

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

4

Fizika

Cild

I

1995

Bakı * Elm

УДК 621.315.592

**ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОЭ.Д.С. И МАГНИТОТЕРМОЭ.Д.С. В
БЕСЩЕЛЕВОМ $Cd_xHg_{1-x}Te$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**Э.И. ЗУЛЬФИГАРОВ, Т.Г. ГАДЖИЕВ, С.А. АЛИЕВ,
ФИРУЗА М. ГАШИМЗАДЕ, Р.И. СЕЛИМ-ЗАДЕ.**

*Институт физики АН Азербайджана,
370143, г. Баку, пр. Г. Джафарова, 33
(Поступило 20.03.88)*

Проведено исследование термоэ.д.с. α_0 и магнитотермоэ.д.с. α_B бесщелевого образца $Cd_{0,14}Hg_{0,86}Te$ в широком интервале температур (4–80К) и магнитных полей (0+1,2 Тл). Действие магнитного поля на термоэ.д.с. ведет к росту величины $\alpha_B(T)$, появляется второй максимум α , точка инверсии знака α_B смещается в область высоких температур.

Проведен количественный анализ экспериментальных результатов $\alpha_0(T)$ и $\alpha_B(T)$ в рамках двухзонной модели. Показано, что в исследованном образце при $T \leq 25\text{K}$ имеет место эффект увлечения дырок фононами; в магнитном поле начало эффекта увлечения смещается на $T \approx 5\text{K}$ в сторону высоких T .

В связи с повышенным интересом к кристаллам $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) в последние годы появился цикл работ, посвященных исследованию явлений переноса в них. В [1], в предположении межзонного фононного рассеяния, было предсказано существование глубокого минимума на температурной зависимости термоэ.д.с. в $HgTe$. Однако, как отмечено в [1], для более строгого анализа термоэлектрических свойств кристаллов $HgTe$ и КРТ необходимо принимать во внимание вклады дырок и электронов в эти эффекты.

Известно, что в полуметалах и узкозонных полупроводниках интерпретация экспериментальных результатов по термоэ.д.с. и магнитотермоэ.д.с. затруднена в связи с участием в проводимости одновременно электронов и дырок с сильно различающимися подвижностями и концентрациями и влиянием на них зонных параметров, сильно зависящих от температуры T . Поэтому для более детального исследования электронных явлений в кристаллах КРТ необходимо, прежде всего, определить параметры носителей заряда.

В данной работе проведено комплексное исследование электропроводности σ_0 , коэффициента Холла R_x , термоэ.д.с. α_0 и магнитотермоэ.д.с. α_B в образцах КРТ с $X=0,14 \pm 0,005$ в интервале темпе-

ратур 4÷80К и магнитных полей B 0,006÷1,2 Тл. Для определения параметров носителей заряда исследуемого образца были привлечены экспериментальные данные σ_0 и полевой зависимости коэффициента Холла R_x . Совместный анализ экспериментальных результатов R_x в этих областях с данными σ_0 позволяет по методике, апробированной в [2,3], рассчитать концентрации n, p и подвижности μ_n, μ_p легких электронов зоны проводимости и тяжелых дырок, соответственно.

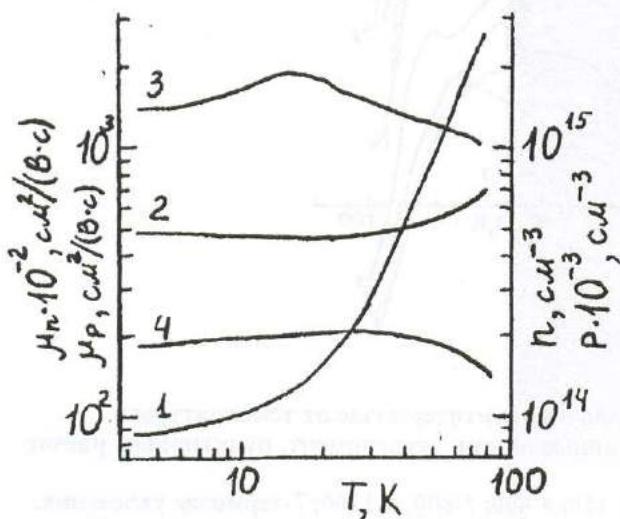


Рис.1. Температурные зависимости параметров носителей заряда в образце $Cd_{0.14}Hg_{0.86}Te$.

- 1 - концентрация электронов,
- 2 - концентрация дырок,
- 3 - подвижность электронов,
- 4 - подвижность дырок.

Результаты расчета представлены на рис.1 в виде температурных зависимостей этих параметров. Наблюдаемый немонотонный рост концентрации $n(T)$ находится в соответствии с моделью [4], согласно которой электроны захватываются акцепторными уровнями, вырожденными с зоной проводимости. Температурные зависимости $\mu_n(T)$ и $\mu_p(T)$ позволяют полагать, что в интервале 4÷25К носители рассеиваются, в основном, на ионизированных примесях, а с $T \geq 25\text{K}$ сказывается и рассеяние на оптических фонах.

На рис.2 сплошными линиями представлены экспериментальные температурные зависимости термоэ.д.с. $\alpha_0(T)$ и магнитотермоэ.д.с.

$\alpha_B(T)$. Магнитное поле оказывает на термоэ.д.с. сильное влияние: с ростом B значительно возрастает значение $\alpha_B(T)$, проявляется второй максимум, а точка инверсии знака $\alpha_B(T)$ смещается в сторону высоких температур.

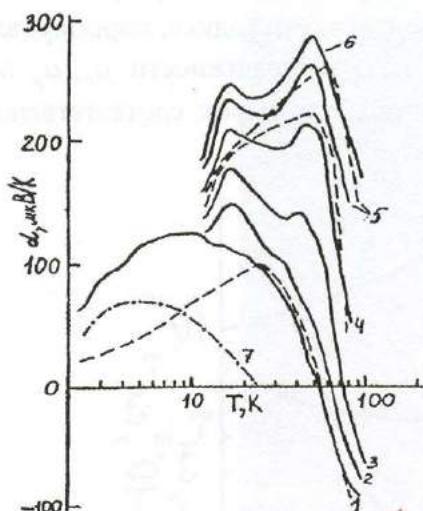


Рис.2. Зависимость термоэдс и магнитотермоэдс от температуры в $Cd_{0.14}Hg_{0.86}Te$. Сплошные линии- эксперимент, пунктируемые- расчет по формуле(1).
В,МТл: 1-0; 2-050; 3-150; 4-400; 5-800; 6-1200; 7-термоэдс увлечения.

Безусловно, наблюдаемые зависимости качественно объясняются смешанным характером проводимости. Однако для получения более конкретных сведений необходим количественный анализ данных. Известно, что в общем случае магнитотермоэ.д.с. в смешанной области проводимости и в произвольном магнитном поле имеет вид [5]

$$\alpha_B = \frac{\alpha_p(B)\sigma_p^2[1+(\mu_n B)^2] + (\alpha_p - \alpha_n)\sigma_p\sigma_n[1 - \mu_p\mu_n B^2] - \alpha_n\sigma_n^2[1 + \mu_p B]^2 + A_y}{\sigma_p^2[1 + (\mu_n B)^2] + 2\sigma_p\sigma_n[1 - \mu_p\mu_n B^2] + \sigma_n^2[1 + (\mu_p B)^2]} \quad (1)$$

где $A_y = -\frac{k_0}{e}\sigma_p\sigma_n(E_y^{(p)} - E_y^{(n)}) \cdot (\mu_p B - \mu_n B)$ слагаемое, учитывающее поперечный эффект Нернста-Эттингсгаузена (Н-Э); E_y^i - парциальное безразмерное поле Н-Э носителей ($i = p; n$); $\sigma_i = e\mu_i\tau_i$ - проводи-

мость носителей; $\alpha_i(B) = \frac{\alpha_i(0) + (\mu_i B)^2 \alpha_i(\infty)}{1 + (\mu_i B)^2}$ -магнитотермоэ.д.с. носителей.

Для расчета $\alpha_i(0)$, $\alpha_i(\infty)$ помимо данных о n , p , μ_n , μ_p необходимо знать значения приведенных химпотенциалов η_p^* и η_n^* дырок и электронов, соответственно. Величины η_p^* и η_n^* были вычислены по данным $p(T)$ с $n(T)$ привлечением температурной зависимости эффективной массы электронов на дне зоны проводимости и эффективной массы дырок ($m_p^* = 0,4m_0$). При расчетах $\alpha_i(0)$ был учтен смешанный характер механизма рассеяния.

Рассчитанные таким образом температурные зависимости диффузионной части термоэ.д.с. и магнитотермоэ.д.с. при различных B представлены на рис.2 пунктирными линиями. Видно, что ниже 20К расчетная кривая сильно отличается от экспериментальных результатов. Подобное наблюдается во многих полупроводниках при низких температурах, и оно связано с увлечением носителей заряда фононами. На рис.2 представлена температурная зависимость фононной термоэ.д.с., выделенной как

$$\alpha_\phi = \alpha_{\text{экс}}(0) - \alpha_{\text{ди}\phi}(0)$$

Поскольку в области $T \leq 20$ термоэ.д.с. в исследованном образце КР в основном обусловлена дырками, и $\alpha_\phi \approx (m_p^*)^2$, а в КРТ $m_p^* \gg m_n^*$, то можно с уверенностью сказать, что в данном случае имеет место увлечение дырок длинноволновыми фононами.

Обращают на себя внимание расчетные кривые магнитотермоэ.д.с. (рис. 3). Видно, что, действительно, с ростом B значение $\alpha_B(T)$ сильно возрастает, имеет место только один максимум, который с ростом величины B смещается в сторону высоких T . Такое поведение расчетной кривой $\alpha_B(T)$ объясняется влиянием вкладов электронов, дырок и поперечного термомагнитного эффекта Н-Э в магнитотермоэ.д.с. Анализ составляющих $\alpha_B(T)$ показывает, что возрастание значения α_B и смещение положения максимума в сторону высоких T с ростом B обусловлены сильным уменьшением роли легких электронов

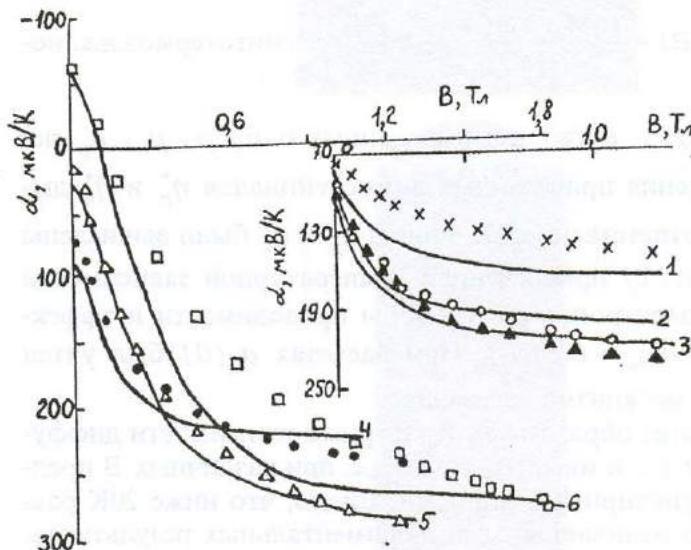


Рис.3. Магнитополевая зависимость термоэдс в образце $Cd_{0.14}Hg_{0.86}Te$.
Сплошные линии расчет по формуле (1). В экспериментальных данных учтена термоэдс увлечения.
Т,К: x, 1-12; 0,2-16; ▲,3-22; ●,4-31; Δ,5-51; □,6-68.

и термомагнитного эффекта Н-Э в магнитотермоэ.д.с. Отсюда следует, что сильное магнитное поле снимает компенсирующее действие электронов, и термоэ.д.с. становится чисто дырочной. Сильное возрастание в магнитном поле дырочной доли термоэ.д.с. должно оказаться и на ее фононной доли. Действительно, из наших экспериментов следует, что α_ϕ в магнитном поле несколько больше и проявляется на $\approx 5K$ раньше, чем при $B=0$. Наблюдаемый на эксперименте первый максимум, видимо, обусловлен эффектом увлечения, а второй - действием электронной составляющей $\alpha(H)$.

