических свойств является введение искусственных зародышебобразователей, которыми могут быть твердые добавки и наполнители. Изменение размеров введенных частиц может привести к изменению числа и размеров надмолекулярных образований, в частности сферолитов, а это, в свою очередь, должно отразиться на изменении механической и электрической [1] прочностей.

Результаты влияния добавок селена и серы, с размерами частиц 0,5-6,0 мкм, на прочностные свойства полиэтилена (ПЭВД) в зависимости от их содержания представлены в работе [2].

Установлено, что σ_p (прочность на разрыв) и δ_p (относительное удлинение на разрыв) в зависимости

от содержания селена увеличиваются, имеют четко выраженный максимум, соответствующий 0,3 масс.% селена, а затем падают с увеличением содержания селена [2].

В данной работе приводятся результаты изучения влияния добавки селена на механические свойства (предел прочности при растяжении σ_p , предел текучести при растяжении σ_t , относительное удлинение при разогреве δ) ПЭ до и после старения, которые показаны в таблице. Из этой таблицы видно, что механические характеристики ПЭ без добавки после старения сводятся к нулю. Однако, эти характеристики ПЭ с добавкой селена после старения изменяются незаметно, причем и для этих характеристик композиция ПЭ с добавкой 0,3 масс.% селена также является оптимальной.

Таблица

Механические характеристики ПЭ

№№ п/п	Испытуемый образец (композиция)	Исходные данные	Характеристика композиции после старения											
			Термохимические испытания на вальцах ($t=1+1.2$)						Светостарение по ГОСТ-у 16337-70			Испытание в аппарате иску- ственной пого- ды "ИП-1-3"		
			16 час			24 часа			150 час			500 час		
			σ_p	σ_t	δ	σ_p	σ_t	δ	σ_p	σ_t	δ	σ_p	σ_t	δ
1.	Полиэтилен НП-исходы	140	92	680	0	0	0	0	-	-	-	0	0	0
2.	ПЭНП+0,1 масс.% Se	152	94	712	128	580	76	360	150	93	660	116	89	464
3.	ПЭНП+0,3 масс.% Se	160	96	720	130	650	94	424	142	94	700	124	90	520
4.	ПЭНП+0,5 масс.% Se	154	95	700	116	420	47	60	142	92	636	97	96	112
5.	ПЭНП+1,0 масс.% Se	138	90	620	110	400	46	54	140	90	580	96	96	114
6.	ПЭНП+3,0 масс.% Se	136	88	580	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Уменьшение и исчезновение механических свойств ПЭ после старения объясняется окислением [3], а неизменность механических свойств ПЭ с добавкой 0,3 масс.% селена после старения свидетельствует о том,

что селен ослабляет процесс окисления, т.е. Se ведет себя как добавки, стабилизирующие механические свойства ПЭ.

[1] С.Н. Колесов. Электричество, 1968, № 9, с. 643.

[2] И.М. Исмайлов. Исследование механизма влияния добавок селена и серы на механические и электрические свойства полиэтилена. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Баку, 1979.

[3] М.А. Багиров, В.П. Малик, С.А. Абасов. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку, 1975.

[4] Абдуллаев, И.М. Исмайлов, С.А. Абасов. Механика композитных материалов, 1982, № 6, с. 1110-1112.

I.M. İsmayılov

KÖHNƏLMƏDƏN ƏVVƏL VƏ SONRA SELEN ƏLAVƏSİNİN POLİETİLENİN MEXANİKİ XASSƏLƏRİNƏ TƏ'SİRİ

I.M. Ismailov

THE INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE SELENIUM ADDITION FOR MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE TILL AND AFTER THE FADING

At present work the mechanical properties of polyethylene (PE) with addition of selenium (Se) have been studied till and after fading. It is established that, PE+0,3 mass.% Se in composition is stable at the fading that is respective for improvement of physico-mechanical properties of PE.

Редактор: М.И. Азис

РАДИАЦИОННО-СТОЙКИЕ ФОТОПРИЕМНИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

К.А. АСКЕРОВ

Институт Фотозелектроники АН Азербайджана
370141, г. Баку, ул. Ф. Агаева, 555 квартал
(Поступило 15.06.96)

Статья посвящена разработке и исследованию радиационной стойкости фотодиодов на основе слоистых соединений GaSe, InSe, GaTe, предназначенных для видимой и ближней ИК-области спектра. Показано, что изменение чувствительности фотодиодов при воздействии ионизирующего излучения связано с изменением времени жизни основных носителей заряда. Определена радиационная стойкость исследуемых фотодиодов и выявлены возможности использования их в условиях повышенной радиации.

На современном этапе развития науки одной из важнейших задач является создание фотоприемников в области спектра 0,6-1,1 мкм, работоспособных в условиях повышенной радиации.

Существующие в настоящее время фотоприемники в области спектра 0,6-1,1 мкм не в полной мере отвечают требованиям, предъявляемым по радиационной стойкости фотозелектронным приборам. С другой стороны, создание фотоприемников на основе не очень дорогостоящих слоистых полупроводников, повышает эффективность, качество приборов и снижает трудоемкость при их изготовлении.

Данная статья посвящена созданию и исследованию радиационной стойкости фотодиодов на основе монокристаллов селенида галлия, селенида индия и теллурида галлия.

Для получения электронно-дырочных переходов были использованы методы сплавления и диффузии компенсирующих элементов олова и золота. Исходные данные используемых монокристаллических образцов селенида галлия, теллурида галлия и селенида индия приведены в таблице 1.

В работе [1] подробно описаны разработки физических основ конструкции и технологии изготовления фотодиодов на основе селенида галлия, селенида индия и теллурида галлия. Исследуемые фотодиоды обладали чувствительностью в области спектра 0,45-1,1 мкм с максимумами $\lambda_{\text{ макс}} = 0,63 \text{ мкм}$, $\lambda_{\text{ макс}} = 0,95 \text{ мкм}$ и $\lambda_{\text{ макс}} = 0,85 \text{ мкм}$ при комнатной температуре, а также сравнительно повышенными фотоэлектрическими параметрами.

Таблица 1.

Наименование параметров	Полупроводниковые материалы		
	GaSe	GaTe	InSe
Тип электропроводности при 300 К	p	p	n
Толщина образца, мкм	100-500	100-500	100-500
Концентрация носителей заряда при 300 К, см ⁻³	10 ¹⁵ -10 ¹⁶	10 ¹⁵ -10 ¹⁶	10 ¹⁴ -10 ¹⁵
Подвижность основных носителей заряда при 300 К, см ² /В·с	30-450	40-600	200-1200
Удельное сопротивление, Ом·см	10-10 ³	10-10 ³	10-10 ²
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,95	1,45	1,24
Поверхность	полировка не требуется		

Таблица 2

Фотодиоды	Условия эксплуатации фотодиода			$I, \text{ мА}$	$S_{\text{ макс}}, \text{ А/Вт}$	$I, \text{ В/Вт}$	$I_{\text{ макс}}, \text{ мА/лм}$	$R, \text{ Ом}$
	$U_{\text{окр}}, \text{ В}$	$\lambda_{\text{ макс}}, \text{ мкм}$	$T, \text{ К}$					
Sn-p-GaSe	3	0,63	300	0,03	0,5-1,84	(2,1-4,1)·10 ⁴	10-20	10 ⁷
	5	0,55	300	0,04	0,3-0,80	(1,4-3,0)·10 ⁴	3-15	
Au-n-InSe	3	0,95	300	0,04	0,1-4,0	(1,3-7,1)·10 ⁴	10-20	10 ⁵ -10 ⁶
	3	0,95	263	0,04	0,3-9,2	(2,9-9,1)·10 ⁴	15-25	
Sn-p-GaTe	3	0,85	300	0,05	0,3-1,5	(1,0-3,3)·10 ⁴	3-10	10 ⁵ -10 ⁷
	5	0,85	300	0,05	0,5-2,2	(1,5-4,5)·10 ⁴	5-12	

Основные характеристические параметры таких фотодиодов приведены в таблице 2.

До, после и в процессе облучения низкоэнергетическим электронами с энергией 6 МэВ (флюенсом $10^{12}+10^{16} \text{ см}^{-2}$) и гамма-квантами (флюенс-

сом 10^5+10^8 Р), высокозергетическими электронами с энергией 25 МэВ (флюенсом $10^{12}+10^{16}$ см $^{-2}$), протонами (флюенсом $10^{12}+10^{14}$ см $^{-2}$), нейтронами ($10^{11}+10^{14}$ см $^{-2}$) измерялись вольт-амперные, спектральные характеристики фотодиодов на основе селенида галлия, селенида индия и теллурида галлия. При этом контролировались изменения монохроматической, интегральной и вольт-ваттной чувствительности фотодиодов. Кроме того, определены времена потери работоспособности фотодиодов в процессе импульсного гамма-нейтронного и импульсного гамма облучения по восстановленным значениям напряжений сигнала и шума. При воздействии проникающей радиации возникает широкий диапазон изменений параметров фотодиодов вследствие изменения характеристик полупроводниковых материалов [1]. Анализ ВАХ примесемодифицированных фотодиодов, облученных различными частицами показывает, что с ростом флюенса облучения токи прямых и обратных ветвей ВАХ увеличиваются, при этом коэффициент качества β резко возрастает ($2 \leq \beta \leq 5$), что можно связать с образованием поверхностных каналов проводимости. Увеличение темновых токов, связано с возрастанием токов за счет ионизационных эффектов в объеме фотодиода.

На основании измерений спектральных характеристик фотодиодов до и после различных видов ионизирующих излучений установлено, что изменение фоточувствительности фотодиодов на основе GaSe, InSe и GeTe имеет одинаковый характер: при малых флюенсах облучения фоточувствительность увеличивается, а большие флюенсы приводят к уменьшению фоточувствительности.

С целью изучения причины изменения фоточувствительности фотодиодов, измерены времена жизни основных носителей тока после облучения электронами с энергией 25 МэВ, импульсными нейтронами и гамма-квантами. Установлено, что с увеличением интегрального флюенса электронов с энергией 25 МэВ и импульсных нейтронов время спада фототока монотонно уменьшается, а низкозергетическое облучение приводит к росту времени спада фототока. Поэтому можно предположить, что изменение времени жизни - это один из основных факторов, ответственных за изменение фоточувствительности облученных фотодиодов.

В процессе проведения исследований на импульсной гамма установке и на импульсном реакторе снимались осциллограммы изменения напряжения сигна-

ла и напряжения шумов по двум каналам с двух фотодиодов одновременно для определения времени потери работоспособности. В результате измерений на импульсной гамма установке при эффективной длительности импульса $t=10,3-10,9$ нс по значению U_c при мощности $P_i=1,7 \cdot 10^{10}$ Р/с время потери работоспособности фотодиодов на основе исследуемых соединений составляет $\tau_{\text{нр}} \leq 1,0$ с, а по значению U_s при мощности $P_i=3,08 \cdot 10^{10}$ Р/с, составляет $\tau_{\text{нр}} \leq 0,05$ с. В результате измерений на импульсном реакторе найдены следующие величины для $\tau_{\text{нр}}$: при флюенсе нейтронов $\Phi_n=3,08 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$, $\tau_{\text{нр}} \leq 1,8$ с по восстановлению U_c , а по восстановлению U_s при флюенсе нейтронов $\Phi_n=3,35 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$, $\tau_{\text{нр}} \leq 0,01$ с. Через 6-11 суток после облучения на этих же фотодиодах снималось спектральное распределение чувствительности. После облучения при малых флюенсах их чувствительность увеличивается и максимум ее сдвигается в длинноволновую область спектра. Соответственно, увеличивается их монохроматическая и вольт-ваттная чувствительность, примерно в 2-3 раза. С другой стороны, не исключается возможность того, что при малых флюенсах облучения может происходить, в основном, перераспределение примесей золота и олова [2], вследствие чего получается более совершенный и стабильный р-п переход и фоточувствительность фотодиодов увеличивается.

Невысокие энергетические барьеры, существующие в межслойном промежутке слоистых материалов благоприятствуют миграции радиационных дефектов с ростом флюенсов облучения. Это, в свою очередь, облегчает процесс образования комплексов из радиационных и исходных дефектов в межслойных промежутках. Вследствие этого происходит образование новой высокоомной прослойки, приводящей к некоторому ухудшению фотоэлектрических параметров с ростом флюенса облучения. Следует отметить, что при воздействии ионизирующих излучений в указанных выше интервалах флюенсов на фотоэлектрические свойства фотодиодов на основе GaSe, InSe, GaTe изменение значений основных характеристических параметров не превышает 30 %. Результаты проведенных исследований показывают, что фотоприемники на основе слоистых соединений GaSe, InSe, GaTe открывают возможность их использования в системах, работающих в видимой и ближней ИК-области спектра, в частности, в астронавигации.

[1] К.А. Аскеров, Ф.К. Исаев, Д.Г. Амиров. Дефектобразование и диффузионные процессы в некоторых слоистых полупроводниках, Баку, 1991, с. 126.

[2] H. Saito, I.C. Rigg, I.H. Granford. Phys. Rev., 1966, 144, p. 725.

К.Э. Эсгаров

LAYLI YARIMKEÇİRİCİLƏR ƏSASINDA RADİASIYAYA DAVAMLI FOTOQƏBULEDİCİLƏR

Məqalə uuxlu görünürlüyü spektr sahəsində işləyen laylı GaSe, InSe, GaTe birləşmələri əsasında fotodioldular hazırlanmasında və onları radiasiyaya davamlılığının tədqiqinə həsr edilmişdir.

Gösterilmişdir ki, ionlaşdırıcı maddələrin tə'siri zamanı fotodiolduların fotoəssadlılığından deyişməsi yüksəkdaşlıyclarla üzüntü məhdudlaşdırılmışdır. Tədqiq edilib fotodiolduların radiasiyaya davamlılığı tə'yin edilmiş və göstərilmişdir ki, bu fotodioldalar yüksək radiasiya şəraitində istifadə etmək olar.

K.A. Askerov

RADIATION-RESISTANT PHOTORECEIVERS ON THE BASE OF LAYERED SEMICONDUCTORS

The paper deals with a development and investigations of radiation-resistant photodiodes on the base of layered compounds of GaSe, InSe, GaTe intended for operating in visible and near infra-red region of spectrum. It is shown that changes in photosensitivity of photodiodes under ionizing radiation are connected with the changes on the majority charge carriers lifetime. Radiation resistivity of photodiodes are determined and possibilities of their application under the conditions of high penetrating radiation has been established.

Редактор: Т.Р. Мехтиев

THE ENERGY SPECTRUM AND STATISTICS OF ELECTRONS IN THE SIZE-QUANTIZED ANISOTROPIC FILMS

B.I. KULIEV, V.M. GADJIEV

*Baku State University Named After M.E. Rasulzade,
Academician Z.Khalilov str. 23, Baku-370148
(Received 04.01.96)*

The wave functions and energy spectrum of electrons in the size-quantized n-Ge and n-Si films are obtained in the effective masses tensor approximation for an arbitrary orientation of the film surface. On the basis of the obtained spectrum the density of the electron states is analysed. The expressions for the electron concentration and electronic part of heat capacity are obtained in various approximations.

1. At the last time thin films are intensively investigated in the size-quantized conditions that is connected with the requirement of compactness of devices on the basis of semiconductor materials. At the size-quantized conditions an essential change in the energetic spectrum and mechanisms of scattering occurs and, as a result, quantum sized effects are observed. The investigations of these effects give us valuable information about zone structure, mechanisms of interactions of elementary excitations and etc. The theory of quantum sized effects in the semiconductors with standard zone has been developed in the works [1,2]. As to semiconductors with anisotropic many-valley zone, for example n-Ge and n-Si, the consistent theory of the quantum sized effects for them has not been worked out yet.

In the present work the energy spectra of electrons in size-quantized films of n-Ge and n-Si are obtained and the density of states and statistics of the electron gas are investigated. As an example of application of these spectra for the calculation of concrete effects the analytic expression for the electronic part of heat capacity in various approximations is obtained.

2. As it is known the energy spectra of n-Ge and n-Si are anisotropic. The isoenergetic surfaces near the minimum of conducting zone are rotational ellipsoids with axis of rotation directed along axis of the type |111| for n-Ge and the one of the type |100| for n-Si.

In the own system of reference their energy spectra near each minimum take the form:

$$\varepsilon(\vec{K}') = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{K_x'^2 + K_y'^2}{m_1} + \frac{K_z'^2}{m_3} \right) , \quad (1)$$

where m_1 and m_3 are transverse and longitudinal effective masses of electron respectively.

In the following it is necessary to make transformation of the expression (1) into the one for the system of reference connected to the film with surface of arbitrary orientation with respect to the crystallographic axes. The spectrum obtained in the new system of reference for each ellipsoid is written as:

$$\varepsilon_s(\vec{K}) = \frac{\hbar^2}{2} m_{\alpha\beta(s)}^{-1} K_\alpha K_\beta , \quad (2)$$

where $\alpha, \beta = 1, 2, 3, s$ is the ellipsoid number, $m_{\alpha\beta(s)}^{-1}$ is the inverse tensor of the electrons' effective masses in the new system of reference.

To solve the Schrödinger equation in the effective masses tensor approximation (when $\vec{K} \rightarrow -i\vec{V}$) we assume that the film is represented as a rectangular potential pit with plane bottom and infinitely high walls [3],

$$U(z) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 < z < d \\ \infty & \text{for } z < 0, z > d \end{cases} , \quad (3)$$

where d is the thickness of the film and on the (xy) -plane $U(x, y) = \text{const}$.

Then for the wave functions and energy spectrum the following expressions are obtained:

$$\Psi_{n_x K_x K_y}^{(s)}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L_1 L_2 d} \right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi}{d} z \exp[i(K_x X + K_y Y)] \exp \left[-i \frac{m_{13(s)}^{-1} K_x + m_{23(s)}^{-1} K_y}{m_{33(s)}^{-1}} Z \right] , \quad (4)$$

$$\varepsilon_s(n_x, K_x, K_y) = \frac{\hbar^2}{2} m_{33(s)}^{-1} \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 n_x^2 + \frac{\hbar^2}{2} \overline{m}_{\gamma\delta(s)}^{-1} K_\gamma K_\delta , \quad (5)$$

where $\gamma, \delta = 1, 2, L$; and L are the corresponding sizes of the basic domain of the film on the (xy) -plane, $n_x = 1, 2, 3, \dots$ is the size quantum number, while $\overline{m}_{\gamma\delta(s)}^{-1}$ has the form:

$$\overline{m}_{\gamma\delta(s)}^{-1} = m_{\gamma\delta(s)}^{-1} - \frac{m_{\gamma 3(s)}^{-1} m_{\delta 3(s)}^{-1}}{m_{33(s)}^{-1}} . \quad (6)$$

We see that the electron states are determined by three quantum numbers (n_s, K_x, K_y) , one of which takes discrete positive values. Therefore, the state of the electron in two-dimensional \vec{K} -space (K_x, K_y) is quasicontinuous while on the third direction the spectrum becomes discrete. Thus, the energy spectrum of the electrons in the films is divided on separate overlapping two-dimensional subzones corresponding to fixed values of n_s . The characteristic feature of the film spectrum is finite minimal energy

$$\varepsilon_{1s} = \varepsilon_s (K_x = K_y = 0, n_s = 1) = \frac{\hbar^2}{2} m_{33(s)}^{-1} \left(\frac{\pi}{d} \right)^2. \quad (7)$$

3. Let us define now the density of states. To do this we calculate the full number of the electron states per unit volume with energy less than ε_s (for each ellipsoid)

$$Z_s(\varepsilon_s) = \frac{2}{V} \sum_{n_s K_x K_y} \Rightarrow \frac{1}{2\pi^2 d} \sum_{n_s} \int dK_x dK_y, \quad (8)$$

where multiplier 2 is spin degeneration of states, $V=L_1 L_2 d$ is the volume of the film basic domain.

The integral of two-dimensional \vec{K} -space is calculated easily and for the density of states we obtain:

$$g_s^{(s)}(\varepsilon_s) = \frac{\left(\overline{m}_{11(s)}^{-1} \overline{m}_{22(s)}^{-1} - \overline{m}_{12(s)}^{-2} \right)^{-1/2}}{\pi c \hbar^2} \left[\sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{1s}}} \right], \quad (9)$$

where $\left[\sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{1s}}} \right]$ is the integer part of number $\sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{1s}}}$, that

is the average number of subzones with the bottom below ε_s . Evidently to obtain the full density of the electron states it is necessary to sum up over all ellipsoids corresponding to the first Brillouin zone, i.e.

$$g_z = \sum_S g_s^{(s)}(\varepsilon_s), \quad (10)$$

As seen from (9), for the fixed film thickness $g_z^{(s)}(\varepsilon_s)$ is independent on the energy until the value $\sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{1s}}}$ does not change by one. Therefore $g_z^{(s)}(\varepsilon_s)$ is a step function. The leap occurs every time when the energy ε_s coincides with the bottom of the next subzone, i.e. $\varepsilon_s = \varepsilon_{0s} = \varepsilon_{1s} n_s^2$. At these values of the energy the density of states in the film coincides with that in bulk specimen: $g_z^{(s)}(\varepsilon_s) = g_n^{(s)}(\varepsilon_s)$.

It is easy to show that the dependence on the density of states (9) of thickness at fixed energy ε_s also has non-monotonous character. At the thicknesses d_{ns} when

$\sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{1s}}}$ is integer, i.e. when the bottom of some subzone coincides with ε_s , $g_z^{(s)}(\varepsilon_s, d_{ns}) = g_n^{(s)}(\varepsilon_s)$. At other thicknesses when d increases the density of states $g_z^{(s)}(d)$ decreases as $1/d$ until the number of subzones below ε_s does not change by one. It is just such non-monotonous behaviour of the density of states on energy and thickness that is the reason of peculiarities of the physical phenomena in thin films.

Let us calculate now the concentration of electrons. For each ellipsoid at an arbitrary temperature we get:

$$n_s^{(s)} = \frac{\left(\overline{m}_{11(s)}^{-1} \overline{m}_{22(s)}^{-1} - \overline{m}_{12(s)}^{-2} \right)^{-1/2}}{\pi c \hbar^2} \sum_{n_s} \left[\xi - \varepsilon_{n_s} + k_b T \ln \left(1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_{n_s} - \xi}{k_b T} \right) \right) \right]. \quad (11)$$

In order to obtain the full concentration of electrons it is necessary to sum up (11) over all ellipsoids corresponding to the first Brillouin zone.

It is interesting to consider the electron concentration in the cases of the degenerated and nondegenerated electron gases. In the case of the degenerated electron gas we obtain:

$$n_s^{(s)} = \frac{\left(\overline{m}_{11(s)}^{-1} \overline{m}_{22(s)}^{-1} - \overline{m}_{12(s)}^{-2} \right)^{-1/2}}{\pi c \hbar^2} n_{os} \left[\xi_F - \frac{\varepsilon_{1s} (n_{os} + 1)(2n_{os} + 1)}{6} \right], \quad (12)$$

where $n_{os} = \left[\sqrt{\frac{\xi_F}{\varepsilon_{1s}}} \right]$ is the integer part of number

$\sqrt{\frac{\xi_F}{\varepsilon_{1s}}}$. After summing up over all ellipsoids we obtain

the expression for the concentration of the degenerated gas n_e , which relates n_e to the Fermi level ξ_F for the

films of arbitrary thickness. From this expression we can find ξ_F in the cases of superthin ($n_{os}=1$) and thick ($n_{os} \gg 1$) films. We note that in the limit $n_{os} \gg 1$ (12) turns into the corresponding expression for the bulk specimen.

In the case of the nondegenerated electron gas we obtain:

$$n_1^{(s)} = \frac{\left(\bar{m}_{11}^{-1}(s)\bar{m}_{22}^{-1}(s) - \bar{m}_{12}^{-2}(s)\right)^{-1/2} k_B T}{\pi c \hbar^2} \sum_{n_s} \exp\left(\frac{\xi - \varepsilon_{ns}}{k_B T}\right) . \quad (13)$$

After summing up over all ellipsoids an expression for the chemical potential ξ in the limits of superthin and thick films can be also obtained. In the thick film limit we obtain for (13) in the first approximation the result of bulk specimen while in the next approximation a quantum correction due to the size quantization can be found.

4. As an example of application of the results obtained above let us show here the concrete expressions for the

heat capacity of electrons in the film.

For the strongly degenerated electron gas we obtain:

$$C_s = \frac{\left(\bar{m}_{11}^{-1}(s)\bar{m}_{22}^{-1}(s) - \bar{m}_{12}^{-2}(s)\right)^{-1/2} \pi k_B^2 T}{3c \hbar^2} n_{ns} , \quad (14)$$

and for the nondegenerated electron gas we have:

$$C_s = \frac{\left(\bar{m}_{11}^{-1}(s)\bar{m}_{22}^{-1}(s) - \bar{m}_{12}^{-2}(s)\right)^{-1/2}}{\pi c \hbar^2} \sum_{n_s} \left\{ \left[2(\varepsilon_{ns} + k_B T) - \xi + \frac{\varepsilon_{ns}}{k_B T} (\varepsilon_{ns} - \xi) \right] \exp\left(\frac{\xi - \varepsilon_{ns}}{k_B T}\right) \right\} . \quad (15)$$

As we see from (14) and (15) at the size-quantized conditions the heat capacity of electrons becomes non-monotonous function of the film thickness and also de-

pends on orientation of the film surface with respect to the crystallographic axes.

- [1] V.B. Sandomirsky. JETF, 1967, v. 52, p. 158 /in Russian/.
 [2] B.A. Tsvetkov, V.N. Demikhovsky. UFN, 1968, v. 96, p. 61 /in Russian/.

- [3] B.M. Askerov. The electrons transpare phenomena in the semiconductors, Moscow, "Nauka", 1985, § 26, p. 295 /in Russian/.

B.I. Quliyev, V.M. Haciyev

ÖLÇÜYƏ GÖRƏ KVANTLANMIŞ ANİZOTROP NAZİK TƏBƏQƏLƏRDƏ ELEKTRONLARIN ENERJİ SPEKTRİ VƏ STATİSTİKASI

Səhi ixtiyari yönəlmis n-Ge və n-Si nazik təbəqələrində ölçüyə görə kvantlanma hələndə effektiv kütlə tensoru yaxınlaşmasında elektronların dalğa funksiyaları və enerji spektri üçün ifadeler almışdır. Alınan spektr əsasında hal səxli funksiyası tehlil olunub. Mütəlliif yaxınlaşmalarda elektron qazının konsentrasiyası və istilik tutumu üçün ifadeler almışdır.

Б.И. Кулев, В.М. Гаджиев

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ В РАЗМЕРНО-КВАНТОВАННЫХ АНИЗОТРОПНЫХ ПЛЕНКАХ

Получены волновые функции и энергетический спектр электронов в размерно-квантованных пленках n-Ge и n-Si в приближении тензора эффективных масс при произвольной ориентации поверхности пленки. На основе полученного спектра проанализирована плотность состояний электронов. Получены выражения для концентрации электронов и электронной части теплоемкости в различных приближениях.

Редактор: Р.Р. Гусейнов

ВИБРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЛИЗКОРАСПОЛОЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ РАДИКАЛА БЕНЗИЛА В МАТРИЦАХ ПРИ 4,2 К

Х.И. МАМЕДОВ, И.К. НАСИБОВ, И.Х. МАМЕДОВ, С.Г. ШУКЮРОВ

Институт Физики АН Азербайджана

Баку, пр. Г. Джавида-143

(Поступило 22.02.96)

Обнаружено взаимодействие близких по энергии вибронных уровней, относящихся к различным состояниям, в частности, нулевого уровня второго электронного состояния с некоторым вибронным уровнем первого электронного состояния радикала бензила. Установлено, что при этом в зависимости от матриц, в спектрах поглощения происходит усиление интенсивности полос, относящихся к разным электронно-колебательным переходам первого электронного состояния.