Литература

1. Walukiewicz W. J. Phys. C, Solid State Phys., 1976, v. 9, N 10, p.1945-1953
2. Tsidilkoskii I.M., Giriat W., Kharus G.I., Neifeld E.A. Phys. State Sol.(b), 1974, v. 64, N 2, p. 717-727
3. Алиев С.А., Селим-заде Э.И., Гаджиев Т.Г. Рук. деп. ВИНИТИ, N 6205-84 Деп.
4. Гельмонт Б.Л., Дьяконов М.И. ЖЭТФ, 1972, т.62, в. 2, с. 713-724
5. Аскеров Б.М. кн."Кинетические явления в полупроводниках", Ленинград, "Наука", 1970, с. 703

E.İ. Zülfüqarov, T.Q. Hacıyev, Firuzə M. Haşimzadə, S.A. Əliyev,
R.İ. Səlimzadə

**QADAĞAN ZONASIZ Cd_xHg_{1-x}Te KRİSTALLARINDA TERMO
E.H.Q. VƏ MAQNİTOTERMOE.H.Q.-NİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

Geniş temperatur (4÷80K) və maqnit sahələri (0÷1,2 T) intervalında qadağan sonasız $Cd_{0,14}Hg_{0,86}Te$ nümunəsində termoe.h.q. - α_0 və maqnitotermoe.h.q. - α_B kəmiyyətləri tədqiq olunmuşdur. Maqnit sahəsinin termo e.h.q.-nə tə'siri nəticəsində $\alpha_B(T)$ artır, α -nın qiymətində ikinci maksimum meydana çıxır. α_B -in inversiya nöqtəsinin işaretəsi yüksək temperatur oblastına tərəf sürüşür.

İkizonalı model çərçivəsində $\alpha_0(T)$ və $\alpha_B(T)$ -nin təcrübə nəticələri araşdırılmışdır. Göstərilir ki, tədqiq olunan nümunədə $T \leq 25\text{K}$ olduqda deşiklərin fononlar tərəfindən sürükənmə effekti baş verir; maqnit sahəsində effektin başlangıcı yüksək temperatur oblastına tərəf $T = 5\text{K}$ sürüşür.

**E.I. Zulfiqarov, T.G. Gadzhiev, S.A. Aliyev, Firuza M. Gashimzade,
R.I. Selimzade,**

**THE BEHAVIOR OF THERMOE.M.F. AND
MAGNETOTHERMOE.M.F. IN GAPLESS Cd_xHg_{1-x}Te AT LOW
TEMPERATURES.**

The thermoe.m.f. α_0 , and the magnetothermoe.m.f. α_B , of gapless $Cd_{0,14}Hg_{0,86}Te$ sample have been investigated in wide interval of temperatures (4 to 80K) and magnetic fields (0 to 1.2 T). The magnetic field act on the thermoe.m.f. brings to a rise of the $\alpha_B(T)$ magnitude, the second maximum of α had been shown, the α sign inversion point had been shifted to high temperature region.

In twoband model framework the quantitative analysis of experimental results in and is carried out. It is shown that in investigated sample at the phonon-drag effect of holes had been observed, in magnetic field this effect had been displayed on earlier than at $B=0$.

УДК 533. 9

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Т.А. МЕЛИК-АСЛЯНОВА

Институт Физики АН Азербайджана,

Баку-143, пр.Г.Джавида 33

(Поступило 27.06.95)

Проведено исследование кинетики плазмохимических процессов, осуществляемых в квазиравновесных и неравновесных условиях, методом математического моделирования.

На примерах конверсии метана в ацетилен и диссоциации паров воды с целью получения водорода показано, что наиболее высокая энергетическая эффективность плазмохимических процессов может быть достигнута в неравновесных условиях, в частности, при стимулировании реакций колебательным возбуждением молекул.

Организация в плазме высокоэффективных химических процессов требует детального понимания механизмов и кинетики всего многообразия физико-химических превращений в рассматриваемых системах. Многопараметричность плазмохимических систем и обилие одновременно протекающих в них процессов делают эти системы исключительно трудными для исследования [1].

Одним из возможных путей исследования таких систем является математическое моделирование плазмохимических процессов. Методы математического моделирования при исследовании плазмохимических процессов позволяют уменьшить объем сложных, дорогостоящих экспериментов, извлечь из имеющихся опытных данных большой объем информации, получить более полное представление о взаимосвязи протекающих в системе физико-химических процессов, оптимизировать эти процессы по энергетической эффективности и производительности. В ряде случаев полная информация о плазмохимическом процессе может быть получена только путем расчетов на ЭВМ.

Сказанное выше определяет актуальность темы настоящей работы, посвященной разработке, выбору и применению методов математического моделирования для исследования кинетики плазмохимических реакций, осуществляемых в квазиравновесных и неравновесных условиях.

Традиционные плазмохимические исследования проводились в квазиравновесной плазме электрических дуг и высокочастотных разрядов высокого давления, где роль плазмы сводилась фактически

лишь к разогреву исходных реагентов. Однако, проведенные исследования показали, что наиболее интересными как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения, являются неравновесные плазмохимические системы, позволяющие осуществлять химические превращения селективно, с высокой энергетической эффективностью. В соответствии с этим основное внимание в работе уделено неравновесным системам, в первую очередь, таким системам, где не только температура электронов, но и колебательная температура молекул значительно превышает температуру газа в целом. В таких системах возможно стимулирование реакций колебательным возбуждением основного электронного состояния реагирующих молекул [2].

Высокая колебательная температура таких систем дает возможность значительно ускорить прямые процессы получения полезного продукта, а низкая поступательная температура - затормозить обратные реакции и обеспечить устойчивость образованных в неравновесной плазме продуктов. Среди различных процессов, стимулируемых в плазме колебательным возбуждением реагентов, особое внимание нами уделено процессам конверсии метана в ацетилен и диссоциации паров воды, представляющим большой интерес для химической технологии и атомно-водородной энергетики.

Математическое моделирование химических процессов, протекающих в струях низкотемпературной плазмы, сводится к решению системы уравнений гидродинамики и химической кинетики, описывающих процесс. Известно, что не существует общего метода решения системы гидродинамических уравнений. Поэтому обычно ограничиваются отысканием приближенных решений, для которых дифференциальные уравнения в частных производных могут быть сведены к обыкновенным дифференциальным уравнениям. Одним из таких случаев является одномерное установившееся течение газа, которое мы и рассматриваем в данной работе.

Система одномерных стационарных уравнений плазменной струи, в которой протекают химические реакции, состоит из:

$$\rho v = \text{const}$$
 - уравнение неразрывности потока
$$\rho v \frac{d}{dx} \left(\frac{\rho_i}{\rho} \right) = \frac{\mu_i}{N_A} K_i$$
 - уравнение неразрывности для i -го компонента
$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0$$
 - уравнение сохранения импульса
$$\rho v \frac{d}{dx} \left(\epsilon_{\text{полн.}} + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) = 0$$
 - уравнение сохранения энергии

$$\rho = \frac{\rho}{\mu} RT$$

- уравнение состояния

где ρ - плотность газа, v - скорость потока, $\frac{\rho_i}{\rho}$ - весовая концентрация i -го компонента смеси, μ_i - молекулярный вес i -го компонента, N_A - число Авогадро, K_i - скорость образования i -ой молекулы за счет химической реакции, p - давление в системе, $\varepsilon_{\text{полн}}$ - полная энергия системы, R - универсальная газовая постоянная. Константа скорости реакции задается формулой Аррениуса:

$$k_j = k_{oj} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

где E_a - энергия активации, T - температура среды.

Для констант скорости химических реакций, протекающих в плазме в квазиравновесных условиях, мы используем уравнение Аррениуса, хотя, вероятно, находимся у самой границы его применимости. В самом деле, возмущение исходного равновесного распределения в системе, вызванное химической реакцией, не играющее практически никакой роли при температурах реакций до 1000 К, делается весьма важным для высокотемпературных процессов. Поэтому применимость уравнения Аррениуса и других соотношений, основанных на представлениях равновесной статистической механики и термодинамики, при высоких температурах в каждом случае надо доказывать [3].

При моделировании плазмохимических процессов с участием колебательно-возбужденных молекул наиболее целесообразным является введение в математическую модель нескольких температур - поступательной и колебательной - соответствующих различным компонентам и их степеням свободы. В процессе моделирования решается система уравнений газовой динамики и химической кинетики, описывающих плазмохимический процесс в неравновесных условиях:

$$\rho v S = \text{const}$$

- уравнение неразрывности потока

$$\rho v \frac{d}{dx} \left(\frac{\rho_i}{\rho} \right) = \frac{\mu_i}{N_A} K_i$$

- уравнение неразрывности для i -го компонента

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0$$

- уравнение сохранения импульса

$$\frac{1}{S} \frac{d}{dx} \left[\rho v S \left(\varepsilon_{\text{пост.}} + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) \right] = dW_R + W_{VT} \quad - \text{уравнение сохранения поступательной энергии}$$

$$\frac{1}{S} \frac{d}{dx} (\rho v S \varepsilon_{\text{кол.}}) = W_{eV} - W_{VT} - W_R \quad - \text{уравнение сохранения колебательной энергии}$$

$$p = \frac{\rho}{\mu} R T_o \quad - \text{уравнение состояния}$$

где S - площадь поперечного сечения реактора, W_R, W_{VT}, W_{eV} - удельные мощности реакции, VT - релаксации и возбуждения колебательных степеней свободы электронным ударом, $\varepsilon_{\text{пост.}}$ - поступательная энергия газа, $\varepsilon_{\text{кол.}}$ - колебательная энергия газа, T_o - поступательная температура.

В рассматриваемом нами случае колебательно-поступательной неравновесности уравнение энергии заменяется двумя уравнениями для поступательной и колебательной энергий. Добавляемое к системе уравнений химической кинетики уравнение для средней колебательной энергии учитывает возбуждение колебаний электронным ударом, расход энергии на химические превращения и VT - релаксацию. Уравнение для поступательной энергии учитывает нагрев паза в процессе VT - релаксации и тепловые эффекты химических реакций.

Для описания влияния колебательного возбуждения реагентов на величину коэффициента скорости химической реакции вводится эмпирический безразмерный параметр α - коэффициент эффективности колебательной энергии, измеряющийся от нуля до единицы и характеризующий долю колебательной энергии, активно участвующей в преодолении активационного барьера реакции. При этом микроскопический коэффициент скорости реакций с участием колебательно-возбужденных молекул имеет вид:

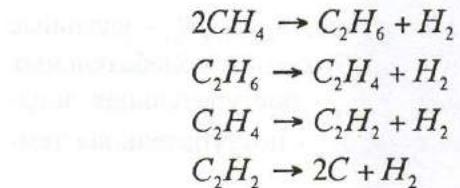
$$k_v = k_o \exp [(\alpha \varepsilon_v - E_a) \Theta(E_a - \alpha \varepsilon_v) / k T_o]$$

где k_o - предэкспонент, E_a - энергия активации, T_o - поступательная температура, ε_v - колебательная энергия реагирующей молекулы, Θ - функция Хэвисайда. Для расчета микроскопической константы скорости необходимо усреднить k_v по колебательной функции распределения [4,5].

В изучаемом диапазоне температур и скоростей потока система дифференциальных уравнений плазменной струи, в которой протекают химические реакции, содержит уравнения, правые части которых

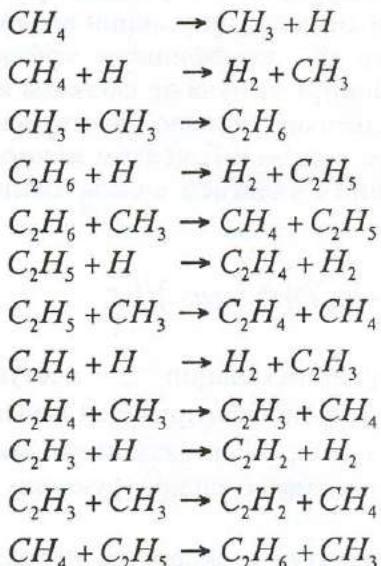
могут различаться по абсолютной величине на много (несколько десятков) порядков. Некоторые из существующих численных методов решения задачи Коши не приспособлены к подобной ситуации и вносят свою погрешность в результат. В настоящее время разработана теория "жестких" методов расчета, основанная на идеях так называемого "предиктора-корректора" и впервые предложенная Гиром. Этот метод и был использован нами [6].

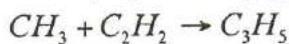
Кинетические расчеты процесса конверсии метана в ацетилен в квазивновесной плазме дугового разряда проводились в соответствии с формальной схемой, предложенной Касселем [7]:



Приведенная схема описывает последовательные "брутто" - реакции процесса пиролиза метана, в которых ацетилен является промежуточным продуктом.

Математическое моделирование процесса конверсии метана в ацетилен в условиях колебательно-поступательной неравновесности проводилось в соответствии с механизмом, определенным методом чувствительности на основании рассмотрения более 300 реакций [8]:





В этом механизме учтены химические реакции с участием колебательно-возбужденных молекул метана.

Результаты численного интегрирования системы уравнений газовой динамики и химической кинетики для рассматриваемых механизмов конверсии метана в ацетилен представлены на объединенных графиках (рис. 1, 2). На рис. 1 показаны зависимости степени превращения метана в ацетилен от удельного энерговклада в систему для трех давлений. На рис. 2 показаны энергозатраты на получение молекулы ацетилена в зависимости от энерговклада для различных степеней неравновесности газа.

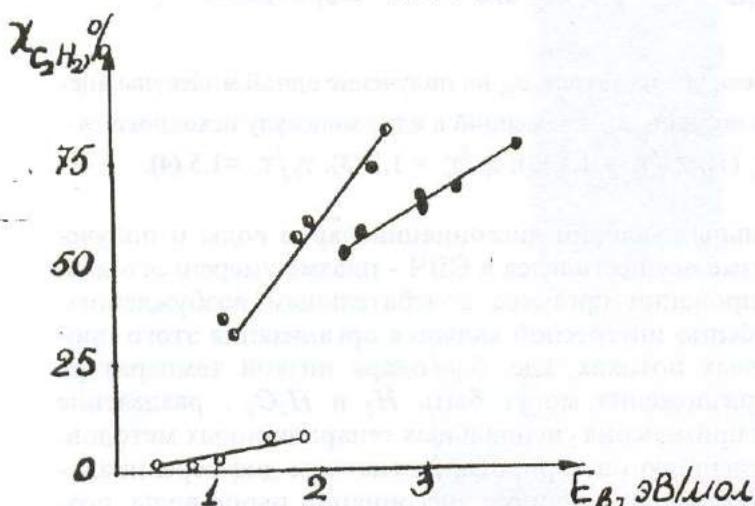


Рис. 1. Зависимости степени превращения метана в ацетилен χ от удельного энерговклада в метан E_B для трех давлений: $p = 0,01 \text{ атм}$ (1); $p = 0,1 \text{ атм}$ (2); $p = 1 \text{ атм}$ (3).

Математическое моделирование процесса показало, что при оптимизации процесса конверсии метана в равновесном дуговом разряде атмосферного давления может быть достигнута степень конверсии метана в ацетилен 76 % при энергозатратах 8,5 эВ на молекулу ацетилена. Оптимизация этого процесса в неравновесных условиях СВЧ - разряда умеренного давления приводит к снижению энергозатрат до 6 эВ на молекулу ацетилена при степени конверсии 80 %, что объясняется наличием колебательно-поступательной неравновесности в системе.

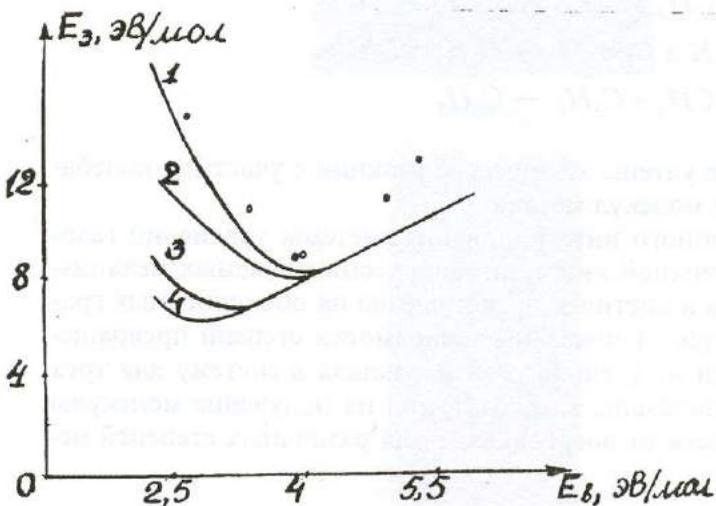


Рис. 2. Зависимости энергозатрат E_B на получение одной молекулы ацетилена от энергии E_B , вложенной в одну молекулу исходного газа: $T_V = T_o$ (1); $T_V/T_o = 1,1$ (2); $T_V/T_o = 1,3$ (3); $T_V/T_o = 1,5$ (4).

Поиск оптимальных условий диссоциации паров воды и получения водорода в плазме осуществлялся в СВЧ - плазме умеренного давления при стимулировании процесса колебательным возбуждением молекул воды. Особенно интересной является организация этого процесса в сверхзвуковых потоках, где, благодаря низкой температуре газа, продуктами разложения могут быть H_2 и H_2O_2 , разделение которых не требует применения специальных сепарационных методов.

Результаты численного интегрирования системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс диссоциации паров воды, позволяют проследить зависимость от времени концентраций различных продуктов разложения воды и основных температур системы (рис. 3). При выбранном нами неравновесном цепном механизме разложения паров воды энергетическая эффективность процесса составила 45 %, что в 2 раза превышает энергетическую эффективность термического разложения воды в квазивесенных условиях.

Результаты проведенных в работе расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными в различных типах газовых разрядов. Хорошее соответствие результатов расчета и экспериментов говорит о корректности выбранной математической модели [9, 10].

Таким образом, математическое моделирование плазмохимических процессов, осуществляемых в квазивесенных и неравновесных условиях, показало, что высокий К.П.Д. в плазмохимических системах

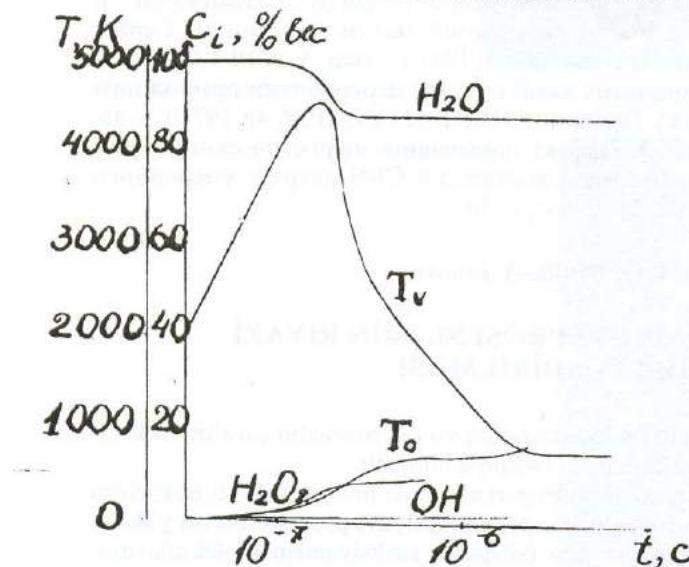


Рис. 3. Временное изменение концентраций различных продуктов разложения паров воды и основных температур системы.

может быть получен только в неравновесных системах.

Приведенные в работе численные методики и их реализации позволили создать комплекс программ для численного исследования кинетических моделей сложных процессов, протекающих в потоках низкотемпературной плазмы.

Литература

1. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975 г., с. 304.
2. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984 г., с. 160.
3. Меламед В.Г., Мухтарова Т.А., Полак Л.С., Хаит Ю.Л. - В кн.: Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. М.: Наука, 1965 г., с. 12-51.
4. Левицкий А.А., Сачерет С.О., Полак Л.С., Русанов В.Д., Фридман А.А. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика и технология. 1983 г., вып. 1/14, с. 51.
5. Левицкий А.А., Мачерет С.О., Фридман А.А. - В кн.: Химические реакции в неравновесной плазме. Под ред. Полака Л.С. М.: ИНХС АН СССР, 1983 г., с. 5-30.
6. Gear C. W. Communications of ACME, 1971, vol. 14, № 3.
7. Kassel L.S. J. Am. Chem. Soc. 54, 3949 (1932).

8. Лосев С.А., Нестер С.А., Фридман А.А. Потапкин Б.В. и др. Система безотказного определения коэффициентов скорости (БОКС) химических и плазмохимических процессов. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика и технология, 1991 г., вып. 1, с. 10-13.

9. Кобзев Ю.Н. и др. Плазмохимический процесс переработки природного газа в ацетилен, водород и сажу. Препринт ИМП АН СССР, № 48, 1974 г., с. 46.

10. Демкин С.А., Нестер С.А. Эффект повышения энергетической эффективности процесса конверсии метана в ацетилен в СВЧ разряде умеренного давления. Препринт ИАЭ-5253/13, 1990 г., с. 20.

T.Ә. Məlik-Aslanova

PLAZMAKİMYƏVİ PROSESLƏRİN RİYAZİ MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

Riyazi modelləşdirilmə üsulu ilə kvazitarazlıq və qeyritarazlıq şəraitində keçirilən plazmakimyəvi proseslərin kinetikası tədqiq edilmişdir.

Metanın asetilenə konversiyası və hidrogen alınması məqsədi ilə su buxarının dissosiasiyası misallarında göstərilmişdir ki, plazmakimyəvi proseslərdə on yüksək energetik effektivlik qeyri-tarazlıq şəraitdə (xüsusilə, reaksiyaların molekullarının rəqsi həyəcanlaşması ilə stimullaşması zamanı) alına bilər.

T.A. Melik-Aslanova

THE MATHEMATICAL MODELLING OF PLASMACHEMICAL PROCESSES

The kinetics of plasmachemical processes provided in quasi-equilibrium and non-equilibrium conditions is investigated by modelling mathematical method. It is shown that the most efficiency of plasmachemical processes is achieved in non-equilibrium conditions, in particular, when the reaction is stimulated by oscillative excitation of molecules for methane conversion into acetylene and hydrogen targeted water vapour dissociation as an example.

УДК 678.07:537.226.86

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПЬЕЗОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОАКУСТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

А.И. МАМЕДОВ

ОКБ "Регистр" с ОП ИФАН Азербайджана
370143, Баку, пр.Г.Джавида 33

О.А. РАГИМОВ, М.А. КУРБАНОВ,
М.Г. ШАХТАХТИНСКИЙ, С.Н. МУСАЕВА, Т.Ф. БУНЯТОВА
Институт Физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр.Г.Джавида 33
(Поступило 27.06.95)

Экспериментально установлено, что изменением условий поляризации, конфигурации и геометрических размеров пьезокомпозитных элементов можно варьировать в широких пределах амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) электроакустических преобразователей, созданных на их основе.

Создание пьезокомпозитных материалов на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и пьезокерамики семейства цирконата-титаната-свинца (ЦТС) позволило разработать новые электроакустические преобразователи с улучшенной амплитудно-частотной характеристикой (АЧХ). Определение применимости пьезокомпозита в качестве активного элемента преобразователей (приемника и излучателя) является важной задачей для создания новых аппаратов связи, имеющих меньшую потребляемую мощность. Отметим, что в последнее время в аппаратах связи в качестве излучателя используется пьезокерамика. Однако, применение пьезокерамики в качестве приемника и излучателя ограничено, из-за относительно высокой неравномерности амплитудно-частотной характеристики, хрупкости и относительной сложной технологии изготовления тонких пьезоэлементов [1,2]. Неравномерность АЧХ, в основном определяется добротностью пьезокерамик. Придавать пьезокерамике различную конфигурацию с целью расширения частотного диапазона и выравнивания АЧХ очень трудно и не-применимо для серийного изготовления на ее основе преобразователей. Указанные недостатки, как показали наши предварительные исследования, можно устранить, если использовать в качестве активного элемента пьезокомпозиты. Пьезокомпозиты, в свою очередь, имеют по сравнению с пьезокерамикой недостатки, связанные с низкой мощ-

ностью излучения и малой емкостью. Поэтому необходимо разработать пьезокомпозиты с мощностью излучения не менее (0,15÷5) Па/В. Если в режиме приема акустических волн пьезокомпозиты по сравнению с пьезокерамикой чувствительны, как минимум, на порядок, то в режиме излучения они уступают пьезокерамике. Поэтому следует варьировать физико-механические свойства пьезокомпозитов таким образом, чтобы в режиме излучения их эффективность была бы равна или близка эффективности пьезокерамики. Одним из показателей эффективности пьезоэлектрических материалов является их коэффициент электромеханической связи. Если образец имеет форму пластины, длина и ширина которой превышают толщину, а пьезополяризация и напряженность электрического поля направлены перпендикулярно электродам, то все величины, входящие в уравнение прямого и обратного пьезоэффектов, имеют только одну компоненту, и коэффициент электромеханической связи определяется выражением:

$$\beta^2 = \frac{d^2}{\epsilon^\sigma S^E} = \frac{h^2 \epsilon^\delta}{C^D} = \frac{g^2 \epsilon^\sigma}{S^E}, \quad (1)$$

где d - пьезомодуль, ϵ^δ и ϵ^σ - диэлектрические проницаемости при $\delta = 0$ и $\sigma = 0$, соответственно, S^E - податливость, h - пьезоэффициент, g - пьезочувствительность, C^D - коэффициент упругости при $D = 0$.