Спектры люминесценции радикала бензила достаточно подробно изучены [1-4], и анализы спектров находятся в хорошем согласии между собой. Согласно теоретическим расчетам, первый ($^2A_2 - ^2B_1$) и второй ($^2B_2 - ^2B_1$) электронные переходы радикала бензила (C_6H_5) близки друг к другу и расположены в видимой области [9]. Сопряженный спектру люминесценции спектр поглощения радикала бензила обладает рядом особенностей, которые затрудняют проведение анализа этого спектра [5,6]. Считают, что причины различия разреза Франка Кондона для спектров поглощения и люминесценции радикала бензила не обусловлены различием в симметрии в двух состояниях [7,9], а связаны с наличием вибронного взаимодействия двух близкорасположенных электронных уровней [9]. С целью выяснения этого вопроса проведены исследования спектров возбуждения и люминесценции радикала бензила в различных углеводородных матрицах при 4,2 К.

Спектры возбуждения и люминесценции при 4,2 К получены на установке СДЛ-2. Возбуждение люминесценции осуществлялось длинной волны 319 нм лампы ДКСШ-150. Наиболее интенсивная полоса спектра люминесценции использовалась для регистрации спектра возбуждения люминесценции. Образцы радикала получались облучением ртутной лампой ДРШ-1000 исходных молекул толуола (с концентрацией раствора 10^{-2} - 10^{-3} моль/л) в углеводородной матрице при 77 К.

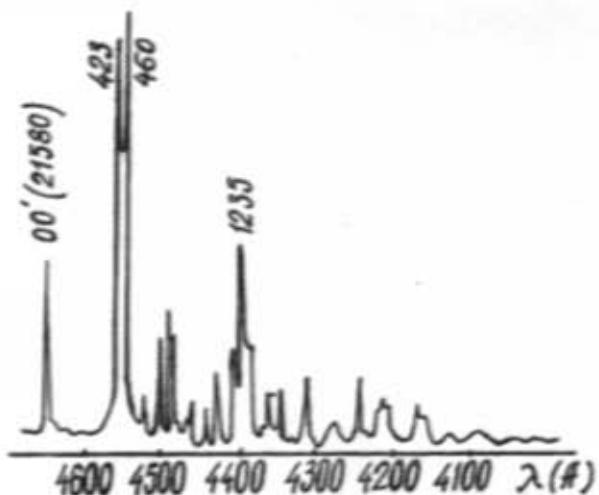


Рис. 1. Спектр возбуждения люминесценции радикала бензила в н-пентане при 4,2 К.

Спектр возбуждения первого электронного перехода радикала бензила в н-пентане при $\lambda_{00} = 21580 \text{ cm}^{-1}$ состоит из одиночных полос, расположенных в видимой области (рис. 1). В спектре наиболее интенсивные полосы относятся к колебаниям 420 и 460 cm^{-1} . При этой же температуре (4,2 К) в другой матрице-изооктане чисто-электронный переход $\lambda_{00} = 21640 \text{ cm}^{-1}$ неизначительно смешан с высоким частотам. Здесь также полосы почти в 3 раза большей интенсивности соответствуют колебаниям 420 и 460 cm^{-1} . Они схематично приведены на рис. 2. Но, в отличие от матрицы н-пентана, наблюдается иное соотношение интенсивности этих полос.

В циклогексановой матрице 0,0-переход состоит из трех компонент (мультиплетность). Для этих трех примесных центров интенсивная полоса, относящаяся к колебаниям 420 cm^{-1} , наиболее интенсивно проявляется от начала 21650 cm^{-1} .

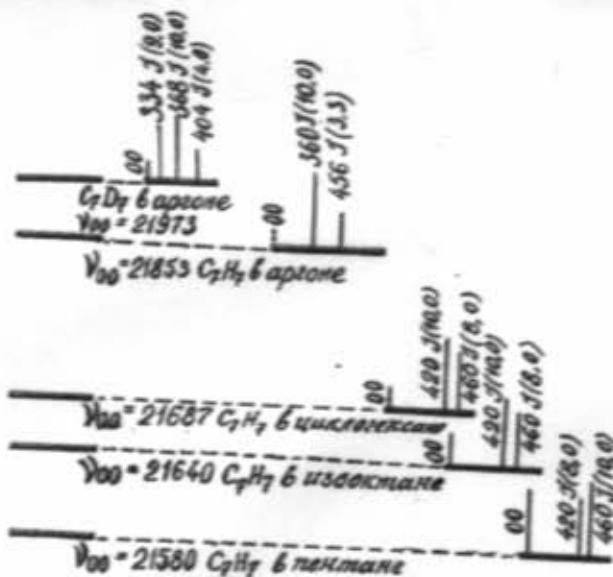


Рис. 2. Положение 0,0-полосы I электронного перехода бензила в различных матрицах и наиболее интенсивные колебательные полосы спектра возбуждения люминесценции. А высота линий - их интенсивность.

Для выяснения особенностей спектров возбуждения радикала бензила в углеводородных матрицах проводились сравнения их со спектрами возбуждения в аргоновой матрице при 4,2 К [5], где в спектре, наряду с множеством слабых полос, проявляется всего

одна очень интенсивная полоса, относящаяся к колебанию 360 cm^{-1} (табл.).

На рис. 2 схематично показано положение 0-0 полосы возбуждения I-электронного перехода бензила в различных матрицах и, сохранив соотношения интенсивностей, приведены наиболее интенсивные электронно-колебательные полосы в этих же матрицах.

Следует отметить, что подобное соотношение интенсивностей электронно-колебательных полос спектра возбуждения наблюдается и для димерированного бензила (C_7D_7) в аргоновой матрице при 4,2 К. Здесь также в более коротковолновой части спектра проявляются очень интенсивные полосы, принадлежащие колебаниям 334 и 360 cm^{-1} . Эти полосы также приведены на рис. 2.

Вышеизложенные экспериментальные результаты показывают, что очень интенсивные полосы спектра возбуждения радикала в зависимости от матрицы меняют свое положение. При этом смещение чисто-электронного уровня (рис. 2) к высоким энергиям сопровождается усилением интенсивности полос, относящихся к более низкочастотным колебаниям.

Можно предположить, что усиление этих полос связано с взаимодействием нулевого электронно-колебательного уровня второго возбужденного состояния (2^2B_1) с электронно-колебательными уровнями первого 1^A_1 состояния.

Если это так, то указанные колебания должны быть неподносимметричными и электронно-колебательная волновая функция должна иметь тот же тип симметрии, что и чисто электронная волновая функция второго возбужденного уровня, что возможно при взаимодействии уровней.

В коротковолновой части низкотемпературных электронных спектров поглощения толуола - исходной молекулы радикала бензила, имеются слабые полосы В типа колебаний: $333, 425, 454 \text{ cm}^{-1}$ [10].

Подобные колебания, с полосами большой интенсивности проявляются и в спектре возбуждения радикала бензила.

Вероятно, усиление в небольшом интервале длин волн, различных полос в зависимости от матрицы, обусловлено неодинаковым влиянием различных матриц на энергию I-го и II-го электронного уровня (положение 0-0-полос).

Таблица

Основные внутримолекулярные колебания радикала бензила и толуола, проявляющиеся в основном и возбужденном электронных состояниях

Радикал бензила						Толуол [10]					
в н-пентане			в аргоне [5]			Спектр поглощения кристаллов		Аналогичное колебание в спектре паров			
возбуж. сост	основн. сост	возбуж. сост	основн. сост	возбуж. сост	возбуж. сост	возбуж. сост	возбуж. сост	основн. сост	основн. сост	основн. сост	основн. сост
ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I	ν, cm^{-1}	I
427	9,5	363	0,2	360	10,0	357	0,7	425	1		
460	10,0			372	3,0			454	1		
				442	3,2			526	5		
		523	8,7	456	3,3	520	8,9	670	1		
		612	5,1	639	5,0	612	10,0	751	1		
701	3,0	660						751	5	785	1
		821	0,2	798	2,0			846	2		
887	0,9	881	0,2					940	10	932	8
		962	1,4	910	3,5	960	1,1	969	10	1003	2
		988	2,2	1010	2,0	982	2,2	964	7	1012	1
1060	2,4	10233	0,6	1144	2,3	1037	0,7				
1178	2,7	1168		1151	2,0	1085	0,2	1197	8	1189	7
1235	4,8	1255	2,0			1255	1,3				
1324	0,6	1342	0,4	1327	0,8	1335	0,7				
1382	1,5	1428	0,9			1423	2,1				
1472	1,5					1462	0,8				
1665	1,5	1541	2,4			1480	1,3				
						1530	5,2				

В электронно-колебательном спектре возбуждения бензила в матрицах н-пентана, изокетана и циклогексана полоса с заметной интенсивностью, обусловленная частотой ниже, чем 420 cm^{-1} , не проявляется (табл.).

Таким образом, в настоящей работе обнаружено взаимодействие между нулевым вибронным уровнем

второго электронного состояния и некоторыми электронно-колебательными уровнями первого электронного перехода радикала бензила. Установлено, что при этом, в зависимости от матрицы, в спектрах поглощения происходит усиление интенсивности полос, относящихся к разным электронно-колебательным переходам первого электронного состояния.

[1] H.Hiratsuka, T. Okamura, I. Tanaka, V. Tanazaka. J. Phys. Chem., 1980, **84**, 285.
[2] J. Riponche. Spectrochim. Acta., 1967, **23A**, 1003.

[3] L. Grajcar, S. Leach. J. Chem. Phys. et Phys. Chem. biol., 1964, **61**, 1523.
[4] J. Riponche. J. Phys., 1967, **28**, 153.

- [5] J.H. Miller, L. Andrews. *J. Mol. Spec.*, 1981, **90**, 20.
 [6] L. Andrews, J.H. Miller, B.W. Keelan. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **71**, 207.
 [7] L. Grajcar, S. Leach. *J. Chem. Phys.*, 1964, **61**, 1523.
 [8] G. Porter, B. Ward. *J. Chem. Phys.*, 1964, **61**, 1917.
 [9] C. Cassart Macos, S. Leach. *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4008.
 [10] В.Л. Броуде, Г.В. Климушева, А.Л. Либерман, М.И. Оноприенко, А.Ф. Прихолько, А.И. Шатенштейн. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Киев, 1965.

Х.И. Мамедов, И.К. Насиров, И.Х. Мамедов, С.Г. Шукюров

4,2 K-DƏ BENZİL RADİKALININ MATRİSADA YAXIN ELEKTRON SƏVİYYƏLƏRİ ARASINDA VİBRON QARŞILIQLI TƏ'SİRİ

Benzil radikalının yaxın enerjili vibron seviyyeleri arasında benzil radikalının ikinci elektron halının sıfırıncı seviyyəsi ilə birinci elektron halının be'zi vibron seviyyeleri arasında qarşılıqlı tə'siri təzə çoxarılıqdır. Müsəyyəvə edilmişdir ki, bu da matrisadan asılı olaraq birinci elektron halının udma spektrlerində elektron-reqsi keçidlerinin be'zi zolaqlarının intensivliklərinin artmasına səbəb olur.

Kh.I. Mamedov, I.K. Nasirov, I. Kh. Mamedov, S.G. Shukyurov

VIBRONIC INTERACTION OF ENERGY-NEARED ELECTRONIC LEVELS FOR BENZYL RADICAL IN MATRICES AT 4,2 K.

From an analysis of the benzyl radical absorption spectra, the interaction of an energy-neared vibronic levels which belong to various electron states has been found specifically between the second electron state zero level and some vibronic level of the first electron state.

It has been established incidentally that in the absorption spectra depending on matrices an increase of intensities for the bands belonged to various electron-vibration transitions of the first electron state.

Редактор: М.К. Керимов

ЭЛЕКТРОННО-УПРАВЛЯЕМАЯ АОЛЗ ГЕТЕРОДИННОГО ТИПА

А.М. ПАШАЕВ, А.Р. ГАСАНОВ, Х.И. ГАСАНОВ

Институт Физики АН Азербайджана

Баку, пр. Г. Джавида-143

(Поступило 12.03.96)

Устройства плавно-управляемой задержки сигналов являются важнейшими узлами многих систем автоматизации физических исследований. Из известных линий задержки акустооптические линии задержки являются наиболее перспективными. В современных акустооптических линиях задержки управление временем задержки сигналов осуществляется механически, что существенно ограничивает их применение. В статье анализируется работа разработанной авторами электронно-управляемой акустооптической линии задержки, в которой сканирование оптического луча в апертуре основного акустического модулятора света обеспечивается вспомогательным акустическим модулятором света.

Для построения многих систем автоматизации физических исследований (например, фазовращателей, преобразователей временного масштаба сигналов, устройств калибровки временных интервалов с требуемыми параметрами, систем коррекции временных искажений сигналов и т.д.) требуется плавно-управляемая задержка сигналов, что может быть обеспечено линиями задержки (ЛЗ) следующих типов: электромагнитной, цифровой и акустооптической. Из них акустооптические ЛЗ (АОЛЗ) являются наиболее перспективными. Это объясняется следующими ее достоинствами: возможность плавного управления временем задержки сигналов в широких пределах (можно получить ~ 100 мкс); большой коэффициент использования полного времени задержки (составляет ~ 2); низкий уровень вносимых в обрабатываемый сигнал искажений; широкополосность (составляет 40-60 % от центральной частоты); возможность обработки сверхвысокочастотных сигналов в реальном масштабе времени [1].

В АОЛЗ плавно-управляемую задержку сигналов получают, используя взаимодействие акустических волн с лазерным пучком света, путем преобразования радиочастотного сигнала в акустическую волну на одном конце звукопровода и извлечения этого сигнала через упругооптическую связь на некотором переменном расстоянии от входного преобразователя [2]. Достижимая при этом значительная задержка сигнала (определенная временем пробега упругого волнового пакета от электроакустического преобразователя до точки акустооптического взаимодействия), является следствием сравнительно низкой скорости распространения акустических волн. В современных АОЛЗ указанное расстояние изменяется путем перемещения светозвукопровода относительно луча лазера.

Механическая установка положения светозвукопровода исключает возможность использования АОЛЗ в системах автоматизации физических исследований, в которых требуется высокоскоростное управление временем задержки сигналов.

Структурно-электрическая схема плавно-управляемой АОЛЗ гетеродинного типа изображена на рис.

Это устройство работает следующим образом. Спектр обрабатываемого сигнала переносится в область рабочих частот АМС1 амплитудным модулятором 2, модулирующим по амплитуде высокочастотные колебания генератора высокой частоты 3. Модулированные высокочастотные колебания усиливают-

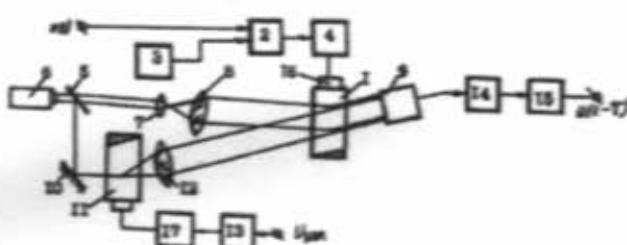


Рис. Структурно-электрическая схема плавно-управляемой АОЛЗ гетеродинного типа

ся широкополосным усилителем 4 до необходимого уровня, поступают на электрический вход АМС1 и возбуждают в нем упругие волны соответствующей частоты. Полупрозрачное зеркало 5 расщепляет излучение лазера 6 на два пучка, первый из которых с помощью конденсора 7 и коллиматора 8 расщепляется до необходимой апертуры и падает на оптический вход АМС1 под углом Брэгга. Пересекающий апертуру АМС1 пучок с большой апертурой можно представить суммой бесконечного числа элементарных волн, каждая из которых, проходя фрагмент на упругой волне, образует элементарную сигнальную волну. Элементарные сигнальные волны падают на светочувствительную поверхность фотоприемника 9. Однако, известно, что оптическое гетеродинирование происходит между склоненными оптическими пучками. Поэтому в задней фокальной плоскости АМС1 устанавливается линза 12, обеспечивающая постоянство угла падения гетеродинированного луча на светочувствительную поверхность фотоприемника 9. Таким образом изменение частоты управляемого генератора 13 приводит лишь к перемещению пятна, создаваемого на светочувствительной поверхности фотоприемника 9 гетеродиненным лучом, не изменяя угла его падения. Поскольку диаметр гетеродинированного пучка выбирается маленьким, оптическое гетеродинирование происходит между гетеродинированным пучком и группой элементарных сигнальных волн. Результаты оптического гетеродинирования выделяются полосовым усилителем 14 и детектируются амплитудным детектором 15. Время задержки выходного сигнала t , относительно входного, определяется временем пробега упругого волнового пакета от пьезоизменителя 16 до точки взаимодействия ультразвука и группы элементарных оптических волн, из которых

формируется участвующая в оптическом гетеродинировании группа элементарных сигнальных волн:

$$\tau = h/V ,$$

где h - расстояние от пьезопреобразователя 16 до гетеродинного луча; V - скорость распространения упругих волн в свистозукупроводе АМС1. При изменении частоты управляемого генератора 13 перемещается гетеродинное пятно на светочувствительной поверхности фотоприемника 9 и плавно изменяется время задержки τ . Широкополосный усилитель 17 обеспечивает необходимую акустическую мощность в

АМС11. Амплитудный детектор 15 выделяет огибающую выходного напряжения полосового усилителя 14.

Авторами экспериментально проверен принцип построения плавно-управляемой АОЛЗ гетеродинного типа. При этом АМС1 и 11 были выполнены на ячейках из монокристаллического кварца (коэффициент преломления - $n=1,553$; скорость распространения упругих волн - $V=6,32 \text{ км/с}$). Центральные частоты АМС составили 360 МГц. Опытный образец обеспечивает плавную регулировку времени задержки в диапазоне $3 \pm 1,5 \text{ мкс}$.

- [1] Дж.Н. Ли, Э. Вандергаут. Акустооптические методы обработки сигналов и вычислений, ТИИ-ЭР, 1989, т. 77, № 10, с. 158-192.

- [2] Л.Н. Пресленев. Коэффициент передачи акустооптической линии задержки. Изв. ВУЗов МВ и ССО СССР, сер. Радиоэлектроника, 1984, т. 27, 7, 28.

А.М. Рашиев, А.Р. Гасанов, Х.И. Гасанов

HETERODİN NÖVLÜ ELEKTRON TƏNZİMLƏMƏLİ AOLX

Sıgnalların longitüsünün səlis təzimlənməsini tə'min edən qurğular fiziki tədqiqatları avtomatlaşdırma sistemlərində tətbiq olunan əsas hissələrdən biridir. Mə'hmət olan longitüme xətlərindən akusto-optik longitüme xətləri (AOLX) daha perspektivlidirlər. Müasir AOLX-de sıgnalların longitüd vaxtının təzimlənməsi məxaniki olaraq həyata keçirilir. Bu isə onların tətbiqini möhdudlaşdırır. Məqalədə məlumatların təkli cədidiyi elektron təzimləməli AOLX-nin işinin analizi və bir səra təcrübə nəticələr verilir. Bu qurğuda əsas akusto-optik modulyatorun aperturasında optik şianın açılışı köməkçi akusto-optik modulyatorla tə'min edilir.

А.М. Pashayev, A.R. Gasanov, Kh.I. Gasanov

ELECTRON-CONTROLLED ACOUSTOOPTIC DELAY LINES OF HETERODYNE TYPE

Devices of continuous-controlled delay lines are the most important units of many automatization systems of physical investigations. Acoustooptic delay lines (ADL) are the most prospective known delay lines. In modern ADL the time control of signal delays is carried out mechanically that limits significantly their use. This paper is dealt with the work of author's developed electron-controlled ADL where the scanning of optic beam in aperture of main acoustic light modulator is supplied with auxiliary one.

Редактор: Т.Р. Мехтиев

ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Э.М. КЕРИМОВА, С.Д. МАМЕДБЕЙЛИ, А.З. АБАСОВА, П.Г. ИСМАЙЛОВА

Институт Физики АН Азербайджана

Баку-143, пр. Г. Джавида, 33

(Поступило 24.10.95)

Исследован пьезорезистивный эффект в полученных монокристаллах $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Изучено влияние одностороннего напряжения (скатия и растяжения) на электропроводность указанных кристаллов. Установлено, что зависимость тензочувствительности монокристаллов от деформации имеет нелинейный характер. При изменении деформации от $4 \cdot 10^{-4}$ до $24 \cdot 10^{-4}$ тензочувствительность уменьшается от 1386 до 435.

Электрические, фотоэлектрические, оптические и тензометрические свойства исходных монокристаллов TlInSe_2 и TlInS_2 описаны в [1-4].

Твердые растворы $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) синтезированы путем сплавления компонентов в звакуированных при $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах. В качестве исходных компонентов использованы особо чистые элементы: таллий Tl-000, индий In-000, селен Se-осч-17-4, сера S-000. Режим синтеза сплавов выбран, основываясь на температуре их плавления.

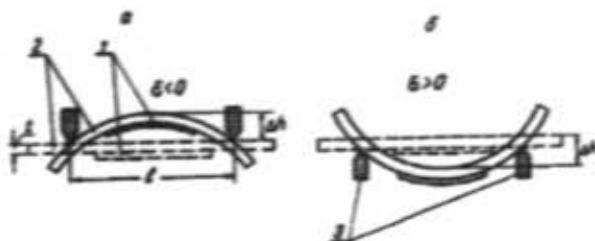


Рис. 1. Схематический вид устройства для измерения относительной деформации в статическом режиме:
1 - образец кристалла;
2 - стальная балка;
3 - боковые опоры.

Монокристаллы твердых растворов $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) были выращены методом Бриджмена с применением электронных терморегуляторов для поддержания оптимального теплового режима в процессе кристаллизации. Скорость фронта кристаллизации при этом варьировалась от 0,5 до 3 $\text{мм}/\text{ч}$. Образцы для измерения влияния давления на фотоэлектрические свойства были получены скользящим кристаллов по плоскости спайности. Поверхность скола - зеркальная, что исключает механическую обработку, и имеет форму прямоугольных параллелепипедов размерами $0,2 \times 0,2 \times 2,3 \text{ мм}^3$. В качестве омических контактов к образцам использовался In-Ga эвтектический сплав. Монокристаллические образцы приклеивались к балочке специальным клеем. Тензочувствительность в нашем случае вычислялась по формуле [5]

$$K = \frac{\Delta R_{x=0} l^2}{4 R_b h t}$$

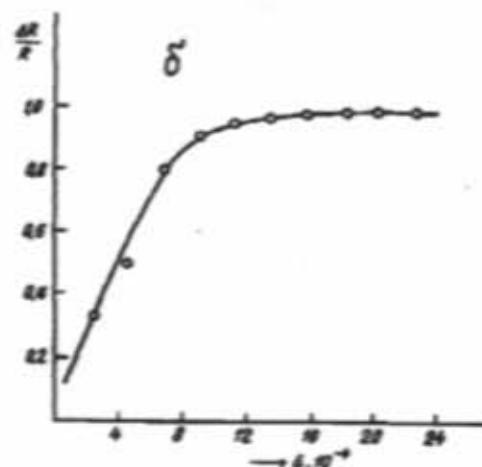
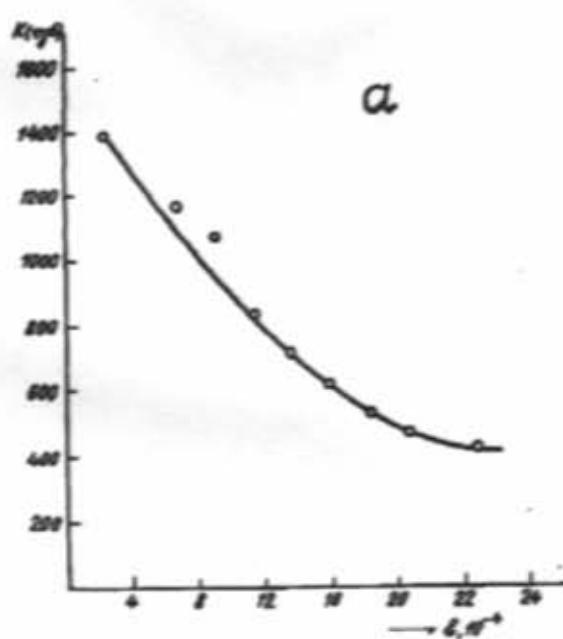


Рис. 2. а) Зависимость тензочувствительности от деформации монокристаллов $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ ($x=0,8$).

б) Зависимость относительного сопротивления от деформации монокристаллов $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ ($x=0,8$).

Здесь R - сопротивление до деформации, $\Delta R_{x,0}$ - приращение сопротивления в результате деформации, h - стрела прогиба, t - толщина балочки, I - расстояние между опорами (рис.1). Необходимо для этого перемещение Δh (как в сторону положительной, так и отрицательной деформации) в обоих случаях статического режима измерялось с высокой точностью при помощи индикатора с часовым механизмом. Коэффициент тензочувствительности рассчитывался по формуле $K = \frac{R_x - R_0}{R_0 \varepsilon}$, где деформация $\varepsilon = \frac{4t}{I^2} \Delta h$.

На рис.2а, показана зависимость тензочувствительности (K) от деформации (ε) монокристаллов $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$. При увеличении деформации эта зависимость имеет нелинейный характер; тензочувствительность при температуре 300 К изменяется от 435 до 1386.

Зависимость относительного изменения сопротивления ($\Delta R_{x,0}/R_0$) от деформации показана на рис. 2б.

На рис.3 дана зависимость фотопроводимости монокристаллов $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ при одноосном сжатии и растяжении.

На рис.3 видно, что при одноосном сжатии монокристаллов $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ фотопроводимость увеличивается в 4,5 раза, а при растяжении уменьшается. Согласно модели, данной в [6], при одноосном сжатии (растяжении), энергетический зазор, соответствующий прямому переходу, остается без изменения в отличие от зазора непрямого перехода. Об этом свидетельствуют экспериментальные положения максимумов длинноволновых границ спектров собственной фотопроводимости при различных значениях деформации (рис.3 штриховая линия).

Пьезорезистивные параметры исследуемых твердых растворов системы $\text{TlInSe}_2-\text{TlInS}_2$ приведены в таблице.

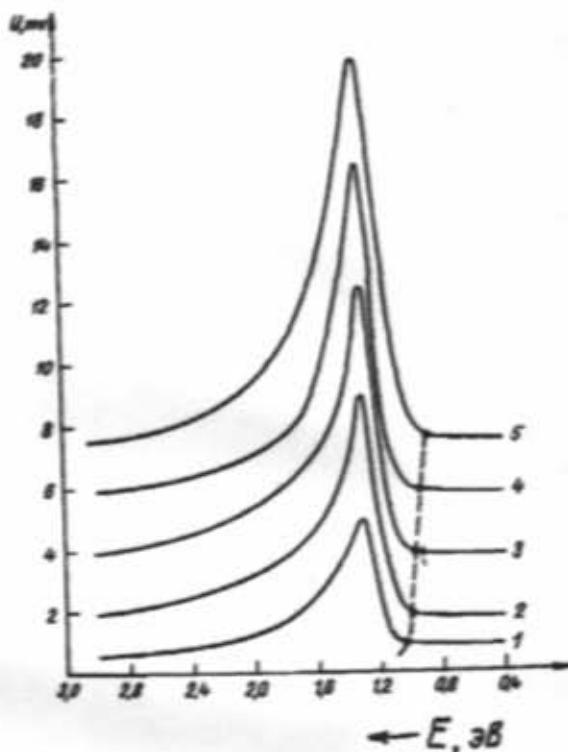


Рис.3. Спектральная зависимость фотопроводимости монокристаллов $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ ($x=0.8$) при одноосном сжатии и растяжении в том же направлении $E \cdot 10^{-4}$: 1) 22.8; 2) 20; 3) 0; 4) -11.4; 5) -22.8.

Пьезорезистивные параметры твердых растворов $(\text{TlInSe}_2)_x(\text{TlInS}_2)_{1-x}$ ($x=0.8$)

№ №	h	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$U_e \cdot 10^{-3}$ (В)	$U_s \cdot 10^{-3}$ (В)	$R_t \cdot 10^{-9}$ (Ом)	$R_c \cdot 10^{-9}$ (Ом)	$\Delta R_{x,0}^T \cdot 10^{-6}$ (Ом)	$\Delta R_{x,0}^C \cdot 10^{-6}$ (Ом)	K (чувств.)	$\frac{\Delta R_{x,0}}{R}$
1	0	-	0,2	1,2	5,00	0,83	5,00	0,83	-	-
2	0,2	2,28	0,3	1,8	3,33	0,55	1,67	0,27	1386	0,33
3	0,4	4,56	0,4	2	2,50	0,50	2,50	0,33	1096	0,54
4	0,6	6,84	1	3,8	1,00	0,26	4,00	0,56	1173	0,83
5	0,8	9,12	2,5	8,7	0,40	0,11	4,60	0,71	1083	0,92
6	1	11,4	4	16	0,25	0,06	4,75	0,76	833	0,95
7	1,2	13,68	7	23	0,14	0,04	4,85	0,78	710	0,97
8	1,4	15,96	10	45	0,10	0,02	4,90	0,80	614	0,98
9	1,6	18,24	20	66	0,05	0,01	4,95	0,81	543	0,99
10	1,8	20,52	23	78	0,04	0,01	4,95	0,81	483	0,99
11	2,0	22,8	27	90	0,03	0,01	4,96	0,81	435	0,99

Примечание: $R_0 = 2 \cdot 10^5$ Ом, $I = 29$ мм, $t = 0,24$ мм, $U_a = 5$ В, $R_D = \frac{R_H}{R_{np}} \left(U_a - U_{np} \right)$; $K = \frac{\Delta R_{x,0} I^2}{4kht}$; $\varepsilon = \frac{4bt}{I^2}$; $\frac{0,96 \cdot 0,2}{856} = 2 \cdot 10^{-4}$

[1] G.D. Guseinov, A.M. Ramazanzade, E.M. Kerimova, M.Z. Ismailov. Phys. Stat. Sol., 1967, v. 22, № 2, p. 117-122.

[2] G.D. Guseinov, E. Mooset, E.M. Kerimova, R.S. Gamidov, M.Z. Ismailov. Phys. Stat. Sol., 1969, v. 34, p. 33-44.

[3] G.D. Guseinov, A.G. Abdullaev, M.Z. Ismailov, V.D. Rustamov. Mat. Rev. Bull., 1977, v. 12, № 5, p. 115-118.

[4] Г.Д. Гусейнов, А.У. Мальсагов, А.Х. Матиев, С.Х. Умаров, Э.Г. Абдуллаев, М.Л. Шубников. ФТП, 1985, т. 19, в. 5, с. 885-887.

- [5] Л.С. Ильинская, А.Н. Подмарков. Полупроводниковые тензодатчики. М.: Энергия, 1966, с. 118.
- [6] F.M.Gashimzade, G.S.Orudzhev. Phys.Stat.Sol.(b), 1981, v. 106, № 1, K67.

Е.М. Kerimova, S.D. Mamedbeyli, A.Z. Abasova, P.G. Ismailova

(TlInSe₂)_x(TlInS₂)_{1-x} (0≤x≤1) BƏRK MƏHLULLARININ PYEZOREZİSTİV XASSƏLƏRİ

(TlInSe₂)_x(TlInS₂)_{1-x} (0≤x≤1) berk məhlullarının monokristalları Briman üsulu ilə yetişdirilmişdir. Akımsız monokristallarda pyezorezistiv effekt tədqiq olunmuşdur. Gösterilən kristalların elektrik keçiriciliyinə bir oxlu gərginliyin (sxulma və dərtləmə) təsiri öyrənilmişdir. Müəyyənəşdirilmişdir ki, təzohəssəshərin deformasiyadan asılılığı xətti deyil. Deformasiyanın 4·10⁻⁴-24·10⁻⁴ qiymətlərində təzohəssəshəq 1386-dan 435-e qədər azahr.

E.M. Kerimova, S.D. Mamedbeyli, A.Z. Abasova, P.G. Ismailova

PIEZORESISTIVE PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS (TlInSe₂)_x(TlInS₂)_{1-x} (0≤x≤1).

Single crystals of solid solutions (TlInSe₂)_x(TlInS₂)_{1-x} (0≤x≤1) are grown by Bridgmen method.

Piezoresistive effect of obtained single crystals have been investigated. There have been treated the influence of uniaxial stress (compression and tension) on the electroconductivity of mentioned crystals. It is established that dependence of tensosensitivity of single crystals on the strain is of non-linear character. At the strain change from 4·10⁻⁴ up to 24·10⁻⁴ the tensosensitivity decreases from 1386 to 435.

Редактор: М.И. Азис

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД В ВОЗДУХЕ ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ЭЛЕКТРЕТНОМ СОСТОЯНИИ

Т.И. ШАХТАХТИНСКИЙ

Азербайджанская Государственная Нефтяная

Академия, Баку, пр. Азадлыг, 20

(Поступило 10.01.96)

На основании изучения электрического разряда в воздушной среде вдоль поверхности предварительно электретированных полимерных диэлектриков показано, что поле ориентированных диполей и мигрирующих ионов, возникающее в результате электретирования полиродных диэлектриков, создает условия для формирования облака однотипных с электродами заряженных частиц. Создающиеся при этом поле объемных зарядов, в свою очередь, способствует распространению разряда вглубь межэлектродного пространства вдоль поверхности диэлектрика и понижению электрической прочности.

В электрическом поле высокой интенсивности, если между электродами разряда с газом находится и твердый диэлектрик, то при создании на поверхности последнего наиболее благоприятного условия вдоль разряда двух изоляционных сред возникает разряд. Для исключения электрического разряда вдоль поверхности диэлектрика необходимо обеспечить такое распределение напряженности поля у поверхности диэлектрика и в газовом промежутке, при котором

$$E_{\text{п, max}} \leq E_{\text{Г, max}} \quad (1)$$

где $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{Г}}$ - напряженности поля соответственно у поверхности диэлектрика и в газовом промежутке. Неровности поверхности диэлектрика и вызванные ими искажения поля, а также зазоры между диэлектриком и электродами с повышенной напряженностью поля в них приводят к возникновению электрического разряда вдоль поверхности твердого диэлектрика и к снижению электрической прочности промежутка.

При устранении вышесказанных факторов электрические прочности между электродами при наличии диэлектрика и без него значительно приближаются. Удлинение разрядного пути вдоль поверхности путем создания преград в виде ребер дополнительно уменьшает градиент напряженности по поверхности диэлектрика и приводит к выполнению условия (1).

В некоторых работах [1,2] показывается, что несмотря на выполнение условия (1) существуют факторы, воздействие которых увеличивает значения имеющейся на поверхности диэлектрика напряженности электрического поля до критического. Высказываются мнения, что одним из таких факторов может быть электретное состояние диэлектрической части изоляционной конструкции: находясь длительное время под воздействием рабочего напряжения, полимерные электроизоляционные материалы могут перейти в электретное состояние.

Влияние электретного состояния в диэлектриках на электрический разряд вдоль их поверхности нами изучалось на примере ряда полимерных пленок. На поверхности исследуемой пленки устанавливались вертикально два параллельных цилиндрических электрода из нержавеющей стали диаметрами 15 мм (рис. 1). Для создания беззазорного контакта торцы электродов тщательно полировались и прижимались к исследуемым образцам за счет тяжести электродов, соз-

давая давление 80 кПа. Один из электродов был заземлен, на другой подавалось напряжение. Расстояние между электродами изменялось передвижением одного из электродов

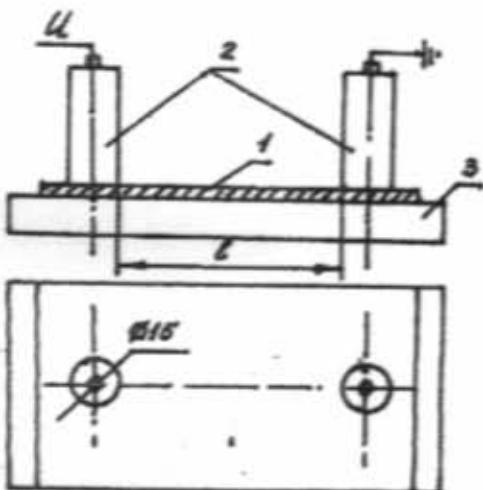


Рис. 1. Схема исследуемой системы

1 - диэлектрическая пленка, 2 - электроды,
3 - диэлектрическая подставка

Испытанию подвергались широко применяемые в высоковольтной электроизоляционной технике полимерные диэлектрические пленки, имеющие толщину 0,1 мм: неполярная - из полиэтилена высокого давления (ПЭВД, $\varepsilon=2,3$, $\rho=10^{13}-10^{15}$ Ом·м), квазиполярная - из поликарбоната (ПК, $\varepsilon=2,9$, $\rho=10^{14}-10^{15}$ Ом·м) и полярная - из полиэтилентерефталата (лавсан, $\varepsilon=3,5$, $\rho=10^{13}-10^{16}$ Ом·м). Последняя, как известно, является сильным электретом [3].

До приведения пленок в электретное состояние определялась зависимость значения разрядных напряжений (U_p) между электродами вдоль поверхности пленок от межэлектродного расстояния (l). Эксперименты проводились при переменном напряжении с частотой 50 Гц. Перед испытанием поверхности образцов тщательно обрабатывались спиртом и продувались воздухом. Значение разрядного напряжения для каждого расстояния определялось как среднее арифметическое от пяти измерений. Выяснилось, что в пределах разброса измерений разрядные напряжения вдоль поверхности при одинаковых расстояниях

для ПЭВД и ПК совпадают. Наблюдается незначительное снижение U_p в случае пленок из лавсана, что объясняется сравнительно высокой поверхностной смкостью образцов из-за больших значений диэлектрической проницаемости последних. Характеристики $U_p = f(l)$ для пленок до приведения их в электретное состояние показаны на рис.2.

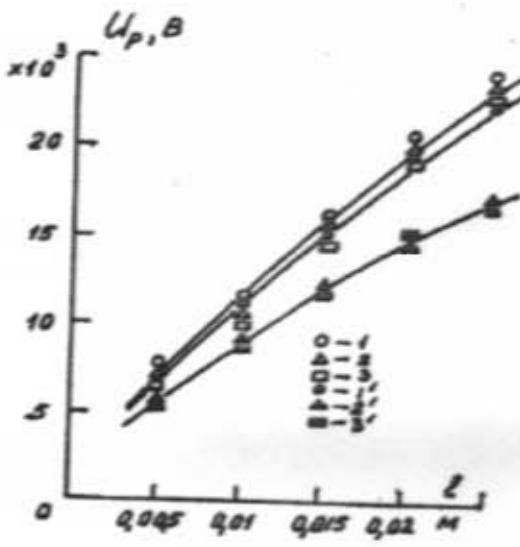


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла образцов селенида галлия до и после облучения различными флюенсами электронов с энергией 6 МэВ.

Для приведения исследуемых образцов в электретное состояние на электроды подавалось в течение одного часа постоянное напряжение $U = (0.8-0.9) U_p$. Отметим, что электретное состояние возникает и при переменном напряжении. Однако, в этом случае заряды, как в объеме, так и на поверхности диэлектрика накапливаются в течение длительного времени.

После снятия постоянного напряжения на систему подавалось переменное напряжение с увеличением его от нуля до пробойного значения. Для всех испытуемых образцов наблюдалось снижение U_p после их электретирования (рис.2). Как видно из зависимостей, для пленок из ПЭВД предварительное воздействие постоянного поля незначительно снижает U_p , а в случае ПК и лавсана это снижение составляет 20-25%.

Как известно, появление электретного состояния в диэлектриках, в частности в полимерах, связано с дипольной и миграционной поляризацией и инжекцией (или осаждением) зарядов из электродов или объема газа. В результате суперпозиции зарядов формируется эффективный поверхностный заряд электрета [3,4].

Для проявления электретных зарядов, образующихся на поверхности испытуемых образцов, применялись электрографические методы, представляющие собой специальные пигментные порошки [5]. Проявление зарядов осуществляется вследствие скапливания на заряженных участках соответствующего знака цветных пигментных частиц. Результаты электрографии показали наличие на поверхности пленок отрицательного заряда в области, прилегающей к аноду и положительного - к катоду. Если на поверхности образцов из ПЭВД видны нерегулярные следы соответствующих зарядов, тогда на поверхности образцов из

ПК и лавсана заряды имеют более выраженную регулярную структуру в виде четко разделенных полос, симметричных относительно центра междуэлектродного расстояния. На рис. 3 даются стилизованные картины распределения электретных зарядов - гетерозарядов, составленные на основе электрографии поверхности пленок из ПЭВД (а) и лавсана (б).

Измерения, основанные на методе "индукции с компенсацией электретной разности потенциалов" [6], показали, что после электретирования в течение одного часа максимальная плотность заряда в приэлектродных зонах поверхности лавсана составляет в среднем $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ Кл/м², ПК - $\pm 1,2 \cdot 10^{-5}$ Кл/м². В случае образцов из ПЭВД плотность зарядов обоих знаков оказалась ниже 10^{-6} Кл/м². Примерный график распределения зарядов, полученный на основе электрографии и измерения максимальных значений плотности зарядов σ_{max} , показан на рис.3, б.

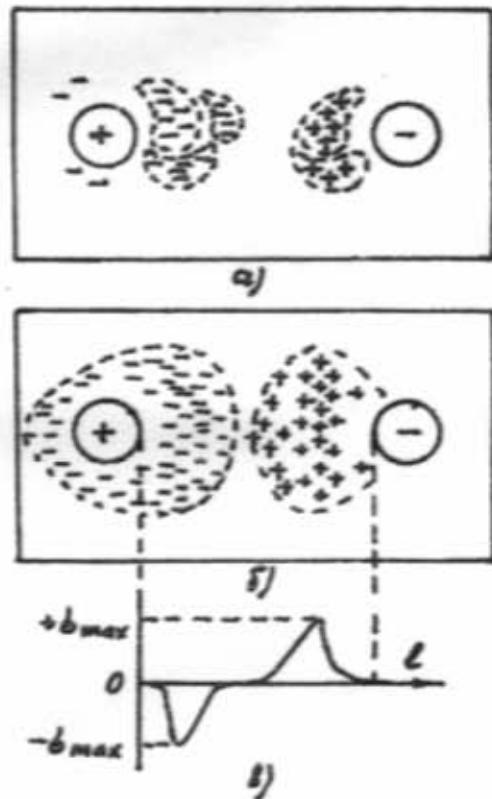


Рис. 3. Температурные зависимости подвижности основных носителей тока образцов селенида галлия до и после облучения различными флюенсами гамма-квантов.

Эффект снижения разрядного вдоль поверхности предварительно электретированных диэлектриков может быть объяснен следующим образом. В процессе развития разряда отрицательно заряженный участок поверхности диэлектрика уменьшает вероятность рассеивания эффективных электронов из прианодной зоны ионизации. А положительно заряженный участок у катода уменьшает вероятность рассеивания положительных ионов из прикатодной зоны ионизации. В результате этого эффективно формируется облако электронов и положительных ионов, стремящихся к аноду и катоду соответственно. При

изменение полярности приложенного к электродам синусоидально изменяющегося напряжения и совпадение направлений приложенного поля и поля облака пространственных зарядов происходит усиление результирующего поля, что способствует развитию разряда вдоль поверхности электретированного диэлектрика при относительно низких напряжениях.

С целью определения влияния одноименных зарядов, накопившихся в объеме и на поверхности диэлектрика на разрядное напряжение вдоль поверхности, исследуемые образцы были приведены в электретное состояние воздействием коронного разряда. Для этого исследуемые пленки устанавливались на поверхности плоского электрода и на расстоянии 5-6 мм от пленок помещались четыре остроконечных электрода. При постоянном напряжении, превышающем пороговое значение, вокруг игольчатых электротов зажигалась корона, ток которой контролировался осциллографом. Электрография показала равномерное распределение зарядов соответствующих знаков на поверхности образцов в зоне воздействия короны: в случае отрицательной короны - отрицательных, положительной короны - положительных.

После выдержки образцов в зоне воздействия коронного разряда в течение одного часа в области за-

рженной части на поверхности образцов устанавливались электроды, как это показано на рис.1 и определялись значения напряжения разряда вдоль поверхности. Выяснилось, что при зарядке поверхности твердых диэлектриков одноименными зарядами независимо от знака зарядов, разрядное напряжение вдоль их поверхности не снижается. Это можно объяснить отсутствием вышеизложенного эффекта уменьшения вероятности рассеивания заряженных частиц у одного из электротов в каждом полупериоде приложенного напряжения. При больших межэлектродных расстояниях наблюдается определенное повышение U_d по сравнению с U_d вдоль поверхности образцов с незаряженными поверхностями, что может быть объяснено выравниванием поля вблизи острых краев электротов поверхностными зарядами.

Выводы.

1. Поле ориентированных диполей и мигрирующих ионов, возникающих в результате электретирования полярных диэлектриков, способствует эффективному развитию разряда вдоль поверхности диэлектрика.

2. При зарядке поверхности одноименными зарядами их влияние на разрядное напряжение отсутствует.

- [1] Е.С. Ковачукский, А.А. Панов, В.В. Акимов. Электротехника, 1988, №3, с.35-37.
- [2] И.М. Бортник, В.М. Вариводов, О.И. Кондратов, Е.К. Вальнов. Электротехника, 1989, №2, с.21-25.
- [3] Электреты. Под ред. Г. Сесслера, М., Мир, 1983, с.486
- [4] Г.А. Лущекин. Полимерные электреты. М., Химия, 1984, с.183.

- [5] А.В. Иванов. Применение электрографии для исследования объемных и поверхностных зарядов. Автореферат докторской диссертации к.т.н. М., МЭИ, 1971, с.28.
- [6] А.И. Мамедов, М.А. Курбанов и др. Электретный эффект в композиционных системах полимер - сегнетоэлектрик. Баку, ИФАН Азерб., 1987, с.69.

T.I. Shahtakhtinski

ELEKTRET HALINDA OLAN BÖRK DİELEKTRİKLERİN SETHİ BOYU HAVADA ELEKTRİK BOŞALMASI

Elektret halında olan polimer dielektriklerin sethi boyu hava mihitinde elektrik boşalma hadisesinin tədqiqinə esaslanaraq göstərilir ki, istiqamətli döşəmədə dipolar və miqrasiya ionlarının yaradığı elektrik sahəsi elektrodlarla cini işareye malik yüksək hissəciklər buñudusun yaranmasına şərait yaradır.

Yaranmış hecmi yüklerin sahəsi öz növbəsində dielektriklerin sethi boyu elektrodlar arası fəzada boşalmanın yayılmasına şərait yaradaraq bu aralıqın elektrik möhkəmliyini aşağı salır.

T.I. Shahtakhtinski

THE ELECTRIC DISCHARGE ALONG THE SURFACE OF SOLID DIELECTRICS BEING IN ELECTRET STATE IN AIR

The article is devoted to investigation of the influence of polymer dielectrics, films on electric discharge along its surface. It is shown, that field of heterodischarges overlapping sinusoidal electric field between electrodes trigging electric discharge at less values of effected voltage.

It is established, that the surface charging of solid dielectrics by same charges doesn't influential on the discharge voltage value along its surface.

Редактор: М.Г. Шахтахтинский

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В СЕЛЕНИДЕ ГАЛЛИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПРОНИКАЮЩЕЙ РАДИАЦИИ

К.А. АСКЕРОВ

Інститут Фотоелектроники АН Азербайджана

Баку 370141, ул. Ф. Агаева 555 квартал

(Поступило 12.02.96)

Исследовано влияние проникающей радиации на электрофизические свойства р- GaSe. Показано, что при воздействии проникающей радиации изменяются концентрация мелких доноров и акцепторов и глубоких акцепторов $E_a +0,2$ эВ и $E_a +0,4$ эВ, а также возрастает энергетический барьер для перескока носителей между слоями. Отжиг радиационных дефектов протекает при температурах 323-523 К в зависимости от типа дефектов и вида облучения.

Показано, что радиационные дефекты, в основном, образуются и накапливаются в межслойном промежутке слоистого селенида галлия.

В последние годы появилось несколько сообщений о действии облучения высокозергетическими частицами на электрофизические свойства некоторых слоистых полупроводников [1-3].

Данная статья посвящается исследованию влияния гамма-квантов, электронного облучения с энергией 6-25 МэВ и гамма-нейтронного облучения на электрофизические свойства монокристаллов слоистого соединения селенида галлия, выращенных методом медленного охлаждения и изохронного отжига облученных образцов.

До и после облучения в диапазоне температур 77-300 К снимались температурные зависимости коэффициента Холла (R_x) и удельного сопротивления (ρ). Измерения проводились при переменном токе в магнитном поле индукции $2 \cdot 10^3$ Гс.

обозначены в работе R_{eff} , ρ_{eff} и μ_{eff} соответственно). После облучения образцы подвергались изохронному отжигу в вакууме. Исследованные нами кристаллы обладали проводимостью р-типа с концентрацией и подвижностью дырок при комнатной температуре, соответственно $p = 5 \cdot 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $\mu = 50 - 250 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Распределение исходных дефектов в GaSe можно найти в работе [10].

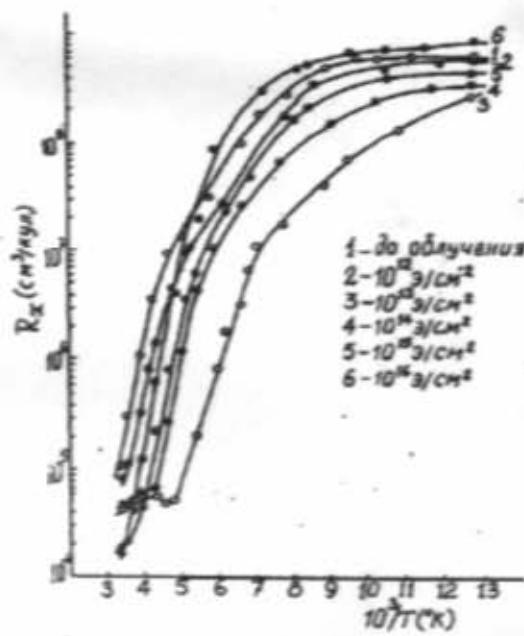


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла образцов селенида галлия до и после облучения различными флюенсами электронов с энергией 6 МэВ.

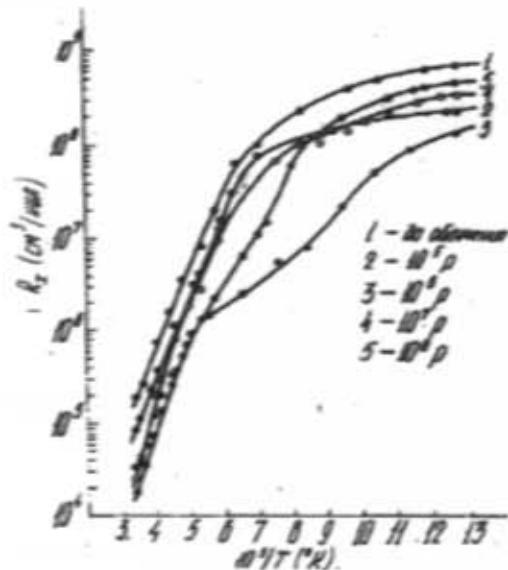


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла образцов селенида галлия до и после облучения различными флюенсами гамма-квантов.

Величины R_x и ρ в основном, определялись для направления, перпендикулярного оси "С" кристалла, но в некоторых случаях измерения проводились и для направления, параллельного оси "С" (эти величины

в облученных образцах было обнаружено несколько типов локальных центров. Это прежде всего мелкие акцепторы N_A и доноры N_D с разностной концентрацией $N_A - N_D$, характеризуемой низкотемпературной "полкой" на кривых $R_x(T)$ (рис. 1 и 2). При облучении гамма-квантами и электронами с энергией 6 МэВ величина $(N_A - N_D)$ сначала растет, а при больших флюенсах облучения падает, приближаясь к исходному значению и становясь даже ниже него для электронов с энергией 6 МэВ. В тоже время, когда об-

лучение проводилось электронами с энергией 25 МэВ и нейтронами импульсного реактора, $(N_A - N_D)$ лишь уменьшалась, стремясь к некоторому предельному значению. Необходимо отметить, что в нашей работе, высокозергетическими электронами и нейтронами облучались более низкоомные образцы, чем в случае гамма-облучения и облучения электронами с энергией 6 МэВ. На наш взгляд, именно с этим обстоятельством и связаны обнаруженные различия. Возможно, что при облучении и доноры, и акцепторы захватывают первичные радиационные дефекты, становясь электрически нейтральными. Скорости этих процессов зависят от концентраций N_A и N_D . В высокоомных образцах, в которых N_A и N_D близки между собой скорость уменьшения N_D поначалу выше, чем для N_A , вследствие чего $(N_A - N_D)$ увеличивается. Когда концентрация доноров становится очень малой, скорость удаления доноров падает и $(N_A - N_D)$ начинает уменьшаться. В низкоомных же образцах, в которых в исходном состоянии либо выше N_A , либо ниже N_D (или то и другое одновременно), вследствие чего скорость удаления N_A с самого начала выше, чем N_D , а в дальнейшем эти величины выравниваются. Поэтому $(N_A - N_D)$ сначала падает, а затем стремится к насыщению. Таким образом можно объяснить наблюдавшиеся нами явления и обнаруженные отличия для разных образцов и разных видов облучения. Но, разумеется, предложенное объяснение не единственное, и вопрос требует дальнейшего изучения. В частности, необходимо провести измерения при более низких температурах для разделенного определения N_A и N_D . Кроме того, нужно исследовать концентрационную зависимость эффектов.

Другим характерным для облученных образцов дефектом является более глубокий центр-акцептор, который мы будем называть μ_1 . Из температурных зависимостей $R_x(T)$ для гамма-облучения и облучения электронами с энергией 6 МэВ его энергия ионизации может быть определена приближенно. На основании наших данных энергия ионизации данного уровня равна $-E_r + 0,2$ эВ. К сожалению, для указанных видов облучения оценить изменение концентрации μ_1 не представляется возможным. Так, на рис. 1 этот центр достаточно четко проявляется лишь на кривой 3, а в дальнейшем влияние его маскируется ионизацией другого уровня. В случае облучения электронами с энергией 25 МэВ также наблюдаются центры, подобные μ_1 .

Из рис. 2 для небольших флюенсов оценить энергию ионизации этих дефектов нельзя, но в сильно облученном образце (кривые 5,6) она близка к определенной выше для μ_1 , и можно определить изменение концентраций μ_1 при облучении. Концентрация μ_1 медленно падает от $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ для интегрального флюенса $\phi_i = 10^{14} \text{ см}^{-2}$, после флюенса 10^{16} см^{-2} до $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Такое поведение центра позволяет предположить, что он является "собственным" дефектом селенида галлия, присутствующим в исходном состоянии и исчезающим при взаимодействии с первичными радиационными дефектами.