Квадрат коэффициента электромеханической связи β^2 определяется чувствительность пьезопреобразователя при излучении и приеме звуковых волн. Сопоставим значения параметров пьезокерамики и пьезокомпозита с целью определения возможности применения композитов - полимер-пьезокерамика для создания излучателей. В таблице 1 приведены параметры, входящие в формулу (1) и значения β^2 для различных пьезокерамик и композита ПВДФ+ПКР-ЗМ.

Из таблицы 1 видно, что значения β^2 для высокоэффективной пьезокерамики ЦТС-19, ЦТБС-3 и ЦТСНВ-1 и композита ПВДФ+ПКР-ЗМ мало отличаются. Так, например, отношение значений β^2 для ЦТСНВ и ПВДФ+ПКР-ЗМ равно 1,5. Небольшое увеличение d_{ij} и уменьшение S_{ik} вариацией объемного содержания пьезонаполнителя в композите и улучшением технологических режимов получения композитов, а также повышением напряжения возбуждения, позволит добиться в композитах показателей пьезокерамик в режиме излучения. Простота технологии получения, высокие физико-механические и пьезоэлектрические характеристики, а также возможность получения пьезоэлементов различной конфигурации делают пьезокомпозит эффективным пьезоматериалом для создания электроакустических преобразователей нового поколения, отличающихся высокими эксплу-

Таблица 1.

Основные электрофизические и механические параметры пьезоматериалов.

Пьезоэлектрические материалы	Пьезомодуль, $d_{ij} \cdot 10^{12}$ Кл/Н	Упругая податливость $S_{ik} \cdot 10^{12}$ м ² /Н	Относительная диэлектрическая проницаемость, ε_{zz}	Пьезочувствительность, g_{ij} , Вм/Н	β^2
1	2	3	4	5	6
ЦТС-19	250	14,9±10,4	1725±326	0,13	2,6
ЦТСНВ-1	400	16,8±14,7	2250±560	0,2	3,6
ЦТБС-3	300	12,2±10,7	2350±500	0,16	3,0
Пьезокомпозит ПВДФ+ПКР-3М	200	160	100±10	0,25	2,5

атационными характеристиками. Отметим, что исследование по созданию аппаратов связи, в частности телефонных преобразователей на основе пьезокомпозитов в настоящее время находится в начальной стадии. Необходимо разработать физические основы создания композитного материала для излучателей и приемников, рассчитать оптимальные конструкции отдельных преобразователей, определить конфигурацию и геометрические размеры пьезокомпозитного элемента, а также оптимальные режимы поляризации. Необходимо особо подчеркнуть, что АЧХ и мощность излечения пьезокомпозитных преобразователей существенно зависят от конфигурации пьезокомпозитного элемента (таблица 2). Результаты получены приложении к пьезоэлементу напряжения 10 В. Возможность широкой вариации конфигурации, чего нельзя достигнуть в случае пьезокерамики, обеспечивает и широкое регулирование модуля упругости, емкости пьезомодуля d_{ij} и, следовательно, g_{ij} . Все это вселяет надежду в возможность создания высокоеффективных пьезокомпозитных преобразователей.

На рис. 1 (а, б) показана зависимость чувствительности микрофона на низких частотах (100 Гц) и на частоте 1 кГц от напряжения поляризации и от температуры поляризации композитного пьезоэлемента. Видно, что с увеличением U_n , чувствительность растет с тенденцией к насыщению при $U_n \geq 6$ кВ. В зависимости от температуры чувствительность микрофона растет, достигая максимального значения при $T_n \approx 393$ К, и далее уменьшается. По этим зависимостям можно определить оптимальные условия поляризации композитных пьезоэлементов. Эксперименты показывают, что максимальную чувствительность имеют преобразователи при толщине пьезоэлемента ≈ 200 мкм. Следует отметить, что при изменении толщины пьезоэлемента, резонансные

Таблица 2.
Зависимость мощности излучения от частоты для преобразователей
различной конфигурации.

f , Гц	P , Па, плоский элемент	P , Па, куполообразный элемент $r_{kp} = 1$ мм
200	2	4,7
400	3	5,5
500	3,8	5,6
600	5,0	6,0
700	10,5	6,25
800	10,0	7,0
900	5,25	8,2
1000	26,0	9,0
1200	6,25	16,0
1300	4,0	24,5
1400	3,0	45
1500	2,82	68
1800	4,0	11,0
2000	1,8	7,5
2500	1,9	2,25
3000	0,1	2,25
4000	0,17	2,4

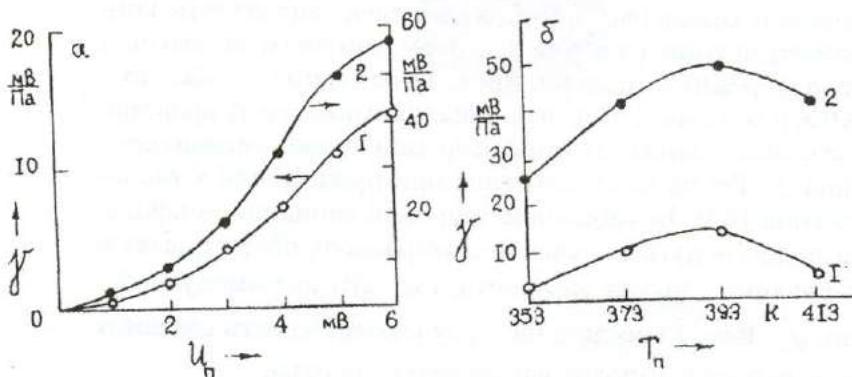


Рис. 1. Зависимости чувствительности γ пьезокомпозитного преобразователя от напряжения U_n поляризации (а) и от температуры T_n поляризации (б) пьезоэлемента, 1 - при 100 Гц; 2 - при 1 кГц.
Композит ПВДФ+ПКР-3М; $\Phi = 50\%$ объемное.

частоты преобразователя смещаются, при прочих равных условиях. Отметим, что амплитудно-частотная характеристика пьезокомпозитных преобразователей имеет несколько максимумов, причем, примес-

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПЬЕЗОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ...

няя демпфирующий элемент, можно выровнять АЧХ и несколько расширить частотный диапазон (рис. 2).

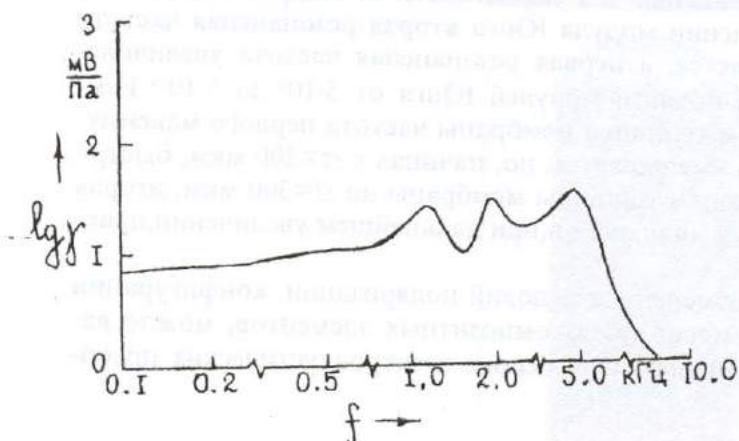


Рис. 2. АЧХ пьезокомпозитного преобразователя (приемника). Композит ПВДФ+ПКР-3М.

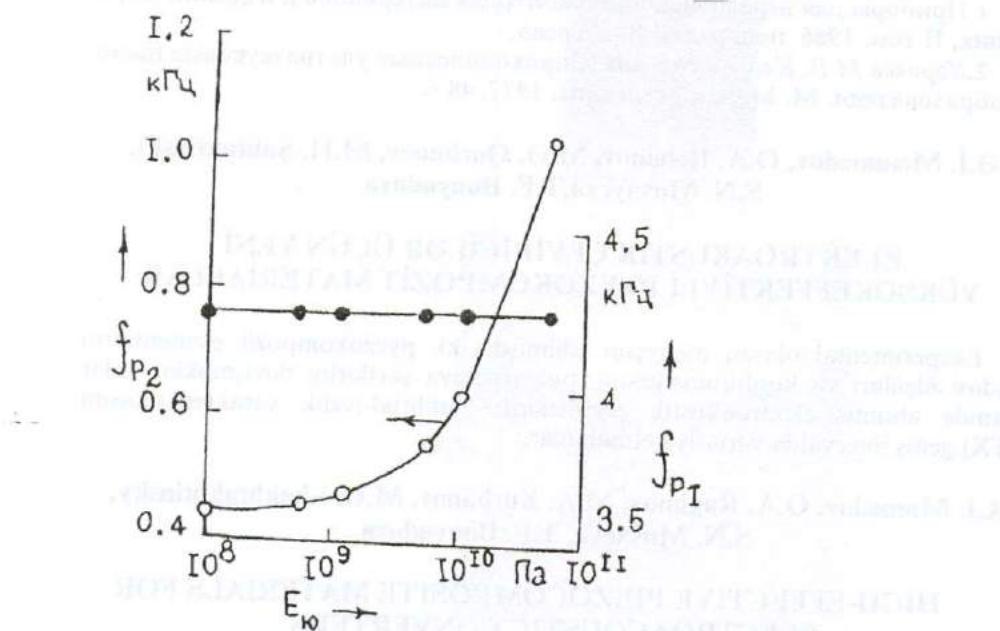


Рис. 3. Зависимость резонансных частот преобразователя-приемника от модуля Юнга мембраны. Композит - ПВДФ+ПКР-3М; $\Phi=50\%$ объемное.

Резонансные частоты во многом определяются толщиной и модулем Юнга мембранныго элемента. При изменении модуля Юнга мем-

бранны изменяется только ее эквивалентная гибкость, а при изменении толщины изменяются и эквивалентная гибкость, и эквивалентная масса. В соответствии с этим, зависимости резонансных частот от толщины мембранны более сложны, чем зависимости от модуля Юнга. Так, например, при увеличении модуля Юнга вторая резонансная частота микрофона не изменяется, а первая резонансная частота увеличивается, причем резко, в области модулей Юнга от $5 \cdot 10^9$ до $5 \cdot 10^{10}$ Н/м² (рис. 3). С увеличением толщины мембранны частота первого максимума сначала несколько уменьшается, но, начиная с $d=200$ мкм, быстро возрастает. С увеличением толщины мембранны до $d=300$ мкм, вторая резонансная частота уменьшается и, при дальнейшем увеличении, практически не изменяется.

Таким образом, изменением условий поляризации, конфигурации и геометрических размеров пьезокомпозитных элементов, можно разработать АЧХ созданных на их основе электроакустических преобразователей.

Литература

1. Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий. Справочник, II том, 1986, под. ред. В.В. Клюева.
2. Королев М.В., Капрельсон А.Е. Широкополосные ультразвуковые пьезо-преобразователи. М. Машиностроение, 1977, 48 с.

**Ә.İ. Məmmədov, O.A. Rəhimov, M.Ə. Qurbanov, M.H. Şahtaxtinski,
S.N. Musayeva, T.F. Bunyadova**

ELEKTROAKUSTİK ÇEVİRİCİLƏR ÜÇÜN YENİ YÜKSƏKEFFEKTİVLİ PYEZOKOMPOZİT MATERIALLAR

Eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, pyczokompozit elementlərin həndəsi ölçüləri və konfiqurasiyasını, poliarizasiya şərtlərini döyişməklə, onlar əsasında alınmış elektroakustik çeviricilərin amplitud-tezlik xarakteristikasını (ATX) geniş intervalda variasiya etmək olar.

**A.I. Mamedov, O.A. Ragimov, M.A. Kurbanov, M.G. Shakhtakhtinsky,
S.N. Musaeva, T.F. Bunyadova**

HIGH-EFFECTIVE PIEZOCOMPOSITE MATERIALS FOR ELECTROACOUSTIC CONVERTERS

It is established experimentally, that gain-frequency characteristics of electroacoustic converters created on the basis of piezocomposite elements is varied by changing of polarization conditions, configuration and geometrical dimensions of ones.

УДК 621.592

**АКЦЕПТОРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСИ КАДМИЯ
В $Ge_{1-x}Si_x$**

Г.Х. АЖДАРОВ, М.А. АКПЕРОВ, К.Н. МАМЕДОВ

*Институт Физики АН Азербайджана,
Баку-143, пр. Г.Джавида 33*

Р.З. КЯЗИМЗАДЕ

*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
Баку-10, пр. Азадлыг, 20
(Поступило 28.11.95)*

Проведены холловские измерения кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$), легированных кадмием. Показано, что замещающие атомы кадмия - Cd_S в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ и Si являются двукратными акцепторами, как и в германии. Энергии связи акцепторных уровней Cd_S изменяются с составом кристалла x как: $\Delta E_1(x) = E_V + (0,05 + 0,52x)$ эВ и $\Delta E_2(x) = E_V + (0,16 + 0,75x)$ эВ.

Обсуждены вопросы, связанные с расщеплением примесных уровней Cd_S в кристаллах, обусловленным хаотическим распределением Ge и Si в решетке.

В германии, легированном кадмием обнаружены два акцепторных уровня - $E_V + 0,05$ эВ и $E_V + 0,16$ эВ [1]. Установлено, что эти уровни относятся к замещающим атомам примеси - Cd_S , о чем свидетельствует равенство концентраций обоих уровней. Двукратное акцепторное поведение Cd_S в Ge согласуется с моделью тетраэдрических связей в решетке кристалла. Согласно [2, 3] примесь кадмия в кремнии создает два акцепторных уровня - $E_V + 0,55$ эВ и $E_C - 0,45$ эВ. Авторы предполагают, что эти уровни относятся к однократно и двукратно ионизованным атомам Cd_S . В работе [4] сообщается о большом наборе уровней как акцепторного, так и донорного характера, возникающих в запрещенной зоне Si , легированного кадмием. Предполагается, что ряд уровней относится к образований ассоциаций атомов кадмия и комплексов с другими примесями и дефектами. Такая тенденция в сочетании с малой растворимостью электроактивных атомов Cd в Si ($\sim 5 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ [2]) значительно затрудняет выделение уровней, относящихся к одному и тому же центру и их идентификации.

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленных на определение энергии связи ΔE акцепторных состояний

Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ с целью установления закономерностей изменения ΔE с составом кристалла, а также корректности идентификации соответствующих уровней в Si .

Однородные кристаллы твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием кремния до 30 ат.% получались методом выращивания из большого объема [5]. Легирование кристаллов кадмием производилось в процессе выращивания путем закладки в ампулы соответствующего количества этой примеси с учетом коэффициента сегрегации. Для управления степенью компенсации акцепторных уровней кадмия кристаллы одновременно легировались мелкой донорной примесью (Sb). Концентрация электрически активных атомов кадмия в кристаллах составляла $\sim 10^{14}$ см⁻³. Энергия связи акцепторных уровней кадмия определялась из экспериментальных данных температурной зависимости коэффициента Холла. Концентрация свободных дырок рассчитывалась из данных коэффициента Холла и Холл-фактора дырок [6]. Анализ температурных зависимостей концентрации свободных дырок в кристаллах, в которых проявляется определенный уровень кадмия, производился на основании уравнений электронейтральности [7].

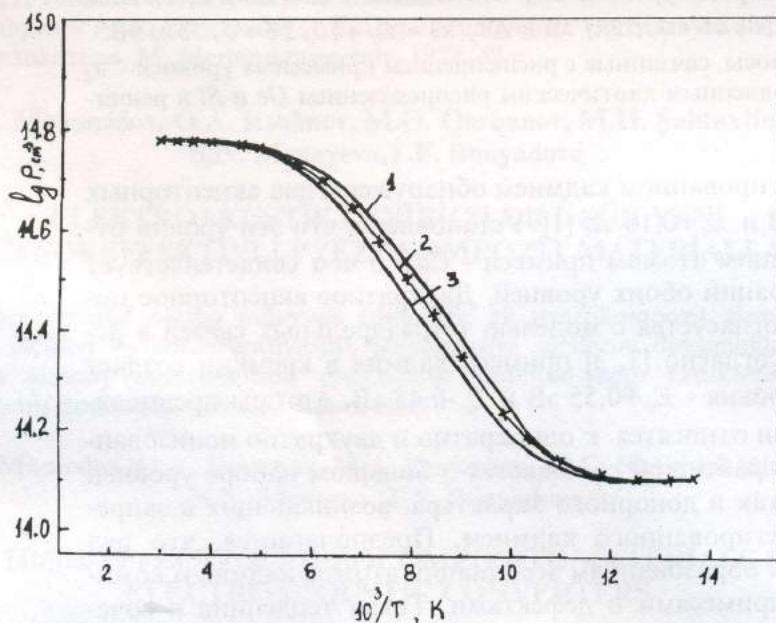


Рис. 1. Зависимости $lg P$ от $10^3/T$ для образца $Ge_{1-x}Si_x$ с 7,95 ат.% Si и $N_{\bar{a}} = 1,3 \cdot 10^{14}$; $N_{Cd} = 4,7 \cdot 10^{14}$. Крестики - эксперимент; 1-3 - расчет, соответствующий значениям ΔE_1 , равным 0,086; 0,091 и 0,095 эВ.

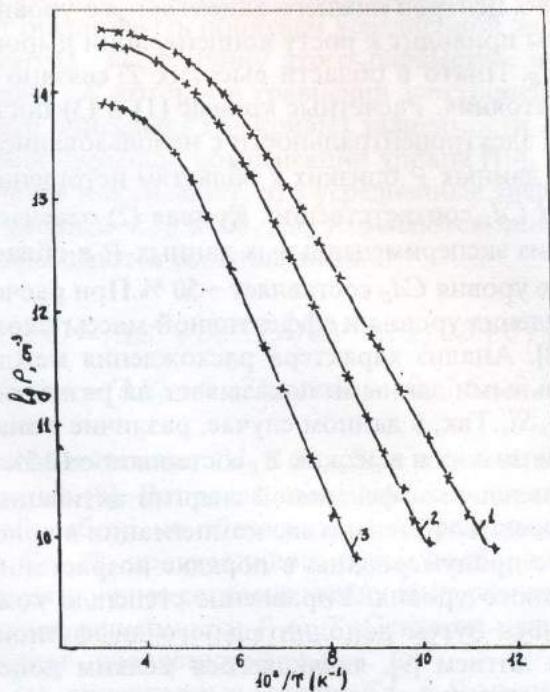


Рис. 2. Зависимости $\lg P$ от $10^3/T$ для образца $Ge_{1-x}Si_x$ с 21,5 ат.% Si с частично компенсированным первым акцепторным уровнем кадмия. Кривые пронумерованы в порядке возрастания степени компенсации уровня примеси.

Результаты исследований широкого ряда образцов $Ge_{1-x}Si_x$ различного состава, легированных кадмием показывают следующие особенности: Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ является двукратным акцептором, температурные зависимости концентрации дырок, обусловленные ионизацией первого или второго акцепторных уровней Cd_S в кристаллах, не описываются в рамках локального примесного состояния с определенной энергией ионизации; увеличение степени компенсации уровней Cd_S приводит к росту ΔE . Последние особенности косвенно свидетельствуют о размытии (расщеплении) уровней Cd_S в пределах определенного энергетического интервала в запрещенной зоне $Ge_{1-x}Si_x$. Рис. 1 и 2, на примере двух кристаллов, в которых проявляется первое акцепторное состояние Cd_S , демонстрируют эти особенности. На рис.1 представлены данные P от T для случая с нулевым уровнем компенсации уровня Cd_S в кристалле с 7,95 ат. % Si. Здесь в области низких температур проводимость обусловлена, в основном, неконтролируемыми

мелкими акцепторными уровнями, имеющимися в кристаллах, выращенных без специального легирования [8]. Эти уровни, полностью ионизированные в рассматриваемой области температур, играют в данном случае роль шунтирующих центров нижнего акцепторного уровня Cd_S . Повышение температуры приводит к росту концентрации дырок, связанному с ионизацией Cd_S . Плато в области высоких T связано с полной ионизацией этого состояния. Расчетные кривые (1) и (3) построены с помощью уравнения электронейтральности с использованием значений ΔE_1 , полученных из данных P , близких к областям истощения и насыщения нижнего уровня Cd_S , соответственно. Кривая (2) отвечает величине ΔE_1 , рассчитанной из экспериментальных данных P в области температур, где заполнение уровня Cd_S составляет $\sim 50\%$. При расчетах значения фактора вырождения уровня и эффективной массы плотности состояний взяты из [8]. Анализ характера расхождения между расчетными и экспериментальными данными показывает на размытие уровня Cd_S в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$. Так, в данном случае, различие в значениях ΔE_1 , вычисленных при низких и высоких T , составляет $\sim 10\%$.

Рис. 2 демонстрирует изменение эффективной энергии активации нижнего уровня Cd_S в зависимости от степени его компенсации в кристалле с 21,5 ат. % Si. Кривые пронумерованы в порядке возрастания степени компенсации примесного уровня. Управление степенью компенсации уровня производилось путем дополнительного диффузионного легирования кристалла литием [9], являющегося мелким донором. Как видно из рис. 2, с увеличением степени компенсации уровня наклон кривых в области низких T растет, что свидетельствует о росте эффективной энергии активации примесного уровня. Отметим, что в случае Ge, независимо от степени компенсации уровня Cd_S , ход кривых зависимости P от T удовлетворительно описывается в рамках локального примесного уровня с $\Delta E_1 = 0,05$ эВ.

Расщепление глубоких уровней в $Ge_{1-x}Si_x$ имеет место и в случае примесей Cu и Zn [10,11]. Аналогичное явление наблюдалось и в твердых растворах A^3B^5 [12] и имеет общий характер. Причиной размытия глубоких примесных уровней в твердых растворах является хаотический характер распределения компонентов в решетке кристалла [12]. Такой характер распределения приводит к тому, что одна и та же примесь, расположенная в различных частях кристалла, находится в окружении различных композиций ближайших атомов. Волновые функции глубоких центров локализованы в непосредственной близости от этих центров и охватывают относительно небольшие объемы кристалла. Поскольку энергия связи глубоких уровней в основном зависит от состава ближайшего окружения примеси, в котором волновая функция электрона (дырки) примеси отлична от нуля, то вместо уровней с одинаковой ΔE , отвечающих энергии активации центра в простом полу-

проводнике, в кристаллах твердых растворов будет иметь место размытие этих уровней в зону.

Учитывая это обстоятельство, здесь, также как и в случае Cu и Zn [10,11], следует оперировать понятием усредненной энергии активации примесного центра. За величину этого параметра, очевидно, можно принять значение ΔE , которое в уравнении электронейтральности наилучшим образом описывает ход кривых зависимости P от T для кристаллов с нулевой степенью компенсации уровня [10]. Результаты проведенных расчетов показывают, что усредненные энергии связи обоих акцепторных уровней Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ изменяются линейно с составом кристалла и описываются соотношениями:

$$\begin{aligned}\Delta E_1(x) &\approx (\Delta E_1^0 + 0,52x) \text{ eV} = (0,05 + 0,52x) \text{ eV} \\ \Delta E_2(x) &\approx (\Delta E_2^0 + 0,75x) \text{ eV} = (0,16 + 0,75x) \text{ eV}\end{aligned}\quad (1)$$

Акцепторные состояния Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием Si до 15 ат.% изучались и ранее [8]. Вопросы, связанные с уширением примесных уровней в этой работе не обсуждались. Определение энергии связи уровней Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ производилось путем подбора параметров примеси, дающего наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными кривыми зависимости P от T . Согласие между данными [8] и настоящей работы - удовлетворительное.