Третьим из обнаруженных нами основных дефектов, присутствующим во всех исходных и облученных образцах, является центр с энергией ионизации около 0,4 эВ (μ_2). Концентрация этого дефекта не может

быть непосредственно определена из наших экспериментальных кривых $R_x(T)$, поскольку при комнатной температуре, при которой заканчивались измерения, концентрация дырок еще не выходила на "полку" (см. рис. 1 и 2). Однако в нашем случае концентрация дырок при 300 К может служить качественной мерой изменения концентрации μ_2 . Поскольку она во всех случаях возрастала, мы делаем вывод, что возрастает при облучении и число акцепторов μ_2 (рис. 1, 2). Вероятно, центры μ_2 — это какие-то сравнительно простые структурные дефекты, присутствующие в исходном состоянии и образующиеся при облучении, например, вакансии галлия, их комплексы с примесными атомами.

Наконец, в образцах, облученных нейтронами мы наблюдали специальные центры с энергией ионизации $\sim 0,7$ эВ (μ_3), происхождение которых неизвестно. Подвижность дырок при облучении падала как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области (рис. 3). При низких температурах после достаточно больших интегральных флюенсов подвижность имела вид $\mu \sim T^\alpha$ с $\alpha = 2+4$. Такой круговой рост подвижности с температурой характерен для электрически неоднородных компенсированных образцов [4] и, кроме того, может в ряде случаев наблюдаться при рассеянии на областях разупорядочения (РО) [5]. В высокотемпературной области помимо сильного уменьшения абсолютной величины подвижности, мы после облучения наблюдали и очень резкое падение подвижности с ростом температуры (отрицательный коэффициент α в $\mu \sim T^\alpha$ достигал $1,8+8$, см. рис. 3). Нам не известен механизм рассеяния, который приводил бы к такой температурной зависимости подвижности.

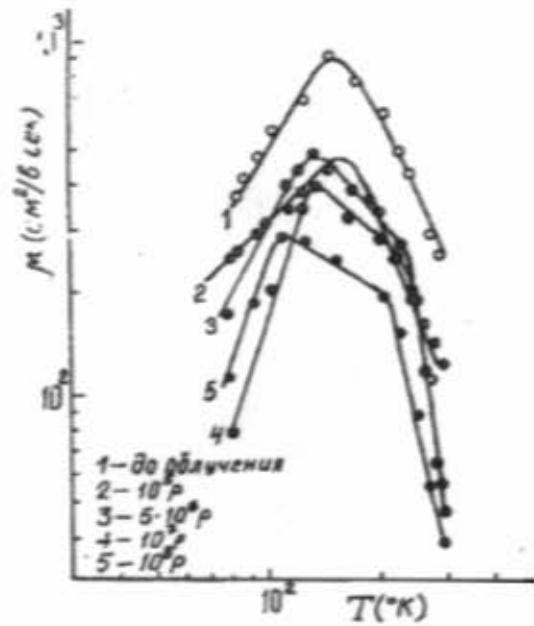


Рис. 3. Температурные зависимости подвижности основных носителей тока образцов селенида галлия до и после облучения различными флюенсами гамма-квантов.

Возможно, что она связана с возрастанием под действием облучения неоднородности и анизотропии

электрических свойств селенида галлия. Такое возрастание подтверждается измерениями R_{xx} и ρ_{xx} , т.е. измерениями в направлении, параллельном оси "С". Как известно, проводимость в этом направлении имеет прыжковый характер и подвижность μ_{xx} может быть описана выражением [6,7].

$$\mu = A \exp(-\Delta E/kT)$$

где A - константа, k - постоянная Больцмана, ΔE - энергетический барьер для пересекающихся носителей из слоя в слой. Экспериментальные температурные зависимости μ_{xx} дали нам для исходных образцов величину $\Delta E=0,09$ эВ, что хорошо согласуется с известными литературными данными [7]. После облучения гамма-квантами (флюенсы 10^7+10^8 Р) и электронами с энергией 25 МэВ (интегральным флюенсом 10^{15} см $^{-2}$) ΔE возросла до 0,13 эВ. Таким образом, полученные нами данные указывают на возможную неоднородность в распределении радиационных дефектов в GaSe и предпочтительное их образование в межслойных промежутках. Необходимо отметить, что все обнаруженные нами эффекты носят объемный характер.

Специальными исследованиями изменений темного сопротивления кристаллов селенида галлия в процессе облучения в различных средах (инертный газ, кислород, вакуум) показано, что роль поверхностных эффектов во всех случаях невелика.

Следует отметить немаловажную роль разупорядоченных областей (РО) в селениде галлия. Для образцов GaSe, облученных электронами с энергией 25 МэВ проведен расчет числа смешанных атомов (N_c) (порог смешения взят такими же, как в ZnSe [8]) и получено

$$N_c \approx 20 \Phi_0$$

Для нейтронного облучения, если принять, что порог образования РО в GaSe, как и в других полупроводниках [4], находится вблизи энергии 1 кэВ, то число точечных дефектов, созданных нейтронами, должно составлять лишь около десяти процентов от числа дефектов, созданных таким же интегральным флюенсом электронов. Между тем экспериментально обнаруженные скорости удаления дырок в p-GaSe для электронов и нейтронов близки между собой. Это возможно лишь в том случае, если РО в GaSe частично распадаются с выделением точечных дефектов (такие процессы наблюдались в InSb [9]), либо дырки захватываются областями объемного заряда, окружающими РО.

Изохронный отжиг показал, что концентрация дырок в образцах, облученных импульсными нейтронами, электронами с энергией 6 МэВ и гамма-квантами, восстанавливаются до исходного значения уже при 323-423 К. Энергия активации отжига составляет 0,5-0,6 эВ для электронов и нейтронов и 0,2 эВ - для гамма-облучения. В случае облучения электронами с

энергией 25 МэВ отжиг происходит лишь при 423-453 К с энергией активации около 0,7 эВ. Трудно сказать чем вызвано такое различие, поскольку при комнатной температуре, к которой относились измерения, концентрация дырок во всех случаях связана с одним и тем же центром $E=+0,4$ эВ. Отметим лишь, что в первых трех случаях концентрации акцепторов $E=+0,4$ эВ в отжигаемых образцах были близки между собой, в образцах же облученных электронами с энергией 25 МэВ, они значительно ниже. Близость энергии активации для электронного и нейтронного облучения позволяют предположить, что в том и другом случае речь идет об одном и том же процессе.

Надо сказать, что дефекты, изменяющие концентрацию дырок, не единственные радиационные дефекты в материале. Для восстановления исходных значений подвижности в образцах, облученных гамма-квантами, нейтронами и электронами с энергией 6 МэВ требуется дополнительный отжиг при температурах 423-523 К так же, как и после облучения электронами с энергией 25 МэВ (правда, для 6 МэВ электронов начало восстановления сдвинуто к 373 К). При этих же температурах восстанавливается до исходной величины ΔE в формуле (1).

Для подтверждения вышеизложенного в двух кристаллографических направлениях исследованы изменения темновых сопротивлений образцов селенида галлия в процессе гамма и электронного облучения с энергией 6 МэВ.

Результаты измерений показали, что кратность изменения темновых сопротивлений образцов селенида галлия, имеющих контакты перпендикулярно слоям в несколько раз меньше, чем образцов, имеющих контакт вдоль слоя. Восстановление темновых сопротивлений, облученных при комнатной температуре, тоже отличается. Таким образом, полученные результаты дают хорошее согласие с предположением о том, что с ростом флюенса облучения дефекты в основном образуются и накапливаются в межслойных промежутках, т.е. увеличивается анизотропия кристалла.

Наконец, учитывая специфические особенности кристаллографической структуры сплошных материалов можно сделать ряд качественных предположений: в связи с тем, что силы, действующие между слоями, являются Ван-дер-Ваальсовскими, можно ожидать наличия в межслойных промежутках значительного количества атомов компонентов, с которыми могут быть связаны уровни в запрещенной зоне. Действие радиации, вероятно, приводит к увеличению концентрации атомов компонентов в межслойных промежутках в пропорциях, не обязательно соответствующих тем, которые имели место в исходном материале. Результатом этого является образование новых уровней и центров для рекомбинации дырок. Все эти факторы в совокупности могут привести к существенному изменению электрофизических свойств сплошных соединений.

[1] К.А. Аскеров, Ф.К. Исаков, Д.Г. Амирзяев. В книге "Дефектобразование и диффузионные процессы в некоторых сплошных полупроводниках". Азербайжан, Баку, 1991, с.126.

[2] Г.Б. Абдуллаев, Э.Ю. Салаев, Ф.И. Исмайлова, Ф.А. Загитов, А.В. Горшков, К.А. Аскеров, Д.Г. Амирзяев. ДАН Азерб. ССР, 1980, т.36, №2, с.24-27.
[3] Г.Б. Абдуллаев, А.З. Абасова, К.А. Аскеров,

- [4] Ф.А. Затюев, Э.Ю. Салаев, В.И. Стадеев. Изв. АН СССР, Неорг.матер., 1983, т.19, №4, с. 679-681.
- [5] А.Я. Ших. Письма ЖЭТФ, 1974, т.20, №1, с.14-16.
- [6] Р.Ф. Коноплева, В.Л. Литвинов, Н.А. Ухан. В кн. "Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий" М., 1971, с.88.
- [7] А.Ф. Иоффе. ФТГ, 1959, т. 1, вып. 1, с.157-159.
- [8] В кн. "Физические процессы в облученных полупроводниках" под ред. Л.В. Смирнова, Новосибирск, 1977, с.254.
- [9] Ф.А. Затюев, А.Я. Поляков. ФТП, 1978, т.12, №9, с. 1782-1789.
- [10] Ю.П. Гнатенко, П.А. Скубенко, З.Д. Ковалюк, В.М. Каминский, С.В. Гаевский. Физика твердого тела, 1987, т.29, в.7, с.2163-2165.
- [6] A. M. Kippelman, A.J. Peijnenborgh. Van denDries J.G.A.M. - Department of Physics, 1968, p.322-826.

К.Ә. Әsgarov

QALLIUM SELENDƏ NÜFUZEDİCİ ŞÜALARIN TƏ'SİRİ İLƏ DEFEKTƏMƏLƏGƏLMƏSİ PROSESİ

Məqaledə p-GaSe-nin elektrofiziki xassalarına nüfuzedici şüaların tə'siri tədqiq edilmişdir. Gösterilmişdir ki, nüfuzedici şüalanmanın tə'sirindən ləylər arasında enerji mosafesi artur, dayaz donor və derin akseptor $E_v+0,2$ eV və $E_v+0,4$ eV seviyələrinin konsentrasiyası deyişir. Süalanmanın növündən və defektlerin tipindən asılı olaraq radiosiya defektleri 323-523K temperatur intervallında yox olur. Gösterilmişdir ki, ləylək GaSe-də defektler əsasən ləylər arasında emal olur və orada toplanır.

K.A. Askerov

DEFECT FORMATION IN GALLIUM SELENIDE UNDER THE INFLUENCE OF PENETRATING RADIATION

The influence of penetrating radiation on electrophysical properties of p-GaSe has been investigated. It is shown that under the influence of penetrating radiation concentration of shallow donors and deep acceptors $E_v+0,2$ eV and $E_v+0,4$ eV vary and energetic barrier for charge carrier hopping between layers also increases. Annealing of radiation defects courses at 323-523K the temperature region in dependence on the type of defects and the kind of irradiation.

It has been shown that radiation defects are created and stored mainly in the interlayer space of gallium selenide crystals.

Редактор: Т.Р. Мехмас

ANORMAL PIEZOELECTRIC EFFECT IN POLYMER-PIEZOELECTRIC COMPOSITE SYSTEM

M.A. KURBANOV, M.G. SHAKHTAKHTINSKIY, S.N. MUSAEVA, A.I. MAMEDOV

Institute of Physics Academy of Sciences of Azerbaijan,

370143, Baku, H. Javid prosp., 33

(Received 12.03.96)

On the basis of analysis of theoretical and experimental investigations of properties of active polymer-piezoelectric composites it has been shown, that interaction between the phases plays a significant role for formation of the piezoelectric effect in these materials. The successive registration of different kind interactions on a phase interface is specificity of physics of the compositional structures. It has been shown, that the effects connected with the electrothermopolarization of a piezophase in the polymer-piezoelectric system are explained on the basis of model, demonstrating the creation of the quasineutral system of the oriented domain and the charge stabilized on the phase interface in the polymer.

The most common representation of composites feature formation is based on account of characteristics of the constituents. In this case the geometry (size, shape) and their initial position are taken into account. The interaction between the phases is considered negligible, i.e. integral characteristics of composites are taken additive [1-3]. However, one cannot neglect the interaction between the phases formed the composites as far as it becomes decisive in formation of their properties for many cases [4,5]. Below we shall make an attempt to show the necessity to take consideration the interface interaction, the electron states of phase interface and charge stabilizations in it in formation of the composite properties on the example of the disordered polymer-piezoelectric system.

A theoretical consideration of two phase system based on a polymer dielectric dispersed by piezoelectric particles uniformly distributed in the volume, gives [1]

$$d_{33} = \Phi \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \Phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \cdot \frac{5C_2 \cdot {}^2d_{33}}{3C_1 + 2C_2 - 3\Phi(C_1 - C_2)} \quad (1)$$

where ϵ_1 and ϵ_2 are dielectric constants of the polymer matrix (phase I) and piezoceramic (phase II), accordingly, C_1 and C_2 are appropriate elasticity modules. Φ is the volume fraction of piezofiller, ${}^2d_{33}$ is a piezocoefficient of piezofiller. Taking into account $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ and $C_2 \gg C_1$ one obtains

$$d_{33} = \frac{15\Phi}{(1-\Phi)(2+3\Phi)} \cdot \frac{{}^2d_{33}}{\epsilon_2} \cdot \epsilon_1 \quad (2)$$

It is seen, that the piezocoefficient of composite is proportional to ϵ_1 of polymer phase and piezoceramic sensitivity (${}^2d_{33}/\epsilon_2$). The comparison of the piezoelectric properties of the composites based on the same polymer with different piezoelectric fillers (table 1) shows that piezocoefficients of composites (fig.1) are not proportional to the ratio ${}^2d_{33}/\epsilon_2$, as it is predicted by theory.

Table 1.
Sensitivity (${}^2d_{33}/\epsilon_0 \epsilon$) and piezocoefficient (${}^2d_{33}$) of multicomponent piezoceramics of lead zirconate-titanate family.

The used piezoceramics and their foreign analogues in bracket	PCR-1 (PZT-5A)	PCR-3M (PZT-7A)	PCR-5 (PZT-75)	PCR-7M (PZT-5H)	LZT-19 (PZT-19)
${}^2d_{33}/\epsilon_0 \epsilon$, Vm/N	0,033	0,024	0,029	0,0158	0,024
${}^2d_{33}/\epsilon_0 \epsilon$, pC/N	236	99	110	760	340

Numerous experimental results [5-7] for composites based on piezoceramics and polymers with various structures and polarities verify facts listed above and point to necessity for different approach in explanation of piezoelectric properties in formation of composites. In particular, all these facts may be explained if one takes into account an interconnection of charge accumulation processes in the polymer matrix and the piezophase polarization of the composite. Such interconnection may be explained on the basis of the simplified model showed in fig.2. According to this model the polarization process goes on by the following way. At $E_p=0$ a total polarization of piezoparticles is equal to zero (fig.2,a). During electrothermopolarization in the initial moment the charges are injected from electrod to the composite and at the same time insignificant polarization of piezoparticles takes place (fig.2,b). This insignificant polarization compensates a fraction of an external field in accordance to the dielectric constants and phase conductivities for choosed T_p and E_p . Later on the injected charges drift towards the piezoparticle and are localized on the traps near the phase interface. This leads to the amplification of the local field on a piezoparticle and increase its polarization (fig.2, c). A formation of the quasi-

ion of piezoparticles is equal to zero (fig.2,a). During electrothermopolarization in the initial moment the charges are injected from electrod to the composite and at the same time insignificant polarization of piezoparticles takes place (fig.2,b). This insignificant polarization compensates a fraction of an external field in accordance to the dielectric constants and phase conductivities for choosed T_p and E_p . Later on the injected charges drift towards the piezoparticle and are localized on the traps near the phase interface. This leads to the amplification of the local field on a piezoparticle and increase its polarization (fig.2, c). A formation of the quasi-

neutral complexes injected charges - oriented domain favours the further injection and drift of the charges towards the piezoparticles and their appropriate to polarizations (fig.2, d). It would seem that process must be continued till a total polarization of the particles. However, in practice a number of facts may disturb it, for instance a deficiency of amount of the deep traps on the interface, a screening of the piezoparticles by accumulated charges and etc.

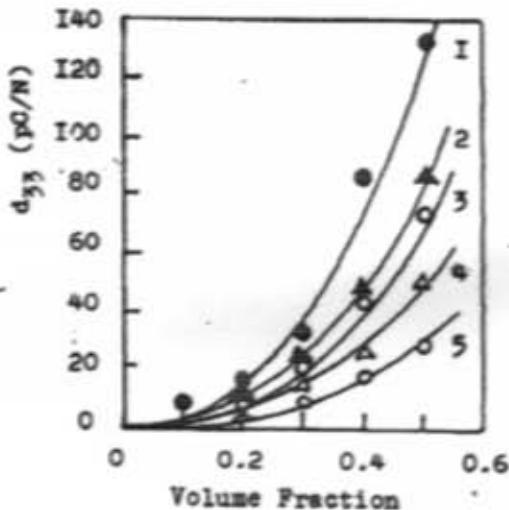


Fig. 1. Piezocoefficient d_{33} as a function of a piezoceramic volume fraction for composites on the basis of polypropylene and piezoceramics with different $d_{33}/2$. PP/PR-3M (1), PP/PCR-5 (2), PP/PCR-7M (3), PP/PCR-1(4), PP/PCR-8(5).

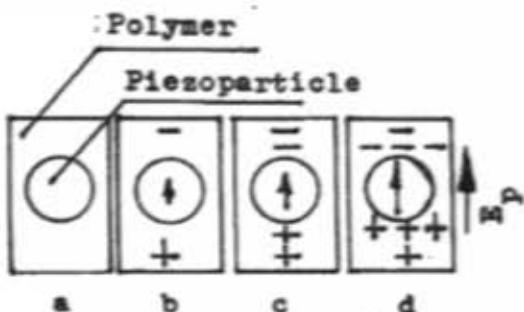


Fig. 2. Model of flowing of injected charges to polymer-piezoparticle and polarization of piezophase in the field of injected charges.

This interaction leads to seemed anomalous dependences of composite properties on a composition. In fig. 3 as example the dependence of d_{33} on volume fraction for composites PVDF/PCR-3M, PVDF/PCR-7M and PVDF/PCR-37 is shown. It is seen, that the amount of the composite piezocoefficients for the certain compositions becomes greater than d_{33} of both components. If the interface interaction would not play a significant role in the formation of piezoelectric effect, then such maximum

must be absent. In the case, when the interaction between the charges localized in a polymer phase and particles polarization as taking into account, this maximum points to the best polarization of piezoface in a composite compared to a base ceramic. In general case the appearance of maxima on diagrams composition-composite properties shows the significant role of the interaction on the interface.

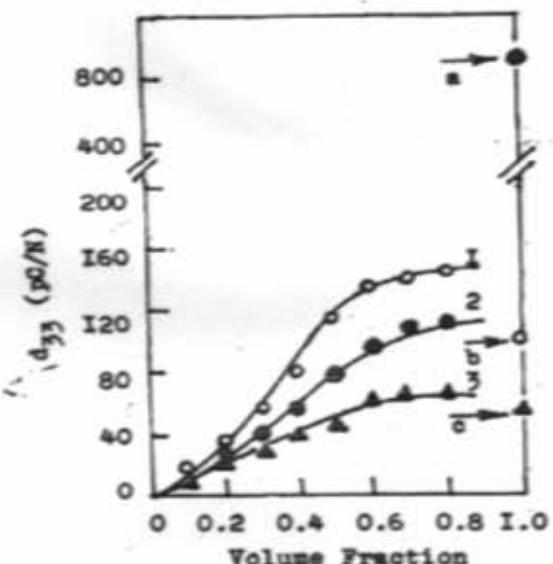


Fig. 3. Variation of piezocoefficient of composites with piezoceramic volume fraction of different structure for composites on the basis of polyvinylidene fluoride. PCR-3M, PCR-37 - rhombohedral; PCR-7M - tetragonal. PVDF/PCR-3M (1), PVDF/PCR-7M (2), PVDF/PCR-37 (3), a (●), b (○) and c (▲) points correspond to the value of piezocoefficient of starting ceramics of PCR-7M, PCR-3M and PCR-37. $E_s = 3.5$ MV/m, $T_p = 393$ K, time of polarization - 1 hour.

In literature [8] a high value of the piezocoefficient of tetragonal piezoceramics is associated with a large amount of a dielectric constant ϵ and the known relation is used:

$$d_{33} = Q_{12} \cdot \epsilon \cdot P, \quad (3)$$

where Q_{12} is the electrostriction coefficient, P , is an amount of the reorientational polarization of domains different from those of 180° . Dielectric constant in composites is significantly smaller than it in the piezoceramics because ϵ is a low value of at a polymer phase. Therefore a main role plays P , that is greater in the rhombohedral ceramics. On the other hand in the rhombohedral ceramics a mobility of the domain walls is great, that leads to the increase of a charge movement to the interphase boundaries. This is a cause of a great magnitude of boundary charge Q_b . Taking into account a major role of the interface charges in piezoparticles polarization it should be used Q_b instead of P , in formula (3).

Thus the above model explains dependence of the composite piezocoefficient on the piezofiller structure accordingly. In this connection a definition of the composi-

tional materials as heterogeneous system with the kept phase individualities becomes nonrigorous. At least on the boundary layer there is occurred a significant change of the structure and microscopic parameters, such as for instance density, thermal expansion coefficient, thermocconductivity, heat capacity [9] and etc. On the other hand a Coulomb interaction on the phase interface leads to a great polarization of piezoparticles as a whole. There may be many kind of interactions. A contributions of different interactions naturally will be depend on considered properties. One of a principal problems of a compositional materials physics must be location of major types of interactions on the phase interface and their proper allowance in formation of the corresponding effects.

Conclusions.

It is shown, that piezoelectric properties of polymer-piezoelectric composite and their change on conditions of electrothermopolarization, an individual characteristics and cubic content of phase is consultation only explained by the formation of interconnected system polarized piezoparticle - localized on the phase boundary charge in polymer.

Physics of composition structures must be based on consistent account of contributions of different type of interactions between the phases in the formation of specific properties of composites.

- [1] T. Furukawa, K. Fujino and E. Fukada. *J.Appl.Phys.* 15, 2119, 1976.
- [2] T. Furukawa, K. Ishida and E. Fukada. *J.Appl.Phys.* 50, 4904, 1979.
- [3] *Composition materials. Handbook*, edited by V.V. Vasilev and Yu.M. Tarnapolskiy. Mashinostroenie, Moskow, 1990.
- [4] M.G. Shakhtakhtinskiy, A.I. Mamedov, M.A. Ramazanov, M.M. Kuliev, M.A. Kurbanov. Dokladi Akademii Nauk Azerb. SSR, 6, 21, 1987.
- [5] M.G. Shakhtakhtinskiy, V.M. Petrov, V.A. Guseynov, M.A. Kurbanov, A.A. Lebedin. Visokomolekuliyarnye soedineniya, 2, 1987.
- [6] M.G. Shakhtakhtinskiy, A.I. Mamedov, M.A. Kurbanov, M.A. Ramazanov, Kh.A. Sadigov. Dokladi Akademii Nauk Azerb. SSR, 5, 28, 1988.
- [7] A.I. Mamedov, M.G. Shakhtakhtinskiy, M.A. Kurbanov, S.N. Musaeva. *Fizika* 3, 18, 1995.
- [8] E.G. Fesenko, A. Ya. Dantsiger, O. Ya. Razumovskaya. New piezoceramic materials. Rostov-na-Donu, 1983, p.153.
- [9] A.I. Mamedov, M.A. Kurbanov, M.A. Ramazanov, M.M. Kuliev, S.N. Musaeva, Kh.A. Sadigov. Interphase phenomena in composite system polymer-piezoelectric and their influence on piezoelectric properties of composites. Preprint of Azerb. Academy Institute of Physics, № 362, Baku, 1990, p.28.

М.Э. Qurbanov, M.H. Şahtaxtinski, S.N. Musayeva, Ә.İ. Mamedov

POLİMER-PYEZOELİKTRİK KOMPOZİT SİSTEMİNDE ANOMAL PYEZOELİKTRİK EFFEKTİ

Polimer-pyezoeliktrik aktiv kompozitlerin xasselerinin nezeti ve tocrabı tədqiqi əsasında mələyyen edilmişdir ki, fazalar arasında qarşılıqlı tə'sir bu materialarda pyezoeliktrik effektinin formalasmasında mühüm rol oynayır. Kompozit strukturları fizikanın esas xüsusiyyəti fazalar serhəddində mixtalif qarşılıqlı tə'sirleri ardıcıl nezərə alınmadan ibarətdir. Gösterilmişdir ki, polimer-pyezoeliktrik sistemde pyezofazanın elektrotermopolarizasiyası ilə əlaqədar effektlər orijentasiya olunmuş domen-fazalar arası serhəddə stabillaşmış yüksək kimi kvazineytral sistemin əmələ gəlməsini göstəren model əsasında izah olunur.

М.А. Курбанов, М.Г. Шахтахтинский, С.Н. Мусаева, А.И. Мамедов

АНОМАЛЬНЫЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

На основании анализа теоретических представлений и экспериментальных исследований свойств активных композитов полимер-пьезоэлектрик показано, что взаимодействие между фазами играет существенную роль в формировании пьезоэлектрического эффекта в этих материалах. Спецификой физики композиционных структур должен являться последовательный учет различного вида взаимодействий на границе фаз. Показано, что эффекты, связанные с электротермополяризацией пьезофазы в системе полимер-пьезоэлектрик объясняются на основании модели, демонстрирующей образование квазинейтральной системы - ориентированный домен и стабилизированный на границе раздела фаз в полимере заряд.

Редактор: М.К. Керимов

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМ Ti-S И Ti-Se

Д.И. ИСМАИЛОВ, М.Ф. АЛИЕВА, Р.М. СУЛТАНОВ, Ф.И. АЛИЕВ, Р.Б. ШАФИЗАДЕ

Институт Физики АН Азербайджана,

Баку-143, пр. Г. Джавида, 33

(Поступило 22.01.96)

Настоящая работа посвящена определению ближнего порядка в халькогенидах таллия и является продолжением материала, опубликованного в [1].

На основе анализа межатомных расстояний в соединениях системы Ti-S, Ti-Se показано, что в ближнем порядке аморфных фаз сохраняются структурные мотивы, характерные для кристаллической решетки.

На КРРА для Ti_2S_3 (рис.2, см.[1]) выявлены три максимума: при $r_1=2,50 \text{ \AA}$, $r_2=3,25 \text{ \AA}$ и $r_3=4,00 \text{ \AA}$. Второй максимум при $r_2=3,25 \text{ \AA}$ слабо выражен. Площади под соответствующими максимумами: $A_1=56$, $A_2=18$, $A_3=410$. Очевидно, $r_1=2,50 \text{ \AA}$ - это расстояние Ti-S. Расчет соответствующего числа ближайших соседей одного атома таллия дает $n_{\text{д.п}}=2,07$. Однако, известно, что для халькогенидов таллия характерно тетраэдрическое окружение, т.е. $n=4$. Можно предположить, что для аморфных халькогенидов таллия лишь 1/2 часть атомов таллия окружена тетраэдрически. Расчет значения соответствующей площади под максимумами КРРА проводился по формуле:

$$A = 2K_a K_b m_{ab} n \quad [9]$$

где K_a и K_b - рассчитывающие способности атомов сорта a и b ; n - число атомов входящих в химическую формулу исследуемого вещества; m_{ab} - число атомов сорта b , находящихся около атома a .