Согласно (1), акцепторные уровни Cd_S в Si имеют энергии связи: $\Delta E_1 = E_v + 0,57$ эВ и $\Delta E_2 = E_v + 0,91$ эВ $\approx E_c - 0,2$ эВ. При перерасчете ΔE_2 к зоне проводимости принято, что ширина запрещенной зоны Si составляет 1,105 эВ [13]. Как видно, в случае первого акцепторного состояния величина ΔE_1 достаточно хорошо согласуется с энергией связи Cd в Si , определенной в [2,3]. Это подтверждает правильность предположения о связи уровня $E_v + 0,55$ эВ с замещающими атомами кадмия. Для второго акцепторного состояния Cd_S различие в значениях ΔE_2 в Si по (1) и данными [3] составляет $\sim 0,25$ эВ. Такое существенное различие говорит об иной природе уровня $E_c - 0,45$ эВ в Si .

В заключении отметим, что полученные соотношения позволяют определить такой важный параметр как радиус волновой функции дырок акцепторных состояний Cd_S в кристаллах, если известна полуширина энергетического интервала, в пределах которого размывается примесный уровень [12]. Последнее требует проведения специальных измерений и может явиться предметом дальнейших исследований.

Резюмируя полученные данные, можно сделать следующие выводы. Замещающие атомы кадмия в твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$ и Si являются двукратными акцепторами, как и в Ge . Усредненные энергии активации первого и второго акцепторных состояний Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ рас-

тут линейно с концентрацией Si в кристалле. Расщепление акцепторных уровней Cd_S в $Ge_{1-x}Si_x$ обусловлено хаотическим распределением Ge и Si в решетке кристалла.

Литература

1. Милнес Л. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках.-М., 1977, 562 с.
2. Гуламова М.А., Керимова И.З., Книгин П.И.- ФТГ, 1971, т.5, с.778-780.
- 3 Гринберг И.С., Книгин П.И., Королев Ю.С.-ФТП, 1972, т. 6, В.2, с.410-412.
4. Таиров М.И. - Автoreферат канд. дис., Ленинград, 1978.
5. Романенко В.И. Управление составом полупроводниковых кристаллов. М., Металлургия, 1976, 368 с.
6. Агаев Н.А., Мир-Багиров В.В., Аждаров Г.Х.-Материалы VII координационного совещания по исследованию и применению твердых растворов германий-кремний. Баку, 1988.
7. Блекмор Д. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964, 392 с.
8. Аждаров Г.Х. - Автoreферат докт. дис., Баку, 1980.
9. Тагиров В.И. - Автoreферат докт. дис. Баку, 1972.
10. Аждаров Г.Х., Кязимзаде Р.З., Мир-Багиров В.В.-ФТП, 1992, т.26, В.3, с. 553-556.
11. Аждаров Г.Х., Гусейнова Э.С., Кязимзаде Р.З., Мамедов К.Н. Энергия активации первого акцепторного состояния примеси цинка в твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$. Препринт № 437, Институт физики, Баку, 1992, 9 с.
12. Samuelson L. - Proc. of the XIII Int. Conf. on Defects in Semicond. California, 1984.
13. Srinivasan K., Sher, Chen A.-Phys. Rev.(B), 1986, v.33, № 2, p. 1026-1035.

H.X. Əgdərov, R.Z. Kazimzadə, M.Ə. Əkbərov, Q.N. Məmmədov

$Ge_{1-x}Si_x$ -DƏ KADMİUM AŞQARININ AKSEPTOR SƏVİYYƏLƏRİ

Kadmium ilə aşqarlanmış $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$) kristallarının Holl ölçmələri aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, kadmiumun əvəzedici atomları- Cd_S Ge-dakı kimi $Ge_{1-x}Si_x$ və Si kristallarında da ikiqat akseptordurlar. Cd_S akseptor səviyyələrinin rabiə enerjiləri kristalın tərkibindən (x -dən) asılı olaraq belə dəyişir: $\Delta E_1(x) = E_V + (0,05 + 0,52x)$ eV və $\Delta E_2(x) = E_V + (0,16 + 0,75x)$ eV.

Ge və Si -un qəfəsde xaotik paylanmasıına görə aşqar səviyyələrinin kristallar-da parçalanması ilə əlaqədar məsələlər təhlil edilmişdir.

G.Kh. Azhdarov, R.Z. Kyazimzade, M.A. Akperov, K.N. Mamedov

ACCEPTOR STATES OF CD-IMPURITY IN $Ge_{1-x}Si_x$

Hall measurements have been made on Cd -doped $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$). It is shown that substitutional Cd_S atoms are double acceptors in $Ge_{1-x}Si_x$ and Si , as in Ge . The binding energies of Cd_S acceptor levels are found to vary with x , as

$$\Delta E_1(x) = E_V + (0,05 + 0,52x) \text{ eV} \quad \text{and} \quad \Delta E_2(x) = E_V + (0,16 + 0,75x) \text{ eV}.$$

Random-alloy splitting of Cd_s impurity levels in the crystals is discussed.

**ВЛИЯНИЕ ГАММА-КВАНТОВ
НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОДИОДОВ
НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ГАЛЛИЯ**

С.А. ОРУДЖЕВА, Ф.К. ИСАЕВ

*Азербайджанский Медицинский Университет им. Н.Нариманова
370022, г. Баку, ул. Бакиханова, 23.*

К.А. АСКЕРОВ, Д.И. КАРАЕВ

*НИИ Фотоэлектроники АН Азербайджанской республики
370141, г.Баку, ул.Ф.Агаева, 555 кв-л.
(Поступило 25.10.95)*

Статья посвящается изучению влияния гамма-квантов на основные фотоэлектрические параметры фотодиодов теллурида галлия. Установлено, что различные флюенсы гамма-квантов приводят к изменению фотоэлектрических параметров, обусловленному изменением времени жизни носителей заряда при облучении.

Разработка новых видов фотоприемников, стойких к воздействию ионизирующих облучений различного вида и предназначенных для ближней ИК-области спектра, является одной из важных задач, стоящих перед современной наукой.

Данная статья посвящена влиянию гамма-квантов с энергией $E=1,24$ МэВ на основные фотоэлектрические свойства фотодиодов на основе теллурида галлия, работающих в спектральном диапазоне $0,4\div1,0$ мкм с максимумом $\lambda_{max} = 0,85$ мкм.

Для изготовления фотодиодов на основе теллурида галлия использовались монокристаллические образцы со следующими исходными параметрами : концентрация основных носителей заряда $P = 10^{15}\div10^{16}$ см⁻³; подвижность носителей заряда $\mu = 40\div600$ см²/В·с; удельное сопротивление $\rho = 10^1\div10^3$ Ом·см при комнатной температуре.

Исследуемые фотодиоды изготавливались с помощью выплавления на свежесколотую поверхность тонких слоев теллурида галлия толщиной 100-500 мкм в водородной печи с температурой нагрева $450\div550$ °С и выдержкой 15÷20 минут при заданной температуре [1].

До и после облучения интегральными флюенсами гамма-квантов $10^5, 10^6, 10^7, 10^8$ Р измерялись спектральное распределение чувствитель-

ности, напряжение сигнала и напряжение шума, а также контролировались изменения кривых релаксации фототока. Спектральные характеристики фотодиодов измерялись сразу после облучения по стандартной методике с помощью монохроматора МДР-4 при смещениях напряжения на фотодиоде, равного ± 3 В.

На рис.1 представлено спектральное распределение фоточувствительности фотодиодов на основе теллурида галлия до и после облучения гамма-квантами. Как видно из рисунка, после флюенса гамма-квантов 10^6 и 10^7 Р фоточувствительность в коротковолновой области несколько увеличивается, а в длинноволновой области спектра практически изменение не наблюдается. При этом не обнаружено смещение основного максимума спектральных характеристик. Следующий флюенс 10^8 Р гамма-квантов приводит к уменьшению фоточувствительности по всей плате спектра.

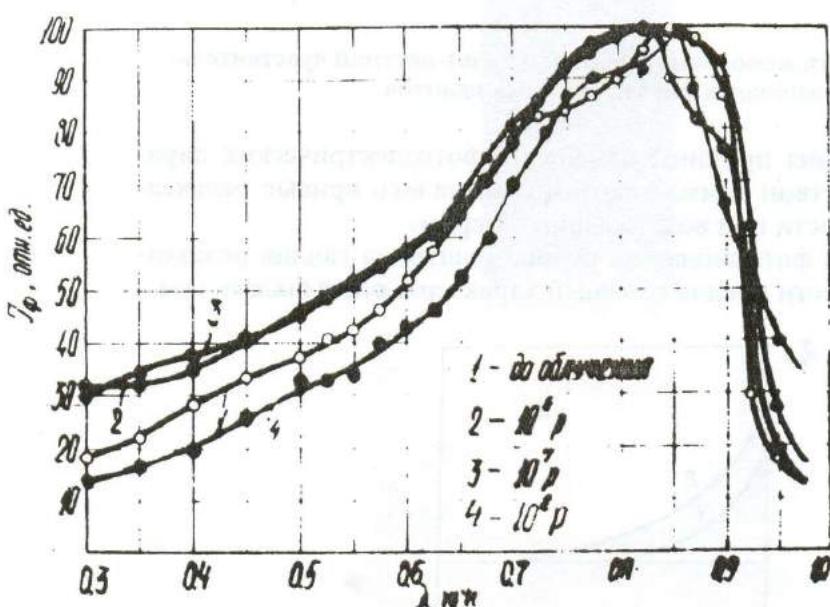


Рис. 1. Спектральное распределение фоточувствительности фотодиодов на основе теллурида галлия до и после облучения гамма-квантами различными интегральными флюенсами.

Рассчитанное значение фотоответа исследуемых фотодиодов в максимуме спектральной характеристики составляет примерно $0,3 \div 0,6$ А/Вт, а величина вольт-ваттной чувствительности равна $(1,5 \div 2,5) \cdot 10^4$ В/Вт.

Зависимости этих параметров от флюенса гамма-квантов при комнатной температуре представлены на рис.2. Результаты облучений

показывают, что максимальное изменение монохроматической и вольт-ваттной фоточувствительностей наблюдается после флюенса гамма-квантов 10^6 Р. Потом до флюенса 10^8 Р практически не изменяется монохроматическая чувствительность, а вольт-ваттная чувствительность несколько уменьшается.

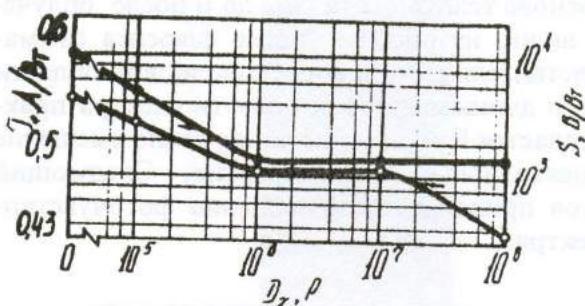


Рис. 2. Зависимости монохроматической и вольт-ваттной чувствительности от различных флюенсов гамма-квантов.

С целью изучения причины изменения фотоэлектрических параметров при воздействии гамма-квантами снимались кривые релаксации фотопроводимости при возбуждении лазером.

До облучения в фотодиодах на основе теллурида галлия релаксация фотопроводимости носила сложный характер и описывалась сум-

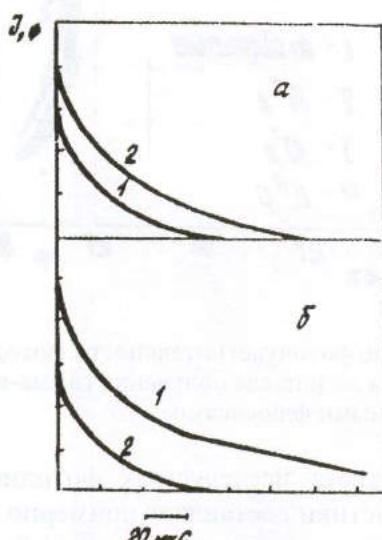


Рис. 3. Релаксация фототока на фотодиодах на основе теллурида галлия до (1) и после (2) облучения гамма-квантами флюенсами 10^6 Р (а) и 10^8 Р (б).