Расчетное значение A оказалось равным 54, что очень близко к экспериментально полученному $A_1=56$. Известно, что в кристаллической решетке Ti_2S_3 1/4 часть атомов таллия окружена атомами серы. Расчетная площадь под соответствующим максимумом оказывается равной $A=27$, т.е. почти вдвое меньшая соответствующего экспериментального значения для аморфных пленок Ti_2S_3 , что и следовало ожидать, исходя из высказывания.

Таким образом, в аморфной пленке состава Ti_2S_3 , тетраэдры TiS_4 расположены так же, как и в случае кристаллического TiS , где цепочки этих тетраэдров связаны ребрами. Радиус второй координационной сферы $r_2=3,25 \text{ \AA}$ несколько меньше, чем радиус $r_2=3,36 \text{ \AA}$, соответствующий второму максимуму на КРРА аморфного TiS . Такое же расстояние $r=3,25 \text{ \AA}$ хорошо выявлено на КРРА расплавленного Ti_2S [2]. Оно также встречается в кристаллической решетке Ti_2S [3]. Расстояния $r=3,25 \text{ \AA}$ и $r=3,04 \text{ \AA}$ хорошо согласуются и с октаэдрическими (к.ч.=6) радиусами, равными согласно [4], 1,64 Å и 1,82 Å для ионов Tl^{+2} и S^{2-} , соответственно. Поэтому расстояние $r_2=3,25 \text{ \AA}$ для аморфного Ti_2S_3 можно отнести к расстояниям между атомами Ti-S. Оценка значения координационного числа, соответствующего второму максимуму на КРРА, затруднена в связи с его слабым выражением.

На третьем максимуме (см. рис.2 [1]), по-видимому, отражены расстояния Ti-Ti и S-S. Если предположить, что атомы серы образуют гексагональную плотнейшую упаковку, как и в случае кристалличес-

ского TiS ($n_{\text{д.п}}=6$), то для окружения таллия расчетным путем находим: $n_{\text{д.п}}=4,1$. Аналогичное окружение атомов таллия получается и в случае кристаллического TiS .

Таким образом, по нашим данным следует, что в аморфных пленках Ti_2S_3 1/2 часть атомов таллия окружена тетраэдрическими атомами серы, так же, как и в случае кристаллической решетки TiS . В то же время окружение остальных атомов таллия, как и в случае кристаллического Ti_2S_3 [5], по-видимому, не имеет конкретной геометрической формы. Полученные результаты показывают, что аморфная пленка Ti_2S_3 имеет структуру, элементами которой являются области со структурой ближнего порядка аморфного TiS , но несколько размытой.

Кривая функции радиального распределения атомов аморфного Ti_2S (рис.2, см.[1]) содержит два максимума при $r_1=2,84 \text{ \AA}$ и $r_2=4,10 \text{ \AA}$; соответствующие площадям под этими кривыми $A_1=37$, $A_2=88$. В кристаллическом Ti_2S имеется расстояние $r_1=2,88 \text{ \AA}$ между атомами таллия и серы. Поэтому первую координационную сферу аморфной пленки Ti_2S можно интерпретировать как расстояние между атомами таллия и серы. Расчет числа ближайших соседей атомов серы вокруг одного атома таллия дает $n_{\text{д.п}}=2,75$, а для ближайших соседей атома таллия - $n_{\text{д.п}}=5,6$. В кристаллической решетке Ti_2S [3] атом таллия имеет к.ч. $n_{\text{д.п}}=3$. В отличие от всех других халькогенидов таллия, в соответствии с данными [3], Ti_2S характеризуется координацией атома Ti с $n_{\text{д.п}}=3$. Атомы таллия образуют искаженный октаэдр, внутри которого размещен атом серы, т.е. $n_{\text{д.п}}=6$. Поэтому здесь наблюдается значительный разброс в межатомных расстояниях Ti-S (от 2,70 до 3,15 Å). Это обстоятельство на КРРА аморфного Ti_2S проявляется в уширении первого максимума. Вторая координационная сфера $r_2=4,10 \text{ \AA}$ отвечает расстояниям Ti-Ti и S-S. Если предположить, что в аморфном Ti_2S атомы серы образуют гексагональную плотную упаковку ($n_{\text{д.п}}=6$), то расчет числа ближайших одновременных атомов таллия дает значение $n_{\text{д.п}}=2$.

Таким образом, по нашим данным ближние порядки аморфной и кристаллической фаз Ti_2S совпадают друг с другом.

На КРРА Ti_2S (рис.2, см.[1]) выявлены два максимума при $r_1=3,40 \text{ \AA}$ и $r_2=4,25 \text{ \AA}$; соответствующие площадям под максимумами $A_1=90$ и $A_2=155$.

Предположим, что первому максимуму соответствует расстояние Ti-S. Расчет числа ближайших соседей атома таллия дает $n_{\text{д.п}}=6,6$, а для соседей серы

$n_{\text{TiS}}=2,7-3$. Эти значения близки к соответствующим значениям для жидкого Ti_2S [3]: $r_1=3,2$; $n_{\text{Ti,Ti}}=6,2$; $n_{\text{Ti,S}}=3,0$. Полученное нами координационное число $n_{\text{Ti,Ti}}=6,6$ и межатомное расстояние ($r_1=3,40 \text{ \AA}$) указывают на то, что октаэдрический мотив окружения атомов таллия играет преобладающую роль в упаковке атомов в аморфной фазе Ti_2S_5 .

Второй максимум при $r_2=4,25 \text{ \AA}$ соответствует межатомным расстояниям Ti-Ti и S-S . Для числа ближайших соседей таллия при условии, что атомы серы образуют гексагональную плотнейшую упаковку ($n_{\text{S,S}}=6$), вычисленное значение $n_{\text{Ti,Ti}}=2,1$. Для массивного аморфного Ti_2S_5 [5] получено $n_{\text{Ti,Ti}}=4,5$, т.е. почти в два раза больше, чем экспериментально полученное значение $n_{\text{Ti,Ti}}$ для аморфных пленок Ti_2S_5 . Здесь так же, как и в случае Ti_2S_3 различие в значениях $n_{\text{Ti,Ti}}$ можно объяснить разрыхленностью структуры пленок.

В диаграмме состояния системы Ti-Se [6] указывается на существование селенидов таллия: Ti_2Se (66,7 ат.-% Ti), TiSe (50 ат.-% Ti) и Ti_2Se_3 (40 ат.-% Ti).

Аморфные массивные образцы получаются лишь для составов TiS , TiSe до Se [7].

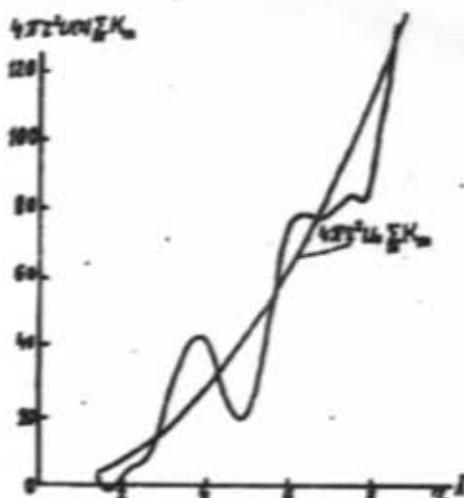


Рис. Кривая радиального распределения атомов в аморфном TiSe .

На КПР аморфного TiSe (рис.1) выявлено три максимума при $r_1=2,70 \text{ \AA}$, $r_2=3,45 \text{ \AA}$ и $r_3=4,10 \text{ \AA}$; соответствующие площади под максимумами равны $A_1=8$,

$$A_2=26, A_3=60.$$

Расстояние $r_1=2,70 \text{ \AA}$, очевидно, является расстоянием Ti-Se . В кристаллической решетке самое короткое межатомное расстояние Ti-Se равно $r_1=2,68 \text{ \AA}$ [7]. Сумма ковалентных (тетраэдрических) радиусов таллия и селена, согласно [4], равна $1,44 \text{ \AA} + 1,14 \text{ \AA} = 2,58 \text{ \AA}$ и близка к значению радиуса первой координационной сферы r_1 КПР аморфного TiSe . Расчет значения соответствующего координационного числа дает $n=2,09 \approx 2$. Здесь, как было показано, и для системы Ti-Se , наиболее вероятным должно быть к.ч., равное $n=4$. А это может быть в случае, когда не все, а $1/2$ часть атомов таллия окружена атомами селена. Расчет значения площади под соответствующим максимумом дает $A=7,7$, что близко к экспериментальному значению площади $A_1=8$ для аморфного TiSe .

Таким образом, в случае аморфных пленок TiSe половина всех атомов таллия в веществе окружена тетраэдрическими атомами селена, так же, как и в кристаллической решетке TiSe .

Второй максимум при $r_2=3,45 \text{ \AA}$ можно интерпретировать на основе межатомных расстояний Ti-Se . В кристаллической решетке TiSe межатомные расстояния Ti-Se , равны $r=3,42 \text{ \AA}$. Расчет соответствующего к.ч. дает $n_2=6,8$. В кристаллической решетке атомы таллия окружены 3 атомами селена на расстоянии $r=3,42 \text{ \AA}$. Поэтому можно говорить о смешанной координации атомов Ti , ближайшими соседями которых могут быть шесть и более атомов селена. Наиболее вероятным здесь, по-видимому, являются координации с к.ч., равными $n=6$ и $n=8$. Координационное число $n=6$ соответствует октаэдрической координации, а $n=8$, как и в кристаллической решетке, томсоновскому кубу.

Третий максимум на КПР аморфного TiSe соответствует межатомным расстояниям Ti-Ti и Se-Se . Расчет числа ближайших соседей атомов таллия дает $n_{\text{Ti,Ti}}=6,6$ при условии, что атомы селена образуют гексагональную плотнейшую упаковку ($n_{\text{Se,Se}}=6$).

Таким образом, по нашим экспериментальным данным, структурными элементами тонкой аморфной пленки TiSe являются тетраэдры, октаэдры и томсоновский куб из атомов селена, в которых размещены атомы таллия. Ближние порядки аморфного и кристаллического TiSe близки друг другу.

Результаты анализа структурных данных для вышеупомянутых аморфных пленок приведены в табл.1.

Таблица 1.

Фаза	Радиус координац. сферы			Площадь пика			Источник
	$r_1, \text{\AA}$	$r_2, \text{\AA}$	$r_3, \text{\AA}$	n_1	n_2	n_3	
Ti_2S	2,84	4,10	-	5,5	2,75	-	[2,3]
Ti_2S_3	2,50	3,25	4,00	4	5,6	-	[2,3]
TiS	2,42	3,36	4,00	4	6,0	5,65	[2,3]
Ti_2S_5	3,43	4,33	-	2,6	6,6	-	[2,3]
TiSe	2,70	3,46	4,10	4	4	-	[8]

Выводы

1. В тонких аморфных пленках TiS сохраняются структурные элементы кристаллических состояний, которым соответствуют наиболее короткие межатомные расстояния и координационные числа.

2. В аморфных пленках TiSe половина атомов тал-

лия окружена тетраэдрическими атомами селена, как и в кристаллической решетке TiSe.

3. Структурными элементами в аморфной пленке TiSe являются тетраэдры, октаэдры и томсоновский куб из атомов селена, в которых размещены атомы таллия.

- [1] Д.М. Исмаилов, М.Ф. Алиева, Р.М. Султанов, Ф.И. Алиев, Р.Б. Шафизаде. "Физика", 1995, № 3, с.48-63.
- [2] Ю.Г. Полтавцев. Кристаллография, 1976, т.21, в.6, с.1169-1174.
- [3] Л.И. Ман. Кристаллография, 1970, т.15, в.1, с.471-476.
- [4] Б.К. Вайшнавей, В.М. Фридкин, Б.Л. Инденбом. Современная кристаллография, М., "Наука", 1979, т.2, с.359.
- [5] L. Cerrinka. A. Hruby. Journ. Non-Cryst. Solids, 1978, v.30, № 2, p.191-209.
- [6] М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов, М., Металлургиздат, 1962, т.2, с.1488.
- [7] L. Cerrinka. A. Hruby. Journ. Non-Cryst. Solids, 1979, v.34, p.275-295.
- [8] Ф.И. Алиев, Л.И. Татаринова. Электронографическое исследование аморфного TiSe. Кристаллография, 1966, т.2, в.3, с.389-392.
- [9] Л.И. Татаринова. Электронография аморфных веществ. М., "Наука", 1972, с.102.

C.I. İsmayılov, M.F. Əliyeva, R.M. Sultanov, F.I. Əliyev, R.B. Şəfizadə

TI-S VƏ TI-SE SİSTEMLƏRİNİN NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDE YAXIN NİZAMLILIQ

Bu iş hallium halogenidlərində yaxın nizamlılığın tə'yin olunmasına həsr olunub və [1]-de çap olunmuş materialların davamıdır. Ti-S və Ti-Se birləşmələrində atomlararası mesafelerin analizi əsasında göstərilir ki, amorf fazada kristal qəfəsə uyğun quruluş elementləri saxlanır.

D.I. Ismailov, M.F. Aliyeva, R.M. Sultanov, F.I. Aliyev, R.B. Shafizade

SHORT-RANGE ORDER IN THIN FILMS OF TI-S AND TI-Se SYSTEMS

The present paper abstract deals with the determination of short-range order in chalcogenides of tellium and it is the continuation of material published in [1]. On the basis of analysis of interatomic distances in compounds of Ti-S, Ti-Se systems it is shown that in amorphous phase the structural character properties of crystal lattice are retained.

Редактор: Т.Р. Мехтиев

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ ФИЛЬТРОВЫМИ ОЗОНОМЕТРАМИ

Н.Г. ДЖАВАДОВ, М.М. АЛИЕВ, Х.Г. АСАДОВ

Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое Агентство

Баку-370106, пр. Азадлыг, 159

(Поступило 02.04.96)

В статье рассмотрены вопросы исследования достоверности результатов измерения общего содержания озона в атмосфере с помощью фильтровых озонометров. Проведен сравнительный анализ вариантов построения озонометра с отсекающим светофильтром и без него. Предлагается алгоритм проведения озонометрических измерений с максимальной достоверностью результатов.

Как известно, в течение последних двадцати лет, наряду с другими глобальными проблемами на планете, возникла "озоновая" проблема. К настоящему времени нет единого мнения о механизме образования "озоновых дыр". В то же время общепринято, что следует рассматривать как естественные механизмы разрушения озона, так и антропогенные факторы, одним из которых является искусственное кондиционирование воздуха [1].

В настоящее время для исследования озона в атмосфере широко используются фильтровые озонометры типа М-83 и его модификации [2]. Обладая существенной простотой и дешевизной конструкции, эти озонометры по точности уступают спектрофотометрам Добсона. Однако, в теоретическом плане еще не до конца изучены вопросы проведения озонометрических измерений с высокой достоверностью с помощью фильтровых озонометров и пути их достижения. В связи с вышеизложенным, нами была поставлена задача исследовать теоретически возможности построения фильтровых озонометров с максимальной достоверностью измерения общего содержания озона в атмосфере.

Проанализируем достоверность измерения общего содержания озона с помощью двухканального фильтрового озонометра, каждый канал которого состоит из последовательно включенных интерференционного светофильтра, отсекающего светофильтра и УФ фотоприемника.

Известно, что достоверность измерения любого сигнала однозначно определяется величиной результирующих шумов и полезного сигнала на выходе измерительных устройств. Применимительно к фильтровому озонометру следует также учесть, что наличие отсекающего светофильтра оказывает двойкое влияние на результирующее отношение сигнал-шум на выходе рассматриваемого канала озонометра. С одной стороны, он отсекает часть фонового сигнала и сигнала с удвоенной длиной волны, пропускаемых интерференционным светофильтром, что в конечном счете уменьшает результирующие шумы. С другой стороны, очевидно, что наличие отсекающего светофильтра приводит к некоторому уменьшению полезного сигнала на выходе канала. Естественно предположить, что имеется некоторое граничное значение коэффициента пропускания отсекающего светофильтра, при превышении которого повышается отношение сигнал-шум на выходе системы.

В результате проведенного теоретического анали-

за найдено условие наличия выигрыша в отношении сигнал-шум при применении отсекающего светофильтра в виде неравенства

$$K_p > \sqrt{\frac{1}{1 + (\sigma_{021}^2 + \sigma_{102}^2) \cdot \frac{K_{pr}^2}{\sigma_{pr}^2}}} \quad (1)$$

где K_p - коэффициент пропускания отсекающего светофильтра; σ_{021} - шум на входе отсекающего светофильтра из-за пропускания интерференционным светофильтром сигнала удвоенной длины волны; σ_{102} - суммарный шум на входе отсекающего светофильтра в нерабочей полосе; K_{pr} - коэффициент преобразования УФ фотоприемника; σ_{pr} - шумы фотоприемника.

Рассмотрим теперь вопрос об оптимальном выборе граничной длины волны пропускания отсекающего светофильтра с учетом того, что при предельном уменьшении граничной длины волны одновременно с уменьшением фонового сигнала, проходящего через отсекающий светофильтр, уменьшается и величина полезного сигнала из-за частичного усечения последнего. Этот факт иллюстрируется на рис. 1, где λ_0 - граничная длина волны отсекающего светофильтра.

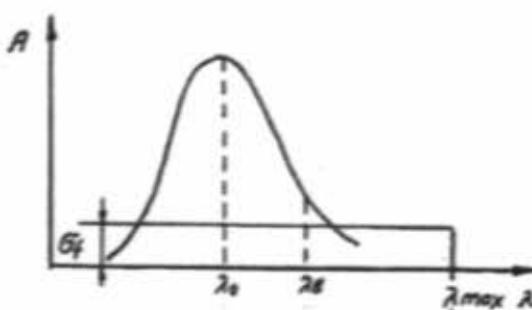


Рис. 1.

Можно показать, что при аппроксимации контура линии поглощения и кривой пропускания интерференционного светофильтра гауссовскими кривыми, отношение сигнал-шум на выходе УФ фотоприемника может быть вычислено как

$$S = \frac{k\beta_1\lambda_{\max}}{\lambda_0\sigma_z} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}\gamma_1} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\max}} \exp\left[-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{2\gamma_1^2}\right] d\lambda - \frac{\beta_2}{\sqrt{2\pi}\gamma_1} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\max}} \exp\left[-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{2\gamma_1^2}\right] d\lambda \right] \quad (2)$$

где β_1, β_2 - коэффициенты пропорциональности; k - коэффициент, отражающий спектральную чувствительность УФ фотоприемника, в первом приближении принятую за постоянную величину; λ_{\max} - верхняя граничная длина волны в рабочем диапазоне УФ фотоприемника; σ_z - вычисленная величина фоновой составляющей шума; γ_1 - ширина кривой функции пропускания интерференционного светофильтра; γ_2 - ширина линии поглощения; λ_0 - центральная длина волны кривой пропускания интерференционного светофильтра.

Графики выражения (2), вычисленные при $\lambda_0=300$ нм; $\gamma_2=\gamma_1=10$ нм; 20 нм; $\frac{k\beta_1}{\sigma_z}=20$; $\beta_2=0.5$; $\lambda_{\max}=1\text{мкм}$ приведены на рис. 2. Из графиков можно сделать вывод о наличии максимума отношения сигнал-шум на выходе УФ фотоприемника. При этом экстремум отношения смешается в зависимости от величины ширины линии поглощения.

Как известно [3], в условиях атмосферы Земли контур линии поглощения сильно зависит от таких параметров как температура и давление. Статистический характер атмосферных условий при проведении озона-

метрических измерений приводит к исходной неопределенности в выборе оптимальной граничной частоты отсекающего светофильтра с точки зрения достижения максимальной величины отношения сигнал-шум.

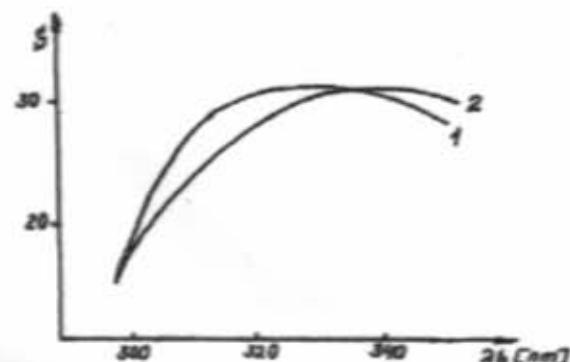


Рис. 2. 1 - при $\sigma_z = 10$ нм; 2 - при $\sigma_z = 20$ нм

исходя из вышесказанного, можно предложить следующий алгоритм повышения достоверности измерений общего содержания озона фильтровыми озонометрами:

1. Необходимо оценить величину отношения сигнал-шум S_{ij} при фиксированной величине λ_{0ij} .
2. Провести повторные измерения S_{0ij} для $\lambda_{0ij}, j=(1, n)$. Определяется значение j , при котором S_{0ij} достигает максимального значения.
3. В каждом цикле измерений, повторяя п.2, подбирают отсекающий светофильтр, при котором отношение сигнал-шум имеет максимальное значение.

- [1] Л.П. Останин, К.Н. Благосклонов. Охрана природы. М., "Колос", 1984, гл.2, с.69.
 [2] С.П. Перов, А.Х. Хргман. Современные проблемы атмосферного озона. Л. Гидрометеиздат,

- 1980, гл.4, с.118.
 [3] В.М. Захаров, О.К. Костко, С.С. Хмелевцев. Лидары и исследование климата. Л. Гидрометеиздат, 1990, гл.5, с.160.

N.Q. Cavadov, M.M. Əliyev, X.Q. Əsədov

ATMOSFERDƏ OZONUN ÜMÜMİ MİQDARININ SÜZGƏCLİ OZONOMETRLƏR VASITƏSİ ÖLÇÜ NƏTİCƏLƏRİNİN SƏHİHLİYİNİN TƏDQİQİ

Məqalədə süzgəcli ozonometrlər vasitəsilə atmosferdə ozonun ümumi miqdarnı ölçü nəticələri sehihliliyinin tədqiqi edilmişdir. Nəticələrinə baxıkr. Kasıci işaq süzgəçi olan ozonometr bu cür süzgəçi olmayan ozonometr variantları məqayisəli analiz edilir.

Nəticələri maksimal sehihliliyə malik olan ozonometrik ölçmələrin səparlanması alqoritmi təklif edilir.

N.G. Javadov, M.M. Aliyev, H.G. Asadov

THE INVESTIGATION OF RESULTS OF THE MEASUREMENT OF THE TOTAL OZONE CONTENTS IN THE ATMOSPHERE BY FILTER OZONOMETRES

In this paper the questions of the study of authenticity of result of the measurement of the total ozone contents in the atmosphere by filter ozonometre are considered. Analysis of two variants of ozonometre with the cutting filter and without it is given.

The algorithm of the ozonometric measurement with the high authenticity of results is proposed.

Редактор: Ф.М. Гашимзаде

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АМИНОКОМПЛЕКСА КРЕЗИЛДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРУ ПОЛИПРОПИЛЕНА

С.А. АБАСОВ, Я.Г. РАГИМОВ, З.Ч. ЭФЕНДИЕВА, В.А. АЛЕКПЕРОВ

Институт Физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33
(Поступило 04.05.95)

Изучено влияние добавки аминокомплекса крезидитофосфорной кислоты (КТФ) на механическую прочность полипропилена (ПП) и на процессы термического и электрического старения. Показано, что максимальное значение механической прочности полученной композиции достигается при введении 0,25 масс.% КТФ. Экспериментально найдено, что ПП, содержащий 0,25 масс.% КТФ, становится более устойчивым к процессам термического и электрического старения. Рост механической прочности ПП при введении добавки КТФ объясняется уменьшением размеров сферолитов, усилившим межмолекулярных связей и связи между элементами надмолекулярной структуры под влиянием ее сильно полярных молекул.

Известно, что для получения высококачественных изделий из кристаллических полимеров необходимо регулировать процессы кристаллизации и стабилизировать полученные структуры [1-3].

Одним из путей вариации процесса кристаллизации и стабилизации полученной структуры полимеров является введение в полимерную матрицу различных добавок [1-6].

В данной работе приведены результаты исследований механической прочности ПП, содержащего стабилизирующую добавку аминокомплекса дигаммы-диаминофосфата о-о-ди-п-крезидитофосфорной кислоты (КТФ) в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации и содержания добавки.

Химическая формула введенной добавки КТФ приведена ниже:



Эффективность данного соединения обусловлена тем, что оно содержит полярные функциональные группы, которые активно участвуют в ингибировании термоокислительных и фотокинетических процессов деструкции [1,2].

Введение КТФ в ПП осуществлялось следующим образом: из смеси КТФ и порошкообразного ПП в растворе путем механического смешивания получена гомогенная смесь. Из смеси ПП-КТФ горячим прессованием при температуре 443 К и давлении 15 МПа в течение 10 минут получены образцы композиции. Надмолекулярная структура композита варьировалась путем изменения температурно-временного режима кристаллизации: мелкосферолитная структура при быстром охлаждении; крупносферолитная - медленном охлаждении. Механическая прочность определялась методикой, описанной в [3], 373 К. За механическую прочность принималось значение разрывного напряжения σ , соответствующего времени разрыва долговечности $t=1$ сек.

На рис.1 приведены зависимости механической прочности σ быстро охлажденного и медленно охлажденного ПП от содержания добавки КТФ. Сравнение указанных кривых показывает, что введение 0,25 масс.% аминокомплекса КТФ приводит к увеличению

механической прочности медленно охлажденного образца на 20%. Дальнейшее увеличение количества КТФ приводит к уменьшению механической прочности, однако она всегда больше, чем прочность образцов, полученных в режиме быстрого охлаждения. Поскольку основные характеристики прочности очень резко изменяются с изменением надмолекулярной структуры материала, то одним из эффективных путей повышения прочности полимерных материалов является формирование соответствующих типов надмолекулярных структур [4,5]. Из рис.1 также следует, что 0,25 масс.% КТФ является оптимальным количеством, приводящим к максимальному увеличению механической прочности медленно охлажденного ПП.

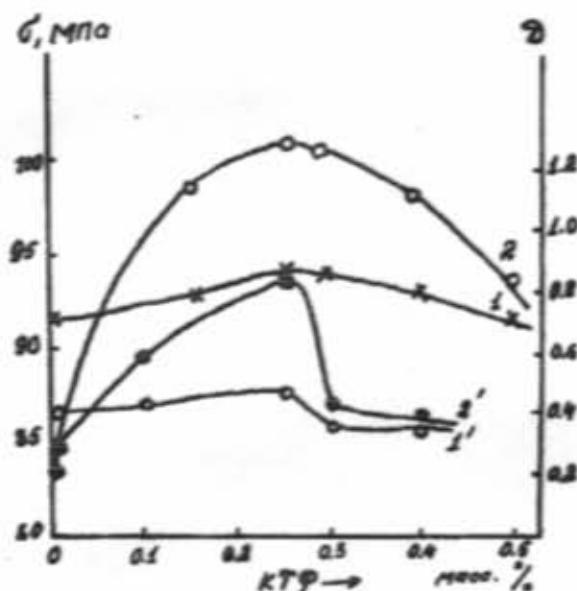
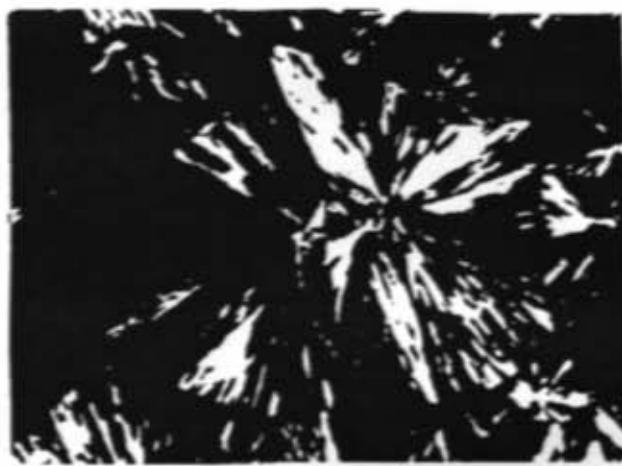


Рис.1. Зависимость механической прочности σ (1,2) и оптической плотности поглощения полосы 1303 cm^{-1} (аморфной доли) D (1,2), быстро охлажденного (1,1') и медленно охлажденного (2,2') ПП от содержания добавки КТФ.

Учитывая, что механическая прочность сильно зависит от физической структуры полимерной компози-

ции, нами было изучено изменение надмолекулярной структуры ПП при введении КТФ. Обнаружено, что введение КТФ приводит к уменьшению размеров сферолитов, и этот эффект более заметен при 0,25 масс.% КТФ (рис.2).

а)



б)

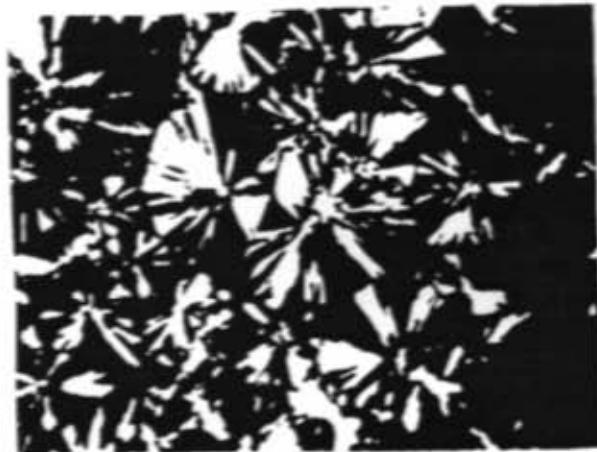


Рис. 2. Микроснимки ПП, не содержащего добавки (а) и ПП с добавкой 0,25 масс.% КТФ (б).

В работе исследовано влияние процесса термического старения на прочностные свойства ПП с добавкой КТФ. Воздействие тепла на композиции ПП-КТФ продолжительностью 0,4; 7; 10 часов осуществлялось термостатированием в атмосфере воздуха при температуре 393 К в термошкафе. Зависимости механической прочности от времени теплового старения $t_{\text{ст}}$ для медленно охлажденного исходного (без добавки) ПА и его композиции с добавкой 0,25 масс.% КТФ приведены на рис.3. Как видно тепловое старение приводит к незначительному росту механической прочности при малых временах старения, а затем происходит резкий спад (до 60%) прочности медленно охлажденного ПП. Однако механическая прочность медленно охлажденного ПП с добавкой КТФ практически не меняется в зависимости от времени теплового старения, причем значение σ всегда больше чем у исходного ПП. Подобные результаты получены и для быстро охлажденного ПП без добавки и с добавкой 0,25 масс.% КТФ. Существенная разница в уменьшении механиче-

ской прочности исходного ПП и ПП с добавкой при больших временах старения свидетельствуют о том, что КТФ оказывает стабилизирующее действие [7].

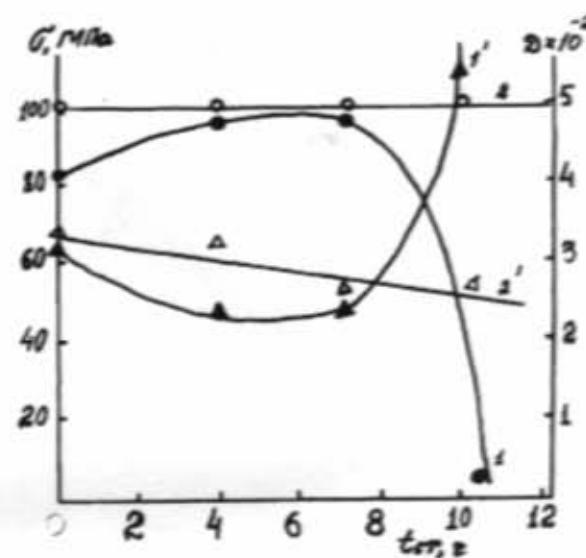


Рис. 3. Зависимость механической прочности (1,2) и оптической плотности поглощения $C=0$ групп (1,2¹) медленно охлажденного ПП от времени термического старения: 1,1¹ - ПП без добавки; 2,2¹ - ПП+0,25 масс.% КТФ

Стабилизирующее действие КТФ как антиокислителя изучено на основе ИК-спектров [8]. Из ИК-спектров были вычислены оптическая плотность полосы поглощения $C=0$ групп ПП в зависимости от времени старения. Для проведения сравнительного анализа изменения оптической плотности полосы ИК-поглощения $C=0$ групп D с изменением механической прочности σ , на рис.3 графики этих зависимостей совмещены. Как было отмечено выше, механическая прочность исходного ПП уменьшается и при определенном времени старения практически теряется. Характер изменения оптической плотности указывает на то, что уменьшение механической прочности в зависимости от времени термического старения коррелирует с увеличением оптической плотности $C=0$ групп. При этом области резкого уменьшения механической прочности и увеличения плотности карбонильных групп совпадают. Увеличение плотности полосы ИК-поглощения $C=0$ групп свидетельствует о преобладании процесса деструкции полимерных цепей. Однако, как следует из рис.3, введение 0,25 масс.% КТФ приводит к прекращению эффекта резкого уменьшения прочности и практически стабилизирует изменение концентрации $C=0$ групп в зависимости от времени теплового старения.

Зависимости оптической плотности аморфной полосы 1303 см^{-1} медленно охлажденного и быстро охлажденного образцов от содержания КТФ в ПП приведены также на рис.1. Видно, что эти зависимости аналогичны зависимости механической прочности ПП от содержания КТФ, т.е. наблюдается максимум при содержании КТФ в количестве 0,25 масс.%. Отметим, что с увеличением содержания КТФ в ПП до 0,25 масс.%, соотношение

ской фазы смещается в сторону увеличения доли аморфной фазы.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить следующий механизм увеличения механической прочности ПП после введения в него КТФ с сильно-поларной молекулой:

1. Уменьшение размеров сферолитов (рис.2) сопровождается увеличением их числа с одновременным ростом доли аморфной фазы (рис.1, кривые 1', 2') в композиции ПП - КТФ, что по представлениям хи-

нестической концепции разрушения должно привести к повышению механической прочности из-за более равномерного распределения приложенной механической нагрузки по макромолекулам.

2. Известно, что добавка КТФ, в основном, сосредотачивается в аморфной фазе и ее сильно-поларные молекулы, усиливая межмолекулярные связи и связи между элементами надмолекулярной структуры, способствуют росту механической прочности.

- [1] И.Фойкт. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла (перевод с немецкого). Л., Химия, 1972, с.544.
- [2] Е.И. Маркова, Д.А. Ахмедзаде, Н.Ф. Джанабеков. Азерб.Хим.Журнал, 1984, №1, с.135.
- [3] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Тамашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., Наука, 1974, с.560.
- [4] В.А. Каргин, Т.И. Соголова, Г.И. Тавилов. Докл. АН СССР, 1962.
- [5] В.А. Каргин, Т.И. Соголова, Л.М. Надарейшвили. Высокомолек. соед. А. 1964, т.6, №1, с.165.
- [6] С.Н. Колесов. Высокомолек. соед. Б. 1968, т.10,
- [7] Я.Г. Рагимов, З.Ч. Эфендиеева. Материалы II Турецко-Азербайджанского симпозиума по полимерам. Анкара, 1992, с.148.
- [8] М.А. Багиров, Б.П. Малик, С.А. Абасов. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку, Элм, 1975, с.168.
- [9] С.Н. Журков, И.И. Новак, Б.Я. Левин, А.В. Сапаров, В.И. Венгеров. Высокомолек. соед. 1965, т.7, №7, с.1203.
- [10] С.Н. Журков, В.А. Сучков, И.И. Новак. Механика полимеров. 1969, №4, с.612.

S.A. Abasov, Y.H. Rahimov, Z.C. Efendieva, V.A. Alekperov

KREZİLDİTOFOSFOR TURŞUSU AMİNOKOMPLEKSİ ƏLAVƏSİNİN POLİPROPİLENİN MEXANİKİ MÖHKƏMLİYİNƏ VƏ QURULUŞUNA TƏ'SİRİ

Krezilditofosfor turşusu (KTF) aminokompleksi elavesinin polipropilenin (PP) механики möhkəmliyinə, onun quruluşuna, termik və elektrik köhnəlməsi proseslərinə tə'siri öyrənilmişdir. Gösterilmişdir ki, PP-nə 0,25 kütü % qədər KTF elavesinin daxil edilməsi mexaniki möhkəmliyin optimallıq artmasına gətirib çıxanır ki, bu da nisbetən iri sferolitlərin ölçülərinin azalması ilə əlaqədar.

Müəyyən edilmişdir ki, 0,25 kütü % qədər KTF olavesi daxil edilmiş PP termik və elektrik köhnəlməsi proseslərinə qarşı daha davamlıdır.

S.A. Abasov, Ya.J. Ragimov, Z.Ch. Efendieva, V.A. Alekperov

THE INFLUENCE OF AMINOCOMPLEX OF CREZILDITIOPHOSPHORIC ACID ADDITION ON MECHANICAL STRENGTH AND STRUCTURE OF POLYPROPYLENE

There have been investigated the influence of aminocomplex of crezilditiphosphoric acid (CDA) addition on mechanical strength and structure of polypropylene (PP), on thermal and electric ageing processes. It is shown that 0,25 mass % addition of CDA to PP brings the optimum increase of the mechanical strength that is connected with the decrease of sizes of spherulites. It is established that PP containing 0,25 mass % of CDA becomes more resistant to thermal ageing processes.

Редактор: М.И. Азиз

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЙ ВИСМУТА СВИНЦОМ И СУРЬМОЙ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА КЕРАМИКИ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ НА ЕЕ КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Р.М. САРДАРЛЫ, Н.А. ЭЮБОВА, Ф.Ю. ГУМБАТОВ

Сектор Радиационных Исследований АН Азербайджана,

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 31а

(Поступило 02.04.96)

Установлено, что замещение висмута на Pb и Sb в процессе синтеза керамики $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ ускоряет формирование структуры высокотемпературной сверхпроводящей фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $T_c \approx 110$ К, но в результате синтеза кроме высокотемпературной фазы образуется и низкотемпературная фаза $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $T_c \approx 80$ К. Состав $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Pb}_{0.15}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$ является оптимальным для получения высокотемпературной сверхпроводящей монофазы 2223.

Открытие нового класса высокотемпературных сверхпроводников, содержащих вместо РЗМ Bi или Tl и имеющих T_c до 125 К является обнадеживающим как в плане поиска новых сверхпроводников с еще более высокими T_c , так и в виду возможности получения на их основе проводников с высокой токонесущей способностью. Последнее обстоятельство обусловлено тем экспериментальным фактом, что эти соединения довольно устойчивы на воздухе и не теряют кислород даже при нагреве до температур вблизи точки плавления.

К настоящему времени в системе $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ обнаружены три сверхпроводящие фазы с общей формулой $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($n=1,2,3$), сокращенно обозначаемые по соотношению компонентов $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ как 2201, 2212, 2223 [1-3]. В структурном отношении эти фазы образуют гомологический ряд, в котором каждая следующая структура получается из предыдущей добавлением в нее дополнительной пары слоев $-\text{Ca}-\text{CuO}_2-$. Критическая температура T_c растет по мере увеличения содержания Ca и Cu и составляет около 10 К, 80 К, 110 К для 2201, 2212, 2223, соответственно [4].

Наиболее высокотемпературным сверхпроводником на сегодняшний день остается фаза 2223. В этих соединениях часто наблюдается двухступенчатый резистивный сверхпроводящий переход с $T_c=80+90$ К ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -2212) и $T_c=110+120$ К ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ -2223). Элементарную ячейку соединения 2212 условно можно представить в виде слоев катионов $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{Sr}-\text{Bi}$. В ячейке соединения 2223 содержится уже три слоя CuO_2 , разделенных двумя слоями, содержащими кальций [5]. Увеличение числа слоев окиси меди и кальция в элементарной ячейке приводит к повышению T_c . Относительный объем высокотемпературной сверхпроводящей фазы 2223 зависит от соотношения исходных (взятых для синтеза) компонентов, от условий и времени синтеза, которое может составлять сотни часов [6,7]. Заметное увеличение скорости образования 2223 было достигнуто в результате частичного замещения Bi на Pb.

В настоящей работе представлены результаты синтеза сверхпроводящих керамик системы $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ методами ДТА, ДТГ, TG и порошковой дифрактометрии с целью уточнения режима технологического отжига монофазы 2223.

Образцы получали методом твердофазного синтеза при температурах 973-1113 К. Для синтеза соответствующих составов использовались хорошо про-

сущенные при 473 К порошки окислов Bi_2O_3 , CuO и Pb_2O_4 , Sb_2O_3 и карбонатов SrCO_3 , CaCO_3 (все марки "ОСЧ"). Синтез проводился поэтапно в 7 циклов. Сначала спекали соответствующие оксиды $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ при 1223 К, затем добавили Bi_2O_3 , Pb_2O_4 , Sb_2O_3 ; тщательно перемешивали порошок и спрессовывали в таблетки диаметром 8-10 мм, толщиной 2-3 мм при давлении от 2 до 4 кбар. Режим термообработки образцов проводился в соответствии с данными таблицы I.

Таблица I.
Режим термообработки керамических образцов
системы $\text{Bi}(\text{Pb})-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$

№ п/п	Температура T , К	Продолжи- тельность, час	Охлаждение
1	973	10	в печи до ком- натной темпе- ратуры
2	993	10	быстрое охлаж- дение
3	1023	20	закалка в жид- ком азоте
4	1053	30	охлаждение со скоростью
5	1073	20	5 град/мин. до
6	1093	15	773 К, после чего
7	1113	10	образцы выни- мали из печи

Для получения доминирующей высокотемпературной сверхпроводящей фазы 2223 нами было синтезировано и исследовано 4 ниже приведенных типа образца А, В, С, Д:

А - $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.15}\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$;

В - $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$;

С - $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$;

Д - $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.15}\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$.

После каждого цикла отжига проводились рентгенофазовый и дифференциальный-термический анализы. Состав образовавшихся фаз определяли на дифрактометре ДРОН-7 (CuK_{α} -излучение). Температуру отжига выбирали, исходя из термографических кривых, полученных в режиме охлаждения на дифракто-

графе при скорости охлаждения 10 град/мин. Оценку относительного содержания фаз проводили путем сопоставления интенсивностей дифракционных максимумов.

Исследование кинетики взаимодействия компонент в системе Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O показали, что образование сверхпроводящих фаз лимитируется двумя стадиями взаимодействия Bi_2O_3 с другими компонентами при фазовом превращении в оксида Bi при 1003 ± 5 К, а также скоростью разложения карбонатов стронция и кальция. Наиболее интенсивное взаимодействие происходит в узком температурном интервале 1103–1113 К, т.е. при температурах плавления (эндотермический эффект при 1153 К на рис.1 соответствует плавлению сверхпроводящей фазы). Сравнение ДТА и ТС кривых нагревания и охлаждения всех четырех образцов А, В, С и Д показало, что отсутствие в промежуточной области явно выраженных экзотермических эффектов, связанных с протеканием твердофазной химической реакции, позволяет считать, что образование 2223 в составах С и Д не локализовано по температуре, а растянуто по всему диапазону температур от 673 до 1103 К. Заметное увеличение скорости образования 2223 (А) было достигнуто в результате частичного замещения Bi на Pb. Подбором технологических условий (табл. I) мы получили практически однофазную керамику 2223 – состав А.

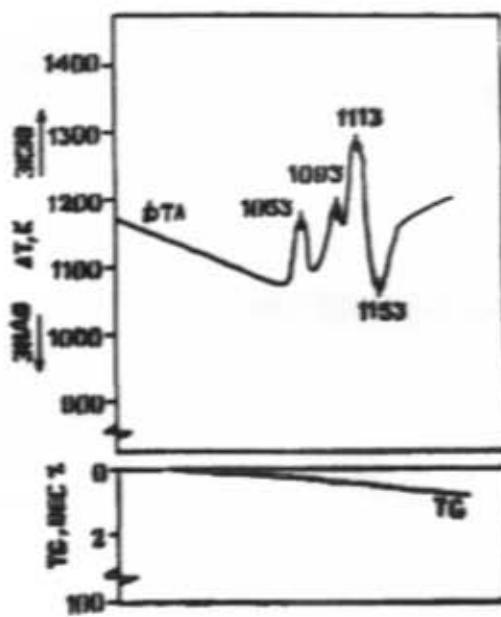


Рис. 1. Дериватограмма образования сверхпроводящих фаз в системе Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O

Сравнение термических характеристик полученных соединений позволило сделать следующие выводы:

- 1) потеря кислорода этими образцами незначительна и обратима;
- 2) кислородная среда способствует стабилизации сверхпроводящей фазы 2223 и повышает температуру инконгруэнтного плавления на 30–45 К в зависимости от замещаемого катиона;

3) замещение висмута на свинец (5 масс.%) приводит к росту доли сверхпроводящей фазы 2223;

4) замещение висмута и свинца сурьмой (5 масс.%) приводит к образованию низкотемпературной фазы 2212;

5) при 1093 К кристаллизуется фаза 2212;

6) при 1113 К кристаллизуется почти однофазная 2223.

На основании расчета энергии активации термической адсорбции и десорбции кислорода по кривым ДТА, TG [8] нами установлена корреляция данных по образованию и существованию низкотемпературной и высокотемпературной фаз во всех четырех образцах А, В, С и Д, полученных как в воздушной, так и в кислородной средах.

В таблицу 2 сведены данные по расчету энергии активации процесса термической десорбции кислорода образцами А, В, С, Д. Из таблицы 2 следует, что изменение количественного содержания свинца (образцы А, В) мало влияет на значение энергии активации процесса термической десорбции кислорода соединения 2223. Замещение свинца и висмута сурьмой приводит к уменьшению значения энергии активации термической десорбции кислорода на 2,5–7,5 кДж/моль (образцы С, Д) по сравнению с А. Заметное увеличение количества образования фазы 2212 было достигнуто в результате частичного замещения Sb на Pb в количестве 5 масс.% (С).

Таблица 2.
Энергия активации процесса термической десорбции кислорода образцами А, В, С, Д.

Состав	Энергия активации, рассчитанная по кривым термического анализа Е, кДж/моль			
	DTA		TG	
	воздух	кислород	воздух	кислород
А	24,45	28,3	25,8	28,5
В	20,1	22,14	21,75	23,3
С	22,41	23,75	23,55	25,8
Д	16,7	19,6	20,25	23,5

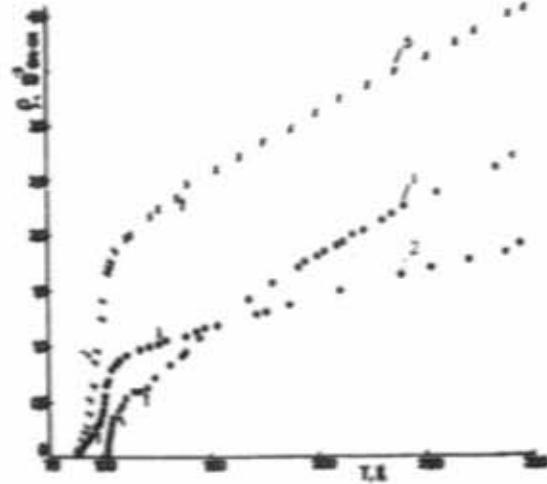


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления для составов: 1- А; 2- С; 3- Д

На температурной зависимости $\rho(T)$ (рис.2) во

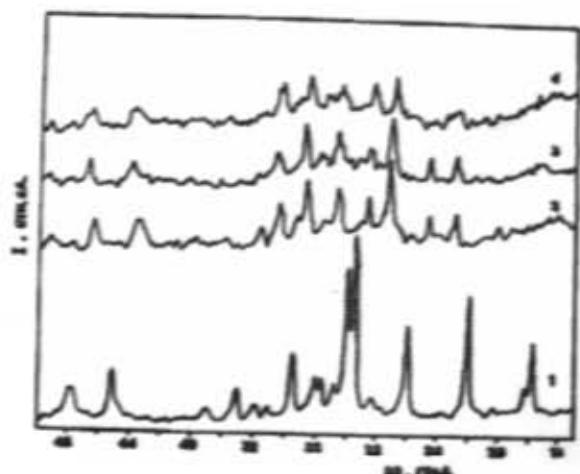


Рис.3. Рентгенограммы образцов А, В, С, Д

всех случаях отчетливо проявляется только один резистивный переход вблизи 107 К; сопротивление обращается в ноль при 103 К, 97 К, 95 К и 91 К для об-

разцов А, В, С и Д, соответственно. Согласно результатам измерений электросопротивления и данным рентгенофазового анализа в синтезированных нами оксидах $\text{Bi}(\text{Pb})-\text{Pb}(\text{Sb})-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ доминирующей является фаза 2223 с $T_c \approx 103$ К. Относительное содержание фаз 2223 и 2212 определялось путем сопоставления интенсивностей близлежащих дифракционных максимумов (рис.3) и наличием второго перегиба на температурной зависимости $\rho(T)$.

Сравнение свойств образцов А, В, С, Д показало, что замещение висмута на Pb и Sb в процессе синтеза керамики $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ ускоряет формирование высокотемпературной фазы 2223. Несмотря на то, что замещение висмута Pb и Sb в количестве 5 масс.% хотя и приводит к ускорению формирования высокотемпературной фазы 2223, но в результате синтеза кроме высокотемпературной фазы образуется низкотемпературная фаза 2212 с $T_c \approx 80$ К. Численное значение отношения объемов высокотемпературной и низкотемпературной фаз в синтезированных нами составах, дает основание утверждать, что образец А является гомогенным и почти полностью состоит из фазы 2223.

- [1] C. Michel et.al. J.Phys.B., 1987, v.68, p.421.
- [2] T.B. Terrace et.al. Solid State Commun., 1988, v.66, p.703.
- [3] K. Maeda, V. Tanaka, M. Funutomi, T. Asano. Jap. Appl. Phys., 1988, v.27, p.L209.
- [4] В.Д. Горобченко, А.В. Иродова, М.В. Жарников, О.А. Лазарева, Г.В. Ласкова, Г.В. Пыляев. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1989,
- [5] E. Chavira et.al. Phys.Rev.B., 1988, v.38, p.9272.
- [6] M. Tanako et.al. J.Appl.Phys., 1988, v.27, p.L1041.
- [7] K. Togano et.al. Appl.Phys.Lett., 1988, v.53, p.1329.
- [8] В.С. Горшков, В.В. Тимогенов, В.Г. Саельская. Методы физико-химического анализа вакуумных веществ, Москва, 1981, с.37.

R.M. Sardar, N.A. Eyubova, F.Yu. Himbatov

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ KERAMİKASININ SÍNTEZİ PROSESİNDE VİSMUTUN QURGUŞUN VƏ SÜRMƏ İLƏ ƏVƏZ EDİLMƏSİNİN ONUN KRİTİK PARAMETRLƏRİNƏ TƏ'SİRİ

Müyyən edilmişdir ki, $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ keramikasında vismutus Pb və Sb-la əvəz edilməsi, keçid temperaturu $T_c=110$ K olan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ yüksək temperaturlu ifratkeçirici fazının emələ gelməsini sər'ətləndirir, lakin sintez zamanı yüksək temperaturlu ifratkeçirici faza ilə yanaşı keçid temperaturu $T_c=80$ K olan aşağı temperaturlu $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ fazası da yaranır.

$\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$ tərkibi yüksək temperaturlu ifratkeçirici 2223 monofazasının alınması üçün optimaldır.

R.M. Sardarly, N.A. Eyubova, F.Yu. Gumbatov

INFLUENCE OF THE SUBSTITUTIONS BI FOR Pb AND Sb IN SYNTHESIS OF $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ SYSTEM ON ITS CRITICAL PARAMETERS

It has been established that the substitution of bismuth on Pb and Sb in the process of the synthesis of ceramics $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ accelerates the formation of the structure high-temperature superconducting phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ with $T_c=110$ K. It has been found that in the result of synthesis the low-temperature phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ with $T_c=80$ K was also obtained.

The compound $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$ is preferable for the preparation of the high-temperature superconducting single-phase 2223.

Редактор: Р.Р. Гусейнов

ON THE INELASTIC CHARACTER OF THE ELECTRON-ELECTRON INTERACTION IN $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

S.A. ALIEV, A.A. MOVSUM-ZADE, FIRUZA M. GASHIMZADE, S.S. RAGIMOV,
B.A. TAIROV

The Institute of Physics, Azerbaijan Academy of Sciences

370143, Baku, H. Javid pros., 33

(Received 22.01.96)

The thermal conductivity $\alpha_{\text{tot}}(H)$, the Maggi-Righi-Leduc effect $\Delta\alpha(H)$, the transverse Nernst-Ettingshausen effect s_y , the electrical conductivity σ , the Hall effect R and the thermopower (i.e.p.) α have been investigated for two samples of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_{x,12}$ (doped 0,01 and 0,1 at % by Te) in 20-230 K temperature range. The temperature dependence of the Lorentz number L has been calculated by experimental values of α_e and thermomagnetic effect. As it turned out the L is less than its Zommerfeld value L_0 in the temperature range of 40-220 K. According to the results obtained for L it can conclude that in the solid solution $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_{x,12}$ at strong degeneration the inelastic scattering of charge carriers is mainly connected by electron-electron interaction.

INTRODUCTION

The investigations of thermomagnetic effects showed itself long ago as the method for establishment of character of electron-electron and electron-phonon interactions [1-3]. In theoretical work [4] it is shown that thermomagnetic effects are most sensitive to inelastic character of electron scattering. According to the theory the analytic expressions of longitudinal and transverse thermomagnetic effects include the Lorentz number L from Wiedemann-Franz relation ($\alpha_e = L \cdot \sigma \cdot T$), the value in which shows the degree of the inelasticity.

In the works [1-3] it is established that the inelastic part reaches a high value in the semiconductors and semimetals with degenerated electron gas.

The same work is carried out for the pure Bi [5] also where the L is determined by extraction of electron part of the thermal conductivity in temperature interval 2-100K. It is shown that the bipolar thermal conductivity α_{bip} is great at $T > 80$ K. It turned out the L has become less than L_0 at $T < 30$ K, and it is stipulated by the part of inelasticity.

We seem that this question for Bi and Bi-Sb system continues to be actual. All the more in the solid solutions the additional scattering centers both elastic and inelastic character can be displayed.

In this work in temperature interval 20-230K the thermal conductivity $\alpha_{\text{tot}}(H)$, the Maggi-Righi-Leduc effect $\Delta\alpha(H)$, the transverse Nernst-Ettingshausen effect s_y , the electrical cond. σ , the Hall effect R , the thermopower (i.e.p.) α have been investigated for two samples of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_{x,12}$ doped by Te (0,01-0,1 at %) along C_3 axis. The strong thermomagnetic effects are provided by high values of mobility and concentration of electrons in these samples.