мой двух экспонентов: "коротким" со временем спада около 5 мкс и "длинным" с характеристическим временем около 120 мкс. После облучения гамма-квантами флюенсом 10^6 Р характер релаксации не изменился, но времена "короткого" и, особенно, "длинного" спада увеличивались (рис. 3а). С ростом флюенса гамма-квантов до 10^8 Р наблюдается уменьшение "длинного" времени спада до 40 мкс и "короткого" - до 3,2 мкс (рис.3б). Из данного результата следует, что не наблюдается корреляция между изменением времени жизни (точнее, время жизни носителей заряда в теллуриде галлия- есть время релаксации фотопроводимости) и изменением фоточувствительности облученных фотодиодов. Изменение времени жизни - это один из основных факторов, ответственных за изменение фоточувствительности облученных фотодиодов. Отсюда следует точное согласие расчета с экспериментом. Кроме того, необходимо отметить, что введение радиационных дефектов в кристалле фотодиода (в частности, введение вакансий галлия) может приводить к росту числа центров рекомбинации для электронов, а следовательно, и к росту времени жизни дырок [2]. Рост времени жизни с учетом больших коэффициентов поглощения в коротковолновой области спектра теллурида галлия может привести к существенному изменению фототока в указанной области спектра, что и наблюдается в эксперименте. Уменьшение фоточувствительности может быть обусловлено резким падением времени релаксации фототока (рис. 3б), вызванного образованием большого количества радиационных дефектов.

Литература

1. Аскеров К.А., Исаев Ф.К., Амиров Д.Г. Дефектообразование и диффузионные процессы в некоторых слоистых полупроводниках, Баку, Азернешр, 1991, 126 с.
2. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., Изд.Иностр.литер., 1962.

C.Ə. Orucova, F.K. İsayev, K.Ə. Əsgərov, Q.İ. Qarayev

QALLİUM-TELLUR MONOKRİSTALLARI ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ FOTODİODLARIN FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ QAMMA-KVANTLARIN TƏ'SİRİ

Məqalə qallium-tellur fotodiodlarının əsas fotoelektrik parametrlərinə qamma-kvantların tə'sirinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qamma-kvantların müxtəlif flüyensləri göstərilən diodların fotoelektrik parametrlərinin kəskin dəyişdirir. Bu da öz növbəsində nümunənin qamma-kvantlarla şüalanırmaları zamanı əsas yük daşıyıcıların yaşama müddətinin dəyişməsi ilə əlaqədarır.

S.A. Orudzheva, F.K. Isaev, K.A. Askerov, D.I. Karaev

INFLUENCE OF GAMMA-QUANTUMS ON PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF PHOTODIODES OF GALLIUM TELLURIDE

The present paper deals with the study of gamma-quanta influence on the main photoelectric parameters of photodiodes of gallium telluride. It is established that various fluents of gamma-quanta leads to the change of photoelectric parameters due to the change of lifetime of charge carriers at radiation.

Научно-исследовательский институт радиотехники и электроники Узбекской Академии Наук в Ташкенте в сотрудничестве с кафедрой физики Узбекской Академии Наук и кафедрой физики Узбекской Академии Наук в Ташкенте изучал влияние гамма-квантов на основные фотоэлектрические параметры фотодиодов из галлиевого теллурида. Установлено, что различные потоки гамма-квантов приводят к изменению основных фотоэлектрических параметров фотодиодов из галлиевого теллурида вследствие изменения времени жизни зарядовых носителей при облучении.

Abstract

The present paper deals with the study of gamma-quanta influence on the main photoelectric parameters of photodiodes of gallium telluride. It is established that various fluents of gamma-quanta leads to the change of photoelectric parameters due to the change of lifetime of charge carriers at radiation.

Фотодиоды из галлиевого теллурида

Фотодиоды из галлиевого теллурида изготавливаются в Центре по производству полупроводниковых приборов Узбекской Академии Наук в Ташкенте. Их характеристики определяются в лаборатории изучения радиационных явлений в Узбекской Академии Наук в Ташкенте.

Научно-исследовательский институт радиотехники и электроники Узбекской Академии Наук в Ташкенте в сотрудничестве с кафедрой физики Узбекской Академии Наук и кафедрой физики Узбекской Академии Наук в Ташкенте изучал влияние гамма-квантов на основные фотоэлектрические параметры фотодиодов из галлиевого теллурида. Установлено, что различные потоки гамма-квантов приводят к изменению основных фотоэлектрических параметров фотодиодов из галлиевого теллурида вследствие изменения времени жизни зарядовых носителей при облучении.

УДК 535.361

SURFACE PHONON-POLARITONS IN *GeSe*

F.M. GASHIMZADE, D.A. GUSEINOVA, N.B. MUSTAFAEV

Institute of Physics of the Azerbaijan Academy of Sciences,

H. Gavid str. 33, 370143, Baku

(Received 07.07.95)

A theoretical study of the surface phonon-polaritons spectra in *GeSe* has been made for the most conventional geometry of experiment when the normal \mathbf{n} to the surface is perpendicular to the cleavage plane, and the wavevector \mathbf{k} is oriented along either \hat{a} or \hat{b} axes which both lie in the cleavage plane. It has been concluded that in the case of $\mathbf{k} \parallel \hat{b}$, there are two branches of the surface phonon-polariton dispersion curve, and each branch has either virtual or real excitation character in dependence on different frequency regions. In the case when $\mathbf{k} \parallel \hat{a}$ there are two real excitation branches, one virtual excitation branch, and one mixed branch which has either virtual or real excitation character in dependence on frequency.

1. Introduction

Germanium selenide, like the IV-VI semiconductors *GeS*, *SnS* and *SnSe*, belongs to the group of layered crystals. Vibrational spectra of these crystals were studied in a number of publications [1-4]. In particular, it has been established that infrared spectra have one active phonon mode for polarization $E \parallel \hat{b}$ and three phonon modes for each of polarizations $E \parallel \hat{a}$ and $E \parallel \hat{c}$ which is in agreement with the selection rules and symmetry of these crystals (here both the axes \hat{a} and \hat{b} lie in the cleavage plane perpendicular to axis \hat{c}). Unfortunately, there are no experimental investigations on the surface phonons in the IV-VI layered semiconductors. Such investigations would be interested because the non-trivial peculiarities can be expected as a result of large anisotropy and the richness of phonon spectra in these crystals.

In the present paper the calculation of the surface phonon-polariton spectra for *GeSe* has been made in order to stimulate the experimental investigations. The calculation has been done on the basis of theory developed in the references [5-8]. The study has been made for the most conventional geometry of experiment when the normal \mathbf{n} to the surface is perpendicular to the cleavage plane, and the wavevector \mathbf{k} is oriented along either \hat{a} or \hat{b} axes. It has been concluded that in the case of $\mathbf{k} \parallel \hat{b}$, there are two branches of the surface phonon-polariton dispersion curve, and each

branch has either virtual or real excitation character in dependence on different frequency regions. In the case when $k \parallel \hat{a}$ there are two real excitations branches, one virtual excitation branch, and one mixed branch which has either virtual or real excitation character.

2. Basic Formulae.

We study the surface phonon-polaritons in the half infinite *GeSe* crystal placed in vacuum. Let the wavevector \mathbf{k} and the surface normal \mathbf{n} be oriented along the principal axes of the dielectric tensor $\boldsymbol{\varepsilon}$. For simplicity, we ignore the dielectric loss. As it is known, the basic features of the surface polaritons are revealed even if damping is not taken into consideration. In this case the dielectric tensor has diagonal form and its components are real functions of frequency only. The dispersion relation for the surface waves propagating along the crystal-vacuum interface and exponentially attenuating in the direction perpendicular to the interface, is given by [5-8]

$$k^2(\omega) = (\omega/c)^2 \varepsilon_n(\omega) \frac{\varepsilon_k(\omega) - 1}{\varepsilon_n(\omega)\varepsilon_k(\omega) - 1} \quad (1)$$

Here ω is the frequency of surface phonon-polariton, c is light velocity, ε_n and ε_k are the components of dielectric tensor for electric vector \mathbf{E} polarized along \mathbf{n} and \mathbf{k} , respectively.

We shall consider only non-radiative modes, i.e. the case when $\omega < kc$. A necessary condition of the existence of surface polaritons is $\varepsilon_k < 0$. Under this condition the dispersion equation (1) yields two types of surface polaritons. The first type occurs when $\varepsilon_n < 0$. This type is known as 'real excitation' or 'type I' surface polariton. The second type occurs when ε_n is positive and reduced wave number $\alpha = kc/\omega$ is less than $\sqrt{\varepsilon_n}$. This type is known as 'virtual excitation', or 'type II' surface polariton. At the point $\alpha = \sqrt{\varepsilon_n}$ (so-called 'endpoint') the dispersion curve of the virtual excitation surface polariton coincides with that of the bulk polariton. As it follows from equation (1), at this point the component ε_k equals to zero.

According to ref. 9, the component of the dielectric tensor may be expressed in the terms of the transverse optical phonon frequency ω_{TO} and the longitudinal optical phonon frequency ω_{LO}

$$\varepsilon_E(\omega) = \varepsilon_\infty^E \prod_i f_i^E(\omega) \quad (2)$$

where ε_∞ is high frequency dielectric constant, \prod is the product sign, i is the number of phonon modes, and

$$f_i^E(\omega) = \frac{(\omega_{LO}^E)_i^2 - \omega^2}{(\omega_{TO}^E)_i^2 - \omega^2} \quad (3)$$

It follows from (2) and (3) that the component ε_E has poles at $\omega = (\omega_{TO}^E)_i$ and zeroes at $\omega = (\omega_{LO}^E)_i$. In the frequency range $(\omega_{TO}^E)_i < \omega < (\omega_{LO}^E)_i$ the component ε_E is negative.

3. Results and Discussion.

The *GeSe* crystals cleave very easily in the plane perpendicular to the \hat{c} axis, thus suggesting a weak inter-layer bonding. On the basis of the dispersion relation (1), and formulae (2) and (3), we have theoretically studied the surface phonon-polaritons on *GeSe* for the most conventional geometry of experiment when the normal to the surface is perpendicular to the cleavage plane (i.e. $n \parallel \hat{c}$), and the wave vector k is oriented along either \hat{a} or \hat{b} axes which lie in the cleavage plane. We have used the values of the *LO* and *TO* phonon frequencies and the high frequency dielectric constant of *GeSe* given in table 1. As it is seen from table 1, there are three phonon modes ($i = 1 \dots 3$) for each of the polarizations $E \parallel \hat{a}$ and $E \parallel \hat{c}$, and only one phonon mode ($i = 1$) for the polarization $E \parallel \hat{b}$.

Table 1.
The *LO* and *TO* phonon frequencies and dielectric constant of *GeSe*. All phonon frequencies are given in units of cm^{-1} . Data taken from ref. 1.

	$E \parallel \hat{a}$	$E \parallel \hat{b}$	$E \parallel \hat{c}$
$(\omega_{TO})_1$	88.0	150.0	83.0
$(\omega_{LO})_1$	91.5	210.5	86.0
$(\omega_{TO})_2$	175.0		172.0
$(\omega_{LO})_2$	178.0		194.0
$(\omega_{TO})_3$	186.0		198.0
$(\omega_{LO})_3$	224.0		221.5
ε_∞	18.7	21.9	14.4

3.1. The Case of $k \parallel \hat{b}$.

From fig. 1, it is seen that in the case when $k \parallel \hat{b}$ the surface phonon-polariton dispersion curve has two branches. Fig. 2 makes it possible to establish the nature of these branches. In fig. 2 we have plotted the dielectric tensor components and the squared wave number as function of frequency. As one can see from fig. 2, in the range from $(\omega_{TO}^k)_1 = 150 \text{ cm}^{-1}$ to $(\omega_{TO}^k)_2 = 210 \text{ cm}^{-1}$ the component ε_k is negative. The component $\varepsilon_n < 0$ in the frequency ranges $(\omega_{TO}^n)_2 = 172 \text{ cm}^{-1}$ to $(\omega_{TO}^n)_2 = 194 \text{ cm}^{-1}$, and $(\omega_{TO}^n)_3 = 198 \text{ cm}^{-1}$ to $(\omega_{TO}^n)_3 = 221.5 \text{ cm}^{-1}$. In the frequency ranges $\omega < (\omega_{TO}^n)_2$ and $194.2 < \omega < (\omega_{TO}^n)_3$, the component ε_n is positive and greater than α^2 . The wave number extends to infinity at the frequency values $\omega = 194 \text{ cm}^{-1}$ and $\omega = 210.1 \text{ cm}^{-1}$ (where $\varepsilon_n \varepsilon_k = 1$).