THE EXPERIMENTAL RESULTS

The fig.1 shows the magnetic field dependence on $\Delta\alpha\left(\frac{UH}{c}\right) = \alpha_{\text{tot}} - \alpha\left(\frac{UH}{c}\right)$ for the sample doped up to 0,01 at % by Te with $n \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The values of mobility U of electrons for this sample run up to the magnitude $U = 22 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ at $T = 100\text{K}$.

Such high mobility of electrons ensures the reaching of the limit value of $\Delta\alpha(H)$. In the sample doped up to 0,1 at % of Te ($n \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) $\Delta\alpha(H)$ does not reach saturation. Since, in the samples with high electron concentration one may not take attention to bipolar thermal conductivity α_{bip} , then the limit value of $\Delta\alpha(H)$ might be taken as electron part of thermal conductivity. For this sample the limit value of $\Delta\alpha(H)$ has been determined by extrapolation method from [1,6]. According to these data the contribution of α_e and α_{tot} ($\alpha_{\text{tot}} = \alpha_{\text{tot}} - \Delta\alpha_e$) have separated but the temperature dependence on the Lorentz number has been calculated by α_e values. As it turned out L is less than its Zommerfeld value ($L_0 = (\pi^2/3)(k/1)^2$) in the temperature interval of 40-220K, but $L \rightarrow L_0$ at $T < 40\text{K}$.

The figures 2,3 shows the dependences on coefficients s_y and $SH(\Delta T_y/\Delta T_x)$ on dimension less field $\frac{UH}{c}$. It is shown that these coefficients reach the maximum value at $\frac{UH}{c} \approx 1, 2-1, 4$ and decrease as $\sim \left(\frac{UH}{c}\right)^{-1}$.

As it was mentioned, the analytic expressions for $\Delta\alpha$ and SH in the case of strong degeneration of electron gas and for any character of scattering are represented as:

$$\Delta\alpha(UH/c) = \Delta\alpha_e \frac{(UH/c)^2 (L/L_0)^2}{1 + (UH/c)^2 (L/L_0)^2} \quad (1)$$

$$-SH(UH/c) = \frac{(UH/c) (L/L_0)}{1 + [\alpha_e / (L_0 \sigma T)] [1 + (UH/c)^2 (L/L_0)^2] (L_0/L)} \quad (2)$$

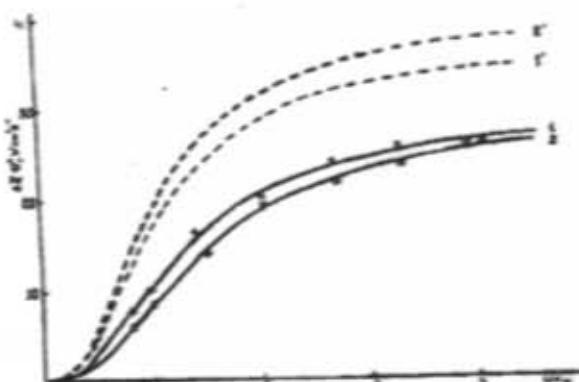


Fig. 1. The magnetic field dependence on $\Delta\alpha$ in the Bi_{0.98}Sb_{0.02} for sample doped up to 0.01 at % by Te (2-205K at $L/L_0 = 0.65$; 1-93K at $L/L_0 = 0.75$)

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta\alpha_n(UH/c)(L/L_0)}{(e/k)[1+(UH/c)^2(L/L_0)^2]} \quad (3)$$

where $\varepsilon_y = (k/e)BQ_1$.

From this expression it follows that L/L_0 ratio indicates the degree of inelasticity. At elastic scattering the ε_y and SH coefficients of transverse effects pass through maximum at $UH/c=1$, but inelastic scattering occurs at $UH/c>1$.

In the figures 1, 2 and 3, besides the experimental data of the field dependence on $\Delta\alpha$, ε_y and SH , are data calculated by formula from (1)-(3) at corresponding value of L/L_0 ratio (solid lines).

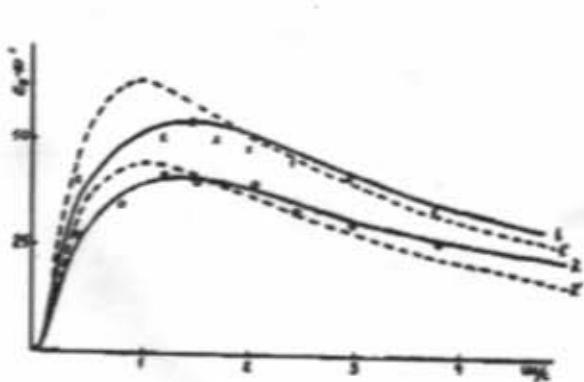


Fig. 2. The dependence on coefficient ε_y from field (1-205K; 2-93K)

The satisfactory agreement with the experiment has been reached the L/L_0 values obtained from α . The obtained data of L/L_0 are represented in the fig. 4.

DISCUSSION

The nature of inelastic mechanism of the interaction in more full form is described in the theoretical work [7]. According to this theory at strong degeneration of electrons ($\mu^* \gg 1$) and when the energy of longitudinal optical phonons is considerably less than the energy of electrons, but it is equal to kT ($\mu \gg \hbar\omega_0$, $\mu_0 \sim kT$) approximately, the Lorentz number is presented as:

$$L/L_0 = [1 + (W_{ee}/W_0 + (U/U_{opt})((L_0/L)-1))_{opt}]^{-1} \quad (4)$$

Here $W_0 = (L\sigma T)^{-1}$ is thermal resistivity for the elastic scattering, W_{ee} is thermal conductivity due to the collision between carriers, U is the experimental value of the carrier mobility, U_{opt} is the mobility in case of scattering of carriers on optical phonons. Therefore, the term $(U/U_{opt})((L_0/L)-1)$ involves inelasticity caused by the polar scattering of electrons on optic phonons, and the term

$$W_{ee}/W_0 = 2\pi^4 \frac{L^2(k\cdot T)^2(K_F \cdot r_{scr})^3 U \cdot n}{\epsilon_a^2 \hbar^3 K_F^3 V_F^4} B(r) \quad (5)$$

takes into account electron-electron interaction where V_F is the velocity, K_F is quasi-momentum on Fermi level,

$$r_{scr} = \left(\frac{\epsilon_a}{4\pi e^2 \rho(\mu)} \right)^{1/2} \text{ is the screening radius, corre-}$$

sponding to the dielectric constant ϵ_a , $\rho(\mu) = \frac{3\pi n \alpha_a}{\pi^2 k^2 T}$ is the density of states.

α_a is the thermal power in the strong magnetic field, n is the concentration of charge carriers. The expression for $B(r)$ is cumbersome and it is described in details in [7].

According to the results presented on fig. 4 it can

conclude that in the solid solution Bi_{0.98}Sb_{0.02} at strong degeneration the inelastic scattering of charge carriers is mainly connected with electron-electron interaction. The inelastic part connected with the polar scattering on optical phonons doesn't exceed 5-7%. As above noted in pure Bi the electron scattering has elastic character in interval of 80-100K. The inelasticity has been appeared at $T < 30$ K [5]. It may suppose that in pure Bi the absence of elasticity is caused by the low concentration of electrons at high temperatures. This fact corresponds to the conclusions of the work [1-3] that in the narrow-band and gapless semiconductors at electron-electron interaction the inelasticity is displayed at thermal scattering of charge carriers and at their strong degeneration.

The absence of inelasticity at low temperatures in our case is also due to the high concentration of electrons. At the low temperatures the high concentration of electrons causes scattering on the ionized impurities which has elastic character of interaction. Evidently in the case of $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.12}$ this mechanism prevails at the high n over interstice mechanism. Of course it's not excepted that in the

solid solution decreases the phonon part of thermal conductivity is significantly that creates favourable conditions for appearing of inelastic interaction. The present problem for Bi and solid solutions based on it has not been settled yet. These investigations should be extended on the wide range of temperatures, compositions and concentrations.

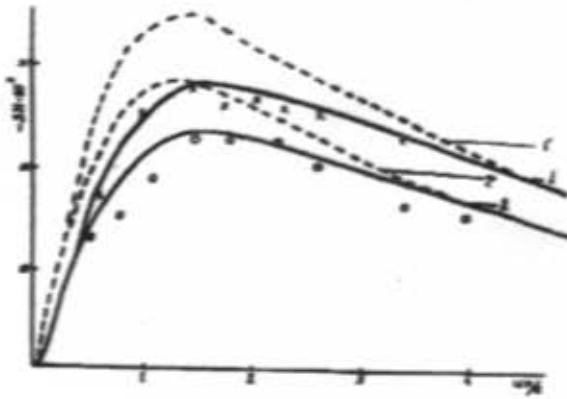


Fig. 3. The dependence on coefficient SH from field UH/c
(1-205K; 2-93K)

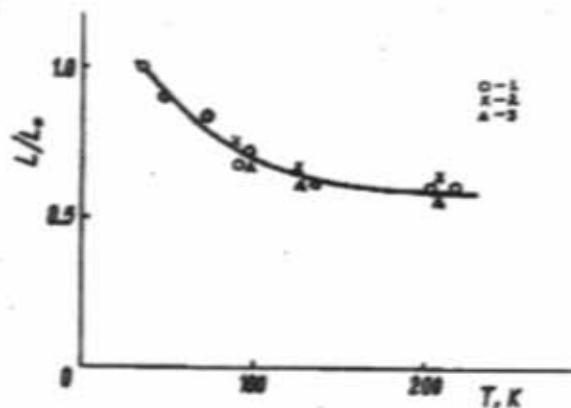


Fig. 4. The temperature dependence on L/L_0 in $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.12}$.
The solid lines represent the theoretical curve, calculated from eq. 4

- [1] S.A. Aliyev, U.H. Suyunov, D.O. Arasli and I.I. Aliyev. Fiz. i Tekh. Poluprov., 1973, v.7, p.1086.
- [2] S.A. Aliyev, U.H. Suyunov and M.I. Aliyev. Proc. of the Inter. Conf. of Phonon Scatter. in Solids. Paris, 1972.
- [3] S.A. Aliyev, D.A. Bagirov, E.R. Iskenderov, E.I. Zulfugarov and S.I. Safarova. Neorgan. Mater., 1993, v.29, № 4.
- [4] L.L. Korenblit and V.E. Sherstobitov. Fiz. Tekh. Polu-prov., 1968, v.2, p. 688.
- [5] L.L. Korenblit, M.E. Kuznetsov, V.M. Muzhdaba and S.S. Shalut. Jur. Eksp. i Teor. Fiz., 1969, v.57, p.1867.
- [6] S.A. Aliyev, L.L. Korenblit and S.S. Shalut. Fiz. Tverd. Tela, 1966, v.8, p. 705.
- [7] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova and V.I. Tamarchenko. Phys. Stat. Solidi, 1971, v.43, p.453.

S.A. Əliyev, A.A. Mövsümzadə, Firuzə M. Həşimzadə, S.S. Rəhimov, B.A. Tahirov

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ BİRLƏŞMƏLƏRİNDE ELEKTRON-ELEKTRON QARŞILIQLI TƏ'SİRİNİN QEYRİ-ELASTİKLİYİ HAQQINDA

20-230K temperatur intervallında iki $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.12}$ (0,01 və 0,1 at.% Te ilə aşqarlanmış) nümunəsində istilikkeçirme $\alpha(H)$, Maci-Riqi-Ledyuk effekti $\Delta\alpha(H)$, enin Nernst-Ettinghausen effekti σ_y , elektrikkeçirme σ , Xoll effekti R və termo e.h.q., tədqiq edilmişdir. Termomagnit effektinə və α_y -in təcrübə qiymətinə görə Lorens (L) ədədinin temperatur asılılığı hesablanmışdır. 40-220K temperatur intervallında L -in L_0 -Zommerfeld qiymətindən az olduğu alınmışdır. L -in alınmış qiymətlərinə görə belə qənaət gəlmək olar ki, $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.12}$ berk məhlühündə çox cırlaşmış halda yüksəkdaşlıqları qeyri-elastiki şəpilməsi elektron-elektron qarşılıqlı tə'sirinin neticəsidir.

С.А. Алиев, А.А. Мовсумзаде, Фирузә М. Гашимзаде, С.С. Рагимов, Б.А. Тайров

О НЕУПРУГОМ ХАРАКТЕРЕ ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Проведено исследование теплопроводности $\alpha_{\text{одн}}(T)$, эффекта Маджи-Риги-Ледюка $\Delta\alpha(H)$, поперечного эффекта Нернста-Эттинггаузена σ_y , Эффекта Холла R , электропроводности σ , термозд. a для двух образцов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.12}$ (легированы теллуром до 0,01 и 0,1 ат.%) в температурном интервале 20-230К. По данным термомагнитных эффектов и экспериментального значения α_y , была вычислена температурная зависимость числа Лоренца L . Получено, что число Лоренца L меньше, чем его зоммерфельдовское значение L_0 , в температурном интервале 40-220К. По полученным значениям L можно заключить, что в твердом растворе $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.12}$ при сильном выражении неупругого рассеяния носителей заряда в основном связано с межэлектронным взаимодействием.

Редактор: М.И. Алиев

ПОЛЯРИТОНЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СВЕРХРЕШЕТКЕ

Э.Р. ГУСЕЙНОВ, Р.Р. ГУСЕЙНОВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

(Поступило 15.04.96)

Рассмотрена возможность распространения в полупроводниковой сверхрешетке электромагнитных волн-поларитонов с частотами, близкими к экситонным. Найдены решения уравнений Максвелла с учетом электромагнитного отклика среды, и получен спектр ТЕ и ТМ-поларитонов.

В работе [1] на основе результатов [2] было показано, что в полупроводниковых пленках, толщина которых меньше эффективного радиуса основного состояния экситонов, а диэлектрическая проницаемость много больше диэлектрической проницаемости окружающей пленки среды, силы осцилляторов экситонов резко возрастают с уменьшением толщины пленки. В окрестности экситонных линий при этом увеличивается отражательная способность пленки, и создаются условия для распространения локализованных вблизи пленки электромагнитных волн-поларитонов.

С другой стороны, в работах [3-4] рассмотрены экситонные состояния в специальным образом устроенной полупроводниковой сверхрешетке, состоящей из чередующихся слоев малой толщины d с большой диэлектрической проницаемостью ϵ_1 и большой толщины a с малой диэлектрической проницаемостью ϵ_2 . Было показано, что экситонные состояния в тонких слоях аналогичны рассмотренным в [2], и зависимость энергии и радиуса основного состояния от толщины слоя в основном такая же, как в [2].

Такая аналогия позволяет рассмотреть возможность распространения в сверхрешетке ($d \ll a, \epsilon_2 > \epsilon_1$) электромагнитных волн-поларитонов с частотами, близкими к экситонным.

Следуя работе [1], запишем вклад экситонного перехода в слоях типа d в электромагнитный отклик сверхрешетки на поле с частотой ω и проекцией на плоскость слоя волнового вектора \vec{k} в виде плотности наведенного тока:

$$j_z(\vec{k}, \omega; z) = -i\omega\Lambda_{\alpha\beta}\chi_{k\alpha}\bar{E}_\beta 2\sin^2\frac{\pi z}{d} , \quad (1)$$

$$\chi_{k\alpha} = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{e^2}{\epsilon \cdot \epsilon_k d} \right)^2 m |V_{cv}|^2 \frac{2\epsilon_k}{\epsilon_k^2 - (\hbar\omega)^2} , \quad (2)$$

$$\bar{E} = \frac{2}{d} \int_{-d}^0 \bar{E}(\vec{k}, \omega; z) \sin^2 \frac{\pi z}{d} dz . \quad (3)$$

Здесь \bar{E} - электрическое поле, z - координата нормальная к плоскости слоя, начало координат расположено на границе слоев типа d (слева) и α (справа) в "нулевой ячейке" сверхрешетки, ϵ_k - энергия экситона, V_{cv} - матричный элемент оператора скорости для

перехода из валентной зоны в зону проводимости, функции $\sqrt{\frac{2}{d}} \sin \frac{\pi z}{d}$ описывают размерно квантованные поперечные движения электронов и дырок в слоях типа d . Безразмерные коэффициенты $\Lambda_{\alpha\beta} \sim 1$ характеризуют поляризационные свойства экситонного перехода и зависят от симметрии c и v -зон. Для простоты будем считать материалы слоев сверхрешетки оптически изотропными. Тогда $\Lambda_{\alpha\beta}$ - диагональная матрица, причем

$$\Lambda_{xx} = \Lambda_{yy} = \Lambda_{||} \text{ и } \Lambda_{zz} = \Lambda_{\perp}$$

Мы ищем волны вида:

$$\bar{E}(\vec{p}, t; z) = \bar{E}(\vec{k}, \omega; z) e^{i(\vec{k}\vec{p} - \omega t)}$$

и аналогично - для магнитного поля, причем \vec{p} - двумерный вектор в плоскости слоя. Тогда уравнения Максвелла могут быть записаны для амплитуд полей $\bar{E}(\vec{k}, \omega; z)$ и $\bar{H}(\vec{k}, \omega; z)$, которые далее мы будем писать просто как \bar{E} и \bar{H} .

Рассмотрим две независимые поляризации - поперечно-электрическую (ТЕ) и поперечно-магнитную (ТМ).

1. Поперечно-электрические (ТЕ) поларитоны.

В этой поляризации \bar{E} направлено по оси x , т.е. $\bar{E}(E_x, 0, 0)$, а \bar{H} имеет две отличные от нуля компоненты, т.е. $\bar{H}(0, H_y, H_z)$. Не ограничивая общности, можно направить ось y по \vec{k} и, таким образом, двумерный вектор \vec{k} имеет только одну отличную от нуля компоненту $\vec{k}(0, k)$.

Система уравнений Максвелла в слоях типа d имеет следующий вид:

$$\frac{dE_x}{dz} = \frac{i\omega}{c} H_y \quad (4)$$

$$kE_x = -\frac{\omega}{c} H_z \quad (5)$$

$$ikH_z - \frac{dH_y}{dz} = -\frac{i\omega}{c} \epsilon E_x + \frac{4\pi}{c} j_x \quad (6)$$

В слоях типа a в уравнении (6) не будет плотности тока j_x и вместо ε будет ε_1 . Из уравнений (4)-(6) легко получается уравнение второго порядка для одной неизвестной функции E_x :

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} + \alpha^2 E_x = -i \frac{4\pi\omega}{C^2} j_x \quad -d < z < 0 \quad (7)$$

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} + \alpha_1^2 E_x = 0 \quad 0 < z < a \quad (8)$$

$$\text{где } \alpha^2 = \varepsilon \frac{\omega^2}{C^2} - k^2, \quad \alpha_1^2 = \varepsilon_1 \frac{\omega^2}{C^2} - k^2.$$

Действуя так же, как и в работе [5], найдем общее решение уравнений (8) и (7) без правой части в "нулевой ячейке" и, затем распространим его с помощью теоремы Флеке [6] на всю сверхрешетку. В "нулевой ячейке":

$$E_x = \begin{cases} A_1 e^{i\alpha z} + A_2 e^{-i\alpha z} & 0 < z < a \\ B_1 e^{i\alpha z} + B_2 e^{-i\alpha z} & -d < z < 0 \end{cases}$$

В произвольной ячейке номера N :

$$E_x^{(1,2)}(z + N(a+d)) = e^{i k_x^{(1,2)}(a+d)N} E_x(z) \quad (9)$$

Условие ограниченности решений (9) на $\pm\infty$ по N требует, чтобы константы $k_x^{(1,2)}$ были действительными, а из симметрии следует, что $k_x^{(1,2)} = \pm k_z$, $k_z > 0$. Таким образом, общее решение однородного уравнения для E_x во всей сверхрешетке есть:

$$E_x(z + N(a+d)) = e^{i k_z (a+d)N} E_x^+(z) + e^{-i k_z (a+d)N} E_x^-(z), \quad (10)$$

где $E_x^\pm(z)$ - решения в "нулевой" ячейке, отличающиеся значениями констант ($A_{1,2}^\pm$ и $B_{1,2}^\pm$). Конечно эти константы не все независимы, и число их будет сокращено до двух (как и положено для общего решения уравнения второго порядка) применением условий спlicing решения уравнений (7) и (8) на границах слоев.

Частное решение уравнения (7) в слоях типа d легко может быть найдено методом вариации произвольной постоянной. Оно имеет следующий вид:

$$E_x^0 = -\frac{4\pi\omega^2}{C^2} \Lambda_{||} \chi_{k_x} \bar{E}_x \left[\frac{1}{\alpha^2} + \frac{d^2 \cos \frac{2\pi}{d} z}{(2\pi)^2 - \alpha^2 d^2} \right] \quad (11)$$

Если теперь к решению (10) в слоях типа d прибавить (11), то мы получим общее решение во всей сверхрешетке с учетом наведенного тока в слоях d . Вычислив затем \bar{E}_x (см.(3)), можно убедиться, что это общее решение представляется в виде суммы двух линейно-независимых решений, пропорциональных $\exp[\pm ik_z(a+d)N]$ соответственно. Эти два решения должны спиваться независимо на границах слоев. Спиваться должны тангенциальные составляющие полей, т.е. E_x и H_y . При этом, согласно уравнению (5), непрерывность H_y обеспечивается автоматически.

Условия спlicing при $z=0$ дают возможность выразить $B_{1,2}^\pm$ через $A_{1,2}^\pm$, а на границе двух "ячеек" при $z=a$ дают две линейные однородные системы уравнений для $A_{1,2}^+$ и $A_{1,2}^-$ соответственно. Условия разрешимости обеих систем приводят к одному и тому же дисперсионному уравнению, связывающему ω , k и k_z . Для достаточно малых значений c и для частот, близких к экситонной $\hbar\omega_0 = \mathcal{E}_0$, можно считать параметр αd малым. Кроме того, как отмечено выше, мы считаем $\varepsilon > \varepsilon_1$ и, следовательно, $\alpha > \alpha_1$. В этих условиях дисперсионное уравнение имеет следующий вид:

$$\cos k_z(a+d) \approx \cos \alpha_1 a - \frac{1}{2} \frac{\tilde{\varepsilon}_{||}}{\varepsilon} \frac{\alpha}{\alpha_1} \sin \alpha_1 a, \quad (12)$$

где обозначено

$$\tilde{\varepsilon}_{||} = \varepsilon + 4\pi\Lambda_{||} \chi_{k_x}. \quad (13)$$

$$\text{При этом } A_2^+ = \gamma A_1^+, \quad A_2^- = \gamma^* A_1^-, \quad (14)$$

$$B_{1,2}^+ = \frac{1}{2} \frac{\tilde{\varepsilon}_{||}}{\varepsilon} (1+\gamma) A_1^+, \quad B_{1,2}^- = \frac{1}{2} \frac{\tilde{\varepsilon}_{||}}{\varepsilon} (1+\gamma^*) A_1^-, \quad (15)$$

$$\gamma = -\frac{e^{ik_z(a+d)} - e^{i\alpha_1 a}}{e^{ik_z(a+d)} - e^{-i\alpha_1 a}}. \quad (16)$$

Таким образом, общее решение уравнений (4)-(6), удовлетворяющее граничным условиям на всех границах слоев сверхрешетки и конечно при $N \rightarrow \pm\infty$ есть:

$$E_x(z + N(a+d)) = A e^{i k_z (a+d)N} E_x^+(z) + B e^{-i k_z (a+d)N} E_x^-(z), \quad (17)$$

где

$$E_x(z) = \begin{cases} e^{i\omega z} + \gamma e^{-i\omega z} & 0 \leq z \leq a \\ \frac{\tilde{\epsilon}_{||}}{\epsilon} (1 + \gamma_1) [\cos \alpha z + \Delta(z)], & -d \leq z \leq 0 \end{cases} \quad (18)$$

$$\Delta(z) = -\frac{4\pi\omega^2}{c^2\alpha^2} \Lambda_{||}\chi_{fa} \frac{\epsilon}{\tilde{\epsilon}_{||}} \left(1 + \frac{\alpha^2 d^2}{4\pi^2} \cos \frac{2\pi}{d} z \right), \quad (19)$$

а Λ и B - произвольные постоянные (фактически, это оставшиеся произвольными после процедуры синхронизации).

и A_1^+ и A_2^- соответственно).

Параметр k_z определяет разность фаз в соседних "ячейках" сверхрешетки. Он связан с ω и k дисперсионным уравнением (12). При заданных ω и k эта разность фаз фиксируется дисперсионным уравнением. Если же задавать k_z и k , то уравнение (12) определяет зависимость $\omega(k, k_z)$ в области существования ТЕ-поларитонов. Эта область ограничивается теми значениями ω и k , при которых правая часть дисперсионного уравнения по модулю не превышает единицы.

Решение дисперсионного уравнения вблизи экспонентной частоты $\omega \approx \omega_0$ дает спектр ТЕ-поларитонов:

$$\omega \approx \omega_0 + \frac{\frac{\Delta_x \Lambda_{||} C \alpha^2}{\epsilon \tilde{\epsilon}_{||} \omega_0} \sin \alpha z_a}{2 \cos k_z (a + d) - 2 \cos \alpha z_a + \frac{\alpha}{\epsilon} \alpha d \sin \alpha z_a}, \quad (20)$$

где $\Delta_x = 4\pi \frac{\epsilon^4 m |V_{cr}|^2}{\hbar^2 c \epsilon d \omega_0}$ и в (20) в α и α_1 нужно вместо ω подставить ω_0 .

В слоях типа a в уравнениях (22) и (23) не будет членов с компонентами плотности тока, и вместо α будет α_1 . Из системы уравнений (21)-(23) легко получается уравнение второго порядка для E_y :

$$\frac{d^2 E_y}{dz^2} + \alpha^2 E_y = -i \frac{4\pi \alpha^2}{\epsilon \omega} j_y + \frac{4\pi k}{\epsilon \omega} \frac{dj_z}{dz}, \quad (24)$$

а остальные компоненты полей выражаются через $\frac{dE_y}{dz}$ и j_z с помощью уравнений (21) и (23).

Процедура нахождения общего решения уравнения (24) и соответствующего уравнения (без правой части и с заменой α на α_1) в слоях типа a , справедливого во всей сверхрешетке, такая же, как и в случае ТЕ-поларизаций.

Частное решение уравнения (24) в данном случае имеет следующий вид:

$$ikE_z - \frac{dE_y}{dz} = \frac{i\omega}{c} H_x \quad (21)$$

$$\frac{dH_x}{dz} = -\frac{i\omega}{c} \epsilon E_y + \frac{4\pi}{c} j_y \quad (22)$$

$$ikH_x = \frac{i\omega}{c} \epsilon E_z - \frac{4\pi}{c} j_z \quad (23)$$

$$E_y^0 = -\frac{4\pi \Lambda_{||} \chi_{fa}}{\epsilon} \alpha^2 \bar{E}_y \left[\frac{1}{\alpha^2} + \frac{d^2 \cos \frac{2\pi}{d} z}{(2\pi)^2 - \alpha^2 d^2} \right] + i \frac{8\pi^2 \Lambda_{||} \chi_{fa}}{\epsilon d} k \bar{E}_z \frac{d^2 \sin^2 \frac{2\pi}{d} z}{(2\pi)^2 - \alpha^2 d^2} \quad (25)$$

Используя это частное решение и действуя так же, как и в случае ТЕ-волн, получаем общее решение для E_y , удовлетворяющее всем граничным условиям, в виде

аналогичном (17), где вместо $E_x(z)$ нужно подставить $E_y(z)$:

$$E_y(z) = \begin{cases} e^{i\omega z} + \gamma_1 e^{-i\omega z} & 0 \leq z \leq a \\ \frac{\tilde{\epsilon}_{||}}{\epsilon} (1 + \gamma_1) (\cos \alpha z + Re \Delta_1) + i \frac{\tilde{\epsilon}_1}{\epsilon} \frac{\alpha}{\alpha_1} (1 - \gamma_1) (\sin \alpha z + Im \Delta_1), & -d \leq z \leq 0 \end{cases} \quad (26)$$

$$\gamma_1 = -\frac{e^{ik_z(a+d)} \left(1 - i \frac{\tilde{\epsilon}_1}{\epsilon} \frac{\omega}{\omega_1} ad \right) - e^{ia_1 a}}{e^{ik_z(a+d)} \left(1 + i \frac{\tilde{\epsilon}_1}{\epsilon} \frac{\omega}{\omega_1} ad \right) - e^{-ia_1 a}}, \quad (27)$$

$$\Delta_1(z) = -\frac{4\pi\Lambda_{||}\chi_{fe}}{\tilde{\epsilon}_{||}} \left(1 + \frac{\omega^2 d^2}{4\pi^2} \cos \frac{2\pi}{d} z \right) - \\ - i \frac{2\Lambda_{\perp}\chi_{fe} k^2 ad}{\tilde{\epsilon}_1 \omega^2 + 4\pi\Lambda_{\perp}\chi_{fe} k^2} \sin \frac{2\pi}{d} z \quad (28)$$

$$\tilde{\epsilon}_1 = \epsilon + 6\pi\Lambda_{\perp}\chi_{fe}. \quad (29)$$

Дисперсионное уравнение, связывающее ω , k и k_z в данном случае довольно громоздко, и мы приведем

$$\omega \approx \omega_1 + \frac{\frac{\epsilon_1 d \omega_0}{\epsilon \omega_1} \Lambda_{\perp} \frac{\Delta_K}{\hbar} k^2 \sin \omega_1 a}{2 \cos k_z(a+d) - 2 \cos \omega_1 a + ad \left(\frac{\tilde{\epsilon}_{||} \omega_1}{\epsilon_1 \omega} + \frac{\epsilon_1 \omega}{\epsilon \omega_1} \right) \sin \omega_1 a}, \quad (32)$$

где $\Delta_K = 4\pi \left(\frac{e^2}{\epsilon \omega_1 \hbar} \right)^2 m |V_{cv}|^2$ и в ω , ω_1 и $\tilde{\epsilon}_{||}$ в этом выражении нужно заменить a на a_1 .

- [1] Л.В. Келдыш. Письма в ЖЭТФ. 1979, т.30, в.4, с.244-248.
- [2] Л.В. Келдыш. Письма в ЖЭТФ. 1979, т.29, в.11, с.716-719.
- [3] Р.Р. Гусейнов. ФТТ, 1984, т.26, в.6, с.1908-1910.
- [4] R.R. Guseinov. Phys.Stat.Sol.(b), 1984, v.125,

его в приближении $\omega d \ll 1$ и $kd \ll 1$:

$$\cos k_z(a+d) \approx \cos \omega_1 a - \\ - \frac{1}{2} ad \left[\frac{\tilde{\epsilon}_{||} \omega_1}{\epsilon_1 \omega} + \frac{\epsilon_1 \omega}{\epsilon \omega_1} \left(1 + \frac{4\pi\Lambda_{\perp}\chi_{fe}}{\tilde{\epsilon}_1} \frac{k^2}{\omega^2} \right) \right] \sin \omega_1 a. \quad (30)$$

Из этого дисперсионного уравнения получаются две ветви ТМ-поляритонов. Одна - вблизи экситонной частоты ω_0 в пределе $kd \ll 1$ и $\epsilon_1 \ll \epsilon$ не отличается от (20). Вторая ветвь - вблизи частоты ω_1

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 + 12\pi\Lambda_{\perp} \left(\frac{e^2}{\epsilon \hbar d} \right)^2 \frac{m |V_{cv}|^2}{\hbar \omega_0}, \quad (31)$$

существующая только в случае, когда $\Lambda_{\perp} \neq 0$, имеет вид:

п.237-243.

Э.Р. Гусейнов. Fizika (Баку), 1996, т.2, №2, с.6-8.
Э.Камке. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, 1961, Москва, Физматлит.

E.R. Huseynov, R.R. Huseynov

YARIMKEÇİRİCİ İFRATQƏFƏSDƏ POLYARİTONLAR

Yarımkeçirici ifratqəfəsde, tezlikleri eksiton tezliklərinə yaxın olan elektromaqnit dağalarının-polyaritonlarının yayılması mümkündür. Mühitin elektromaqnit reaksiyasını nəzəre almaqla Maksvell tənliklərinin həlli tapılmışdır. TE və TM-polyaritonlarının spektri alınmışdır.

E.R. Guseinov, R.R. Guseinov

POLARITONS IN A SEMICONDUCTOR SUPERLATTICE

The possibility of spreading of the electromagnetic waves-polaritons with the frequencies near to the excitonic ones in a semiconductor superlattice is considered. The solutions of the Maxwell equations taking into account the electromagnetic response of the medium are found and the spectrum of TE and TM-polaritons are calculated.

Редактор: Ю.М. Сеидов

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

К.М. ДЖАФАРОВ

Институт физики АН Азербайджана

Баку 370143, пр. Г.Джавида, 33

(Поступило 12.02.96)

Синтезированы и выращены монокристаллы Cu_{2-x}S (где $x=0.04, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$), Ag_xS (Se, Te).

Температурно-дифрактометрическим методом исследованы структурные фазовые переходы в монокристаллах вышеуказанных бинарных и нестехиометрических соединений. Определены температуры равновесия между модификациями. Установлено, что структурные превращения происходят по типу монокристалл-монокристалл и между модификациями существует жесткая кристаллографическая связь.

В данном обзоре обобщены результаты исследований по кристаллохимии и полиморфных превращений в кристаллах системы Cu-S и Ag-S (Se, Te). В этих соединениях число атомов металла превышает число анионов $\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Так как ионные радиусы S^2- , Se^2- и Te^{2-} больше ионных радиусов Cu^{+1} , Cu^{2+} и Ag^{+1} , структура вышеуказанных соединений преимущественно основана на плотнейшей упаковке ионов S, Se и Te , а параметры элементарной ячейки зависят от размеров этой упаковки, образуя иногда очень сложный атомный мотив, что приводит к формированию большой элементарной ячейки с низкой симметрией.

Важной особенностью этих соединений можно считать существование в них структурных фазовых переходов, сопровождающихся изменениями их кристаллических структур и физических свойств.

В отличие от системы Ag-S (Se, Te) в кристаллических структурах соединений Cu-S атомы меди распределены в двух различных валентных состояниях - Cu^{+1} и Cu^{2+} . Вхождение в структуру атомов меди в виде катионов $\text{Cu}^{+1}, \text{Cu}^{2+}$ является основной причиной существования ряда нестехиометрических соединений. Известно, что в этих структурах катионы располагаются между слоями анионов и очень подвижны. Поэтому в зависимости от внешних условий (температуры, давления и др.) катионы легко перемещаются по многочисленным пустотам решетки аниона, вследствие чего кристаллическая структура становится неустойчивой.

1. Структурные переходы в кристаллах Cu_{2-x}S .

Методы синтеза и выращивания монокристаллов Cu_{2-x}S (где $x=0.04, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) подробно изложены в [1].

а) $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$. От полированной поверхности образцов $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ размерами $5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ при комнатной температуре зафиксировано 25 четких дифракционных отражений [1]. Анализ дифракционных данных показывает, что кристаллы $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ состоят из смеси юрлита и халькоцина. Юрлит ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$, с периодами решетки $a=26.897, b=15.745, c=13.565 \text{ \AA}$, $\beta=90.13^\circ$ и $z=8 \text{ Cu}_3\text{S}_1$ [2]. С повышением температуры часть образца, состоящего из Cu_3S (элементарная моноклинная ячейка с параметрами $a=15.246, b=11.884, c=13.494 \text{ \AA}$,

$\beta=116.35^\circ$, пространственная группа $P2_1/n$ [2]) при 383K претерпевает фазовое превращение и переходит в фазу с гексагональной решеткой ($a=3.96, c=6.80 \text{ \AA}$). При дальнейшем нагреве моноклинная часть двухфазного образца при 468K также превращается в гексагональную фазу, далее при 723K гексагональная модификация превращается в ГЦК модификацию с параметром решетки $a=5.68 \text{ \AA}$. При охлаждении вся дифракционная картина в каждом температурном интервале полностью восстанавливается.

б) $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$. Зафиксированные у образца $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ при 293K десять дифракционных пиков инициируются на основе как ромбической, так и моноклинной сингоний, т.е. при комнатной температуре образец является двухфазным. Двухфазный кристалл при 377K становится однофазным и инициируется на основе гексагональной ячейки с периодами решетки $a=3.91, c=6.70 \text{ \AA}$ [1]. При дальнейшем повышении температуры гексагональная модификация при 453K превращается в ГЦК модификацию ($a=5.622 \text{ \AA}$). Установлено, что при охлаждении кубическая модификация переходит не в гексагональную, а в новую тетрагональную модификацию с параметрами решетки $a=3.99, c=11.29 \text{ \AA}$. Тетрагональная модификация стабилизируется при комнатной температуре. При повторном нагреве эта модификация при 430K превращается в ГЦК модификацию. Переходы между этими модификациями являются обратимыми.

в) $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$. При комнатной температуре девять пиков, зафиксированных у образца, можно отнести к ромбической, моноклинной и ГЦК фазе, метастабильно существующей при комнатной температуре [1].

При 366K в прежнем интервале углов фиксируются четыре отражения: три - от плоскостей (111), (222) и (333) ГЦК решетки и одно от плоскости (483) моноклинной решетки. При 393K , вслед за ромбической, моноклинная модификация также превращается в ГЦК модификацию и при выше указанной температуре остаются только отражения от ГЦК решетки. Все структурные переходы в монокристалле обратимы и происходят по типу монокристалл-монокристалл.

г) $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$. При комнатной температуре в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ зафиксировано 13 четких дифракционных отражений, принадлежащих ромбической (аналит), моноклинной (юрлит) и метастабильно существующей ГЦК модификации [1].

При 311К ромбическая, а при 391 моноклинная модификация превращается в ГЦК модификацию. Между решетками ромбической, моноклинной и ГЦК модификациями Cu_{1-x}S обнаруживается жесткая кристаллографическая связь наблюдаемая в Cu_{1-x}S .

д) Cu_{1-x}S . При комнатной температуре от монокристалла Cu_{1-x}S было зарегистрировано 12 четких дифракционных отражений [1]. Кристаллы Cu_{1-x}S также состоят из смеси ромбической, моноклинной и ГЦК фаз. При 308К ромбическая, а при 389К моноклинная фазы превращаются в гранецентрированную кубическую фазу. На основании серии дифрактограмм, снятых для отдельных фаз при прямом и обратном превращениях, установлено, что переходы в Cu_{1-x}S происходят по типу монокристалл-монокристалл.

Таким образом, результаты проведенных температурно-рентгенодифрактометрических исследований кристаллов Cu_{2-x}S позволяют выяснить приблизительную картину структурных переходов в этих сложных кристаллах. Этими исследованиями точно определены температуры равновесия фаз, тип структурных превращений и параметры решеток отдельных модификаций.

Из схемы структурных переходов (рис. 1) видно, что при различных значениях x высокотемпературные модификации всех составов Cu_{2-x}S имеют ГЦК решетку, параметр элементарной ячейки которой в зависимости от дефицита меди линейно уменьшается от $a=5.72 \text{ \AA}$ для Cu_2S до $a=5.54 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ (рис. 2).

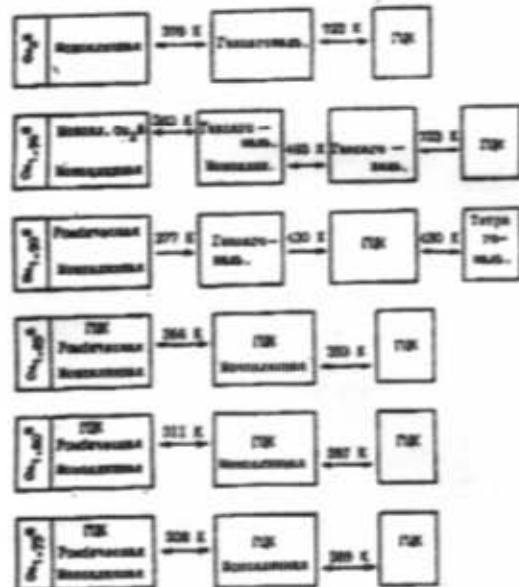


Рис. 1. Схема структурных переходов в Cu_{2-x}S

Анализ дифракционных данных Cu_{2-x}S показал, что при комнатной температуре на дифракционные отражения от плоскостей типа (111), (222) и (333) ГЦК решетки накладываются отражения от плоскостей типа (202), (404) и (606) ромбической и (333), (666) и (999) моноклинной решеток. Кроме того, плоскости типа (h00) решетки ромбической фазы параллельны плоскостям типа (0k0) решетки моноклин-

ной фазы.

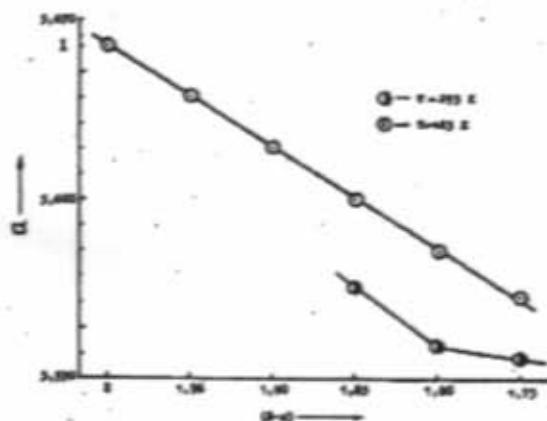


Рис. 2. Зависимость периода решетки высокотемпературной ГЦК модификации от состава Cu_{2-x}S .

В рассмотренных кристаллах, благодаря метастабильно существующим при комнатной температуре высокотемпературным ГЦК модификациям низкотемпературных ромбической и моноклинной фаз, при обратном превращении последних плоскость (111) кубической решетки, вероятно, играет роль кристалла-матрицы, как в эпигаксиальном росте.

2. Структурные переходы в монокристаллах $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$

Для исследования структурных фазовых превращений в халькогенидах серебра монокристаллы $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$ выращены методом сублимации и газотранспортной реакции. Образцы синтезированы из компонент, которые имели чистоту: Ag - 99,999%, S - марки "ОЧ", Se - марки "B5", Te - 99,999%. Условия синтеза подробно изложены в [3].

У синтезированного образца $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$ были сняты порошковые дифрактограммы. Рассчитанные межплоскостные расстояния каждого соединения индицируются на основе параметров элементарной ячейки их низкотемпературных фаз. Монокристаллы Ag_2S , выращенные методом сублимации, имели форму дендритных игл длиной 10-13 мм. Кристаллы Ag_2S и Ag_2Te , выращенные газотранспортной реакцией в двухзонной печи, были достаточно большими и хорошо ограниченными (газоноситель I_2). Надо отметить, что при получении монокристаллов указанными методами сначала образуется и растет высокотемпературная кубическая модификация. Только при охлаждении ниже температуры равновесия фаз монокристаллы высокотемпературной β - $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$ превращаются в низкотемпературную α - $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$, т.е. при комнатной температуре имеем кристаллы α - $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$, полученные после $\beta \rightarrow \alpha$ превращения.

а) Ag_2S . У монокристаллического образца α - Ag_2S с размерами $4 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ были зафиксированы семь пиков (табл. 1), которые индицируются на основе моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=4.33$, $b=6.91$, $c=7.87 \text{ \AA}$, $\beta=99^\circ 35'$, пр. гр. $P2_1/n$, в элементарной ячейке содержится $z=4\text{Ag}_2\text{S}$ [3].

После записи дифракционных отражений при комнатной температуре, не изменения ориентации кристалла проводили контрольную запись через каждые 50К. Только при 463К в прежнем интервале углов были зафиксированы два отражения с индексами (110) и (211), принадлежащих β - Ag_2S , которая кристаллизуется в объемноцентрированной кубической (ОЦК) структуре с параметром решетки $a=4.88 \text{ \AA}$, пр. гр. $\text{Im}3m$ - O_h^3 , $z=2\text{Ag}_2\text{S}$.

При превращении $\alpha \rightarrow \beta$ рассчитанная микроплотность α - и β - Ag_2S изменяется скачком $\rho_{\beta}-\rho_{\alpha}=+0.03 \text{ g.cm}^{-3}$. Было замечено, что при многократном $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращении кристаллы β -фазы с каждым разом получался более совершенным, чем матричный α -кристалл.

В данном случае сохранению монокристалличности матричного и растущего кристаллов при взаимных $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращениях благоприятствует незначительное изменение плотности и приблизительно одинаковая упаковка атомов серы в обеих решетках. Если сравнить атомные структуры, то становится очевидным, что каркасы решеток обеих фаз принадлежат атомам серы. Атомы серы в решетке моноклинной модификации упакованы как в объемноцентрированной кубической модификации. Упорядоченное расположение атомов Ag между слоями S приводит к деформации упаковки атомов серы, вследствие чего появляется моноклинная симметрия. При нагреве моноклинная решетка атомов S расширяется, и вследствие этого слегка сместившиеся от кубической упаковки атомы серы получают возможность вернуться к кубической упаковке. При этом катионы Ag^{+} , получившие большое количество пустот типа тетраэдротов и октаэдротов (их в решетке 42), распределяются неупорядоченно.

6) Ag_2Se . От естественной грани монокристалла о- Ag_2Se размером $5 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ с габитусом, относящимся к высокотемпературной модификации, при комнатной температуре зафиксированы семь четких дифракционных отражений (табл.2), которые однозначно индицируются на основе ромбической решетки с параметрами $a=7.05$, $b=7.85$, $c=4.33 \text{ \AA}$; пр. гр. $P2_{1}2_{1}2_{1}$, $z=4\text{Ag}_2\text{Se}$. После записи дифрактограммы при комнатной температуре была включена печь, и через каждые 50К производилась запись. До температуры 393К число и интенсивность дифракционных отражений, по сравнению с комнатной, существенно не изменяются, и только в зависимости от температуры они смешиваются в сторону малых углов. При 433К в прежнем интервале углов зарегистрированы три отражения от плоскостей (200), (211) и (220) высокотемпературной ОЦК модификации с $a=4.98 \text{ \AA}$; прост. гр. O_h^3 , $Fm\bar{3}m$, $z=2\text{Ag}_2\text{Se}$. Установлено, что температура равновесия между α - и β -модификациями равна $408 \pm 1 \text{ K}$. Показано, что микроплотность кристалла Ag_2Se при $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращении скачком изменяется $\rho_{\beta}-\rho_{\alpha}=+0.66 \text{ g.cm}^{-3}$. Эта разность оказалась достаточной для образования поверхностного рельефа. Несмотря на это, при превращениях $\alpha \leftrightarrow \beta$ монокристалличность образца сохраняется и даже улучшается до четырехкратного превращения. При дальнейшем увеличении кратности превращений из-за накопления напряжений и дефектов монокристалличность резко ухудшается.

в) Ag_2Te . При комнатной температуре от образца с размерами $6 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ были зафиксированы 14 дифракционных отражений (табл.3), которые индицируются на основе моноклинной решетки с параметрами $a=8.09$, $b=4.48$, $c=8.96 \text{ \AA}$, $\beta=123^\circ 20'$; пр. гр. $P2_{1}/c$, $z=4\text{Ag}_2\text{Te}$.

Таблица 1.
Расчет дифрактограммы Ag_2Se . Излучение Cu k_{α} ($\lambda_{\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$)

№	$d_{\text{мак.}}$ \AA	Моноклинная		Параметры элементарной ячейки, \AA	T, K
		$d_{\text{расч.}}$, \AA	hkl		
1	3.1568	3.1568	021	$a=4.236$ $b=6.909$ $c=7.888$	299
2	2.8373	2.8367	122		
3	2.6619	2.6607	120		
4	2.5826	2.5803	022		
5	2.4574	2.4587	112		
6	2.2082	2.2081	031		
7	1.9920	1.9909	131		
1	3.4399	3.4394	110	ОЦК	463
2	1.9853	1.9857	211	$a=4.864$	

Таблица 2.
Расчет дифрактограммы Ag_2Se . Излучение Cu k_{α} ($\lambda_{\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$)

№	$d_{\text{мак.}}$ \AA	Ромбическая		Параметры элементарной ячейки, \AA	T, K
		$d_{\text{расч.}}$, \AA	hkl		
1	2.6212	2.6212	220	$a=7.065$ $b=7.847$ $c=4.326$	299
2	2.4465	2.4531	130		
3	2.0852	2.0871	012		
4	1.8918	1.8906	140		
5	1.7227	1.7197	410		
6	1.5694	1.5700	050		
7	1.4129	1.4100	500		
1	2.4800		200	ОЦК	439
2	2.033		211	$a=4.980$	
3	1.7617		220		

Таблица 3.

Расчет дифрактограммы α и β - Ag_2Se .
Излучение Cu k_{α} ($\lambda_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$), фильтр-Ni, Режим: 35 кВ, 8mA.

T, K	$d_{\text{расч.}}$ \AA	Моноклинная		Параметры элементарной ячейки, \AA
		$d_{\text{расч.}}$, \AA	hkl	
299	3.3708	3.3795	200	$a=8.09$ $b=4.48$ $c=8.96$ $\beta=123^{\circ}20'$
	3.1568	3.1687	112	
	2.9857	2.9910	211	
	2.8739	2.8724	012	
	2.4504	2.4459	113	
	2.3171	2.3154	112	
	2.2429	2.2436	211,020	
	2.1838	2.1800	013	
	2.1443	2.1452	121	
	2.0212	2.0170	202	
	1.9272	1.9233	114	
	1.7693	1.7757	223	
	1.5042	1.5006	114	
	1.3006	1.3043	516,124	
473	3.8019	3.8021	111	$a=6.585$
	2.3282	2.3282	220	
	1.9855	1.9855	311	
	1.6163	1.6463	400	
	1.5107	1.5107	331	
	1.4725	1.4725	420	
	1.3442	1.3442	422	
	1.2673	1.2673	511,333	
	1.1641	1.1641	440	
	1.1131	1.1131	531	

С повышением температуры до 413 К никаких изменений в дифракционной картине не наблюдается. Только при 433 К в промежуточном интервале углов фиксируется одно отражение при $2\theta=38^{\circ}40'$ от плоскости (220), принадлежащей высокотемпературной β -модификации с ГЦК решеткой, параметр элементарной ячейки которой равен 6.69 Å; пр. гр. F23, $z=4$ Ag₂Te. Уточненная температура равновесия между α - и β -модификациями Ag₂Te равна 426±1 К.

При превращении моноклинной модификации Ag₂Te в гранецентрированную кубическую объем элементарной ячейки увеличивается на $\Delta V=14.14 \text{ \AA}^3$, и, соответственно, плотность уменьшается на $\Delta\rho=0.46 \text{ г.см}^{-3}$. Получившие свободу и множество позиций катионы в ГЦК решетке становятся более подвижными, и, в результате, доля ионной проводимости увеличивается. Это свойство максимально проявляется в высокотемпературной фазе AgI [4].

Упорядоченные низкотемпературные модификации халькогенидов серебра характеризуются структурой, в которой число позиций равно числу катионов и ионов. В таких бинарных соединениях структура становится устойчивой тогда, когда каждый ион соединяется только с ионами противоположного знака. В данном случае ионный радиус катиона становится постоянным, а ионные радиусы анионов увеличиваются, т.е. $R(S^{2-}) < R(Se^{2-}) < R(Te^{2-})$. Отсюда следует, что структура Ag₂S должна быть более устойчивой,

чем структура Ag₂Se и Ag₂Te. Это подтверждает температурная точка структурных переходов в Ag₂S (Se, Te).

В трехмерной плотнейшей упаковке обычно число тетраэдрических пустот вдвое больше, чем число атомов, а число октаэдрических пустот равно числу атомов. В этих пустотах можно поместить атомы меньшего размера, чем размеры пустот, соприкасающихся с основными атомами (анионами) радиуса R. В поведении решетки определенного типа решающую роль играют относительные размеры ионов, которые выражаются отношением радиусов $R_{\text{ катион}}/R_{\text{ анион}}$. Отношение ионных радиусов в соединениях β -Ag₂S, β -Ag₂Se, β -Ag₂Te равно 0.621, 0.585 и 0.536 соответственно. Сравнением R_e/R_a для высокотемпературной модификации Ag₂S(Se, Te) выявляется, что граница перехода от объемноцентрированной к гранецентрированной структуре находится между значениями 0.585 и 0.536. Отсюда следует, что при больших значениях отношений радиусов, как показано в [5], появляется объемноцентрированная кубическая структура. В кубической объемноцентрированной сферической упаковке пустот больше, чем в кубической гранецентрированной. В случае Ag₂S(Se, Te) ионный радиус катиона не изменяется, поэтому относительно "малые" анионы, т.е. S^{2-} и Se^{2-} упаковываются в объемноцентрированные структуры, а сравнительно "большие" анионы Te^{2-} - в гранецентрированные структуры.

[1] Ю.Г. Асадов, Г.Б. Гасымов, Д.И. Исмайлова,
К.М. Джазафаров, Ф.Г. Магеррамова.

Препр. № 286. Баку, 1988, 61 с.
[2] Н.Т. Evans. Z. Krist. 1979, D.150, p.299.

- [3] Ю.Г.Асадов, Ш.К.Кязимов, Г.Ш.Гасанов,
К.М.Джафаров. Препр. № 255, Баку, 1987, 43с.
- [4] G. Tschmidt. Handbuch der Experimental physik.
- [5] Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1932. S.483.
- [6] P. Raftz. Z.Phys.Chem.1936, B.31, p.157.

Q.M. Cəfərov

MİS VƏ GÜMÜŞ HALKOGENİDLƏRİNİN MONOKRİSTALLARINDA QURULUŞ FAZA KEÇİDLƏRİ $Cu_{2-x}S$ ($x=0.04, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) və $Ag_2S(Se,Te)$ birləşmələri sintez olunmuş və monokristalları gövdədilmişdir.

Yüksək temperaturlu rentgendifraktometrik tıslı onlarda quruluş faza keçidleri tədqiq olunmuşdur. Gümüş halkojenidlərinin anionlarının ion rəsədi ilə bağlı quruluş oxşarlıqları və ferqli cəhətləri aşkar olunmuş və bunun həmin kimyəvi birləşmələrdə faza keçidlərinə təsir məsəyyən edilmişdir.

$Cu_{2-x}S$ ($x=0.25, 0.20, 0.15$) monokristallarında otaq temperaturunda rombik və monoklinik fazalarla yanaşı yüksək temperatur fazası olan, terefe mərkəzleşmiş kub faza da mövcuddur.

Bütün kristallar istiqamət yaddaşına malikdir ki, bu da onların faza çevrilmələrinən sonra əvvəlki vəziyyətə qayıtmamasına imkan verir.

K.M. Jafarov

STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN Cu AND Ag CHALCOGENIDES SINGLE CRYSTALS.

High temperature X-ray diffraction investigations of structural transitions in Cu and Ag binary chalcogenides have been carried out.

At room temperature, a metastable high-temperature FCC modification is shown to exist in $Cu_{2-x}S$ with $x=0.25, 0.20$ and 0.15 along with orthorhombic (anitite) and monoclinic (djurleite) phases.

This paper presents the structural similarities and differences connected with anion ionic radii and their effect on polymorphic transformations in three stoichiometric compounds of silver chalcogenides.

All crystals have an orientation "memory", which recovers their original orientation.

Редактор: Р.Б. Шафизаде