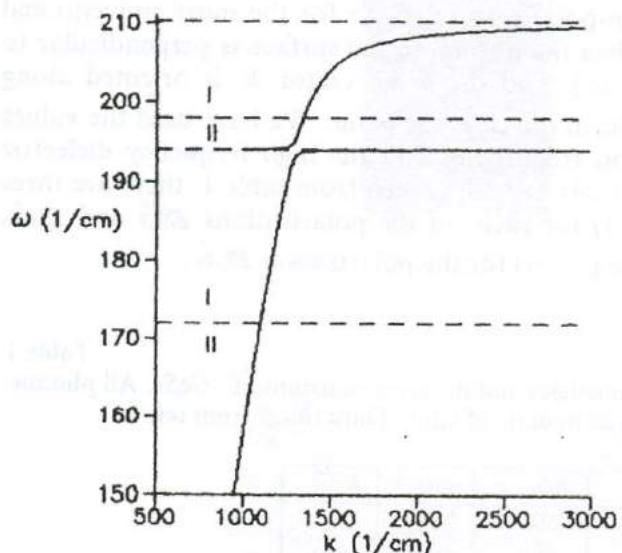


Fig. 1. The surface phonon-polariton dispersion curve for GeSe in the case when $\mathbf{n} \parallel \hat{c}$ and $\mathbf{k} \parallel \hat{b}$. Roman numerals stand for the frequency regions where (I) the real excitation and (II) the virtual excitation surface phonon-polaritons occur.

Therefore each of the surface phonon-polariton branches has either virtual or real excitation character in different frequency regions. The lower branch is virtual excitation surface phonon-polariton in the range $(\omega_{TO}^k)_1 < \omega < (\omega_{TO}^n)_2$ where $\varepsilon_n > \alpha^2$, and is a real excitation surface

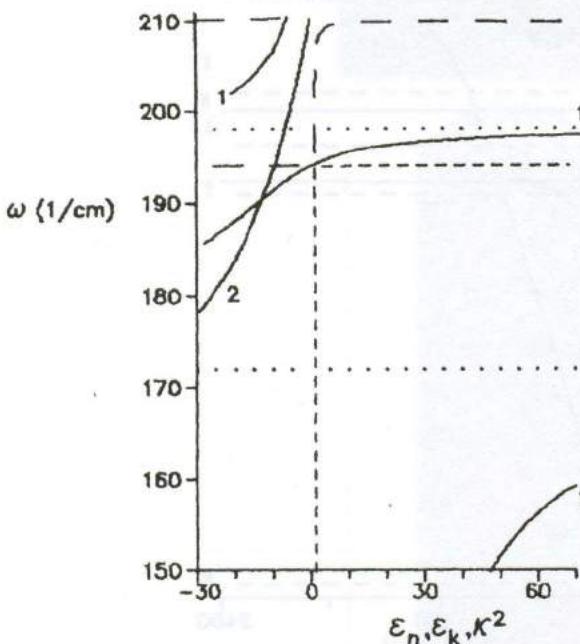


Fig. 2. The frequency dependences of the dielectric tensor components ε_n (curve 1) and ε_k (curve 2), and squared wave number α^2 (dashed curves) in the case when $\mathbf{n} \parallel \hat{c}$ and $\mathbf{k} \parallel \hat{b}$. The wave number has poles at $\omega=193.979 \text{ cm}^{-1}$ and $\omega=210.127 \text{ cm}^{-1}$ (where $\varepsilon_n \varepsilon_k = 1$). The dotted lines correspond to the poles of ε_n at $\omega=172 \text{ cm}^{-1}$ and $\omega=198 \text{ cm}^{-1}$.

phonon-polariton in the range $(\omega_{TO}^n)_2 < \omega < (\omega_{LO}^n)_2$ where $\varepsilon_n < 0$. The upper branch has virtual character in the frequency range $194.2 \text{ cm}^{-1} < \omega < (\omega_{TO}^n)_3$ and real character in the range $(\omega_{TO}^n)_3 < \omega < 210.1 \text{ cm}^{-1}$.

3.2. The Case of $\mathbf{k} \parallel \hat{a}$.

Fig. 3 shows the dispersion curve in the case of $\mathbf{k} \parallel \hat{a}$. The curve has four branches. The lowermost branch is the virtual excitation surface phonon-polariton because in the frequency range $(\omega_{TO}^k)_1=88 \text{ cm}^{-1}$ to $(\omega_{LO}^k)_1=91.5 \text{ cm}^{-1}$ the component ε_k is negative and $\varepsilon_n > \alpha^2$. The frequency $(\omega_{LO}^k)_1$ corresponds to so-called 'endpoint' where $\varepsilon_k=0$, $\varepsilon_n = \alpha^2$ and k is limited to the value $k_e = 2388 \text{ cm}^{-1}$. In the frequency ranges $(\omega_{LO}^k)_1$ to

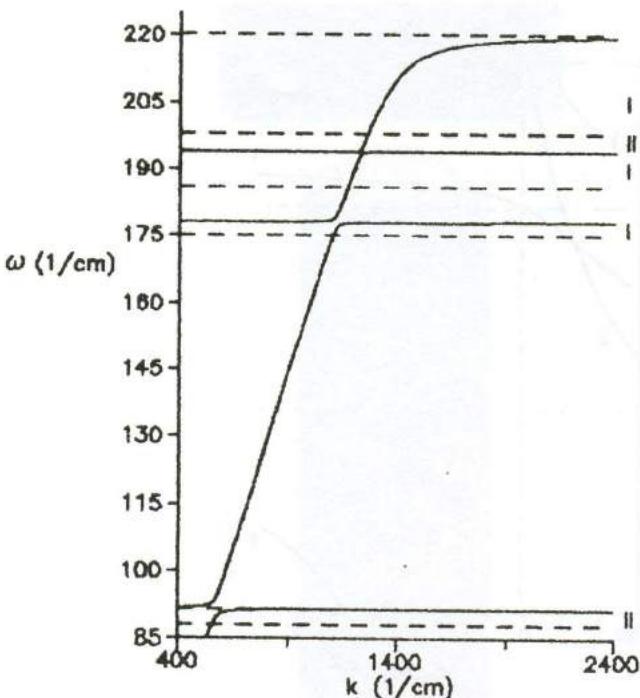


Fig. 3. The dispersion curve for GeSe in the case $\mathbf{n} \parallel \hat{\mathbf{c}}$ and $\mathbf{k} \parallel \hat{\mathbf{a}}$. Roman numerals stand for the frequency regions where (I) the real excitation and (II) the virtual excitation surface phonon-polaritons occur.

$(\omega_{TO}^k)_2 = 175 \text{ cm}^{-1}$ and $(\omega_{LO}^k)_2 = 178 \text{ cm}^{-1}$ to $(\omega_{TO}^k)_3 = 186 \text{ cm}^{-1}$, the component ε_k is positive and there are no surface phonon-polaritons. The real excitation surface phonon-polariton occurs in the ranges $(\omega_{TO}^k)_2 < \omega < (\omega_{LO}^k)_2$ and $(\omega_{TO}^k)_3 < \omega < (\omega_{LO}^k)_3$ where $\varepsilon_k < 0$ and $\varepsilon_n < 0$. In fig. 3 the uppermost branch is the virtual excitation surface phonon-polariton in the range $194.2 \text{ cm}^{-1} < \omega < (\omega_{TO}^n)_3$, and is the real excitation surface phonon-polariton in the range $(\omega_{TO}^n)_3 < \omega < 220.2 \text{ cm}^{-1}$. The wave number extends to infinity at the frequencies 178, 194 and 220.2 cm^{-1} .

References

1. Chandrasekhar H.R. and Zwick U. Solid State Commun. 1976, v. 18, p. 1509.
2. Chandrasekhar H.R., Humphreys R.G., Zwick U. and Cardona M. Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 2177.
3. Wiley J.D., Buckel W.J. and Schmidt R.L. Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 2489.
4. Siapkas D.I., Kyriakos D.S. and Economou N.A. Solid State Commun. 1976, v. 19, p. 765.

5. Hartstein A., Burstein E., Brion J.J. and Wallis R.F. Solid State Commun. 1973, v. 2, p. 1083.
6. Hartstein A., Burstein E., Brion J.J. and Wallis R.F. Surface Sci. 1973, v. 34, p. 81.
7. Falge H.J. and Otto A. Phys. Status Solidi (b) 1973, v. 56, p. 523.
8. Agranovich V.M. and Mills D.L. (editors), Surface Polaritons, v.1 of Modern Problems of the Condensed Matter Science, Moscow: Nauka and Amsterdam: North-Holland, 1985.
9. Kuroswa T. J. Phys. Soc. Japan 1961, v. 16, p. 1298.

F.M. Haşimzadə, D.Ə. Hüseynova, N.B. Mustafayev

GeSe KRISTALLARINDA SƏTH FONON-POLYARITONLARI

Maqalədə GeSe kristallarında səth fonon-polyaritonları tədqiq edilir. Nəzəri hesablamalar təcrübədə asanlıqla əldə olunan hal üçün aparılır: kristalın səthi onun parçalanma müstəvisinə, dalğa vektoru isə bu müstəvi üzərində yerləşən \hat{a} və \hat{b} oxlarından birinə təsadüf edir. Dalga vektoru \hat{b} oxuna paralel olduqda dispersiya asılılığı iki qarışqılıqlı oyrıdan ibarətdir. Bu oylor müxtəlif tezlik diapazonlarında həqiqi, ya da ki virtual səth fonon-polyaritonlarına məxsusdur. Dalga vektoru \hat{a} oxuna paralel olduqda dispersiya asılılığı iki həqiqi, bir virtual və bir qarışqılıqlı oyrıdan ibarətdir.

Ф. М. Гашимзаде, Д.А. Гусейнова, Н.Б. Мустафаев

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПОЛЯРИТОНЫ В GeSe

Теоретически исследован спектр поверхностных фонон-поляритонов в GeSe для наиболее приемлемой с экспериментальной точки зрения геометрии, когда нормаль к поверхности перпендикулярна плоскости скола (т.е. $\hat{n} \parallel \hat{c}$), а волновой вектор \mathbf{k} ориентирован или вдоль оси \hat{a} , или вдоль оси \hat{b} , лежащих в этой плоскости. Установлено, что в случае $\mathbf{k} \parallel \hat{b}$ дисперсионная кривая поверхностных фонон-поляритонов состоит из двух ветвей, каждая из которых в различных областях частот имеет или виртуальный, или же реальный характер. В случае $\mathbf{k} \parallel \hat{a}$ дисперсионная кривая состоит из двух реальных, одной виртуальной и одной смешанной ветви, соответствующей, в зависимости от частоты, или виртуальному, или же реальному фонон-поляритону.

$$n = \int_{x_1 - \Delta x_1}^{x_1 + \Delta x_1} W(x) dx \quad (1)$$

где x_1 точка, соответствующая первому максимуму функции $W(x)$, и $x_1 - \Delta x_1$, $x_1 + \Delta x_1$ точки пересечения $W(x)$ с осью x слева и справа от x_1 .

Для веществ, содержащих более одного сорта атомов, например 3, нужно учитывать их относительное количество в химической формуле C_i и относительные рассеивающие способности этих атомов K_i . Тогда формула (1) должна быть заменена формулой [7]:

$$Q_1 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 C_i K_i K_j n_{ij} \quad (2)$$

где n_{ij} число атомов сорта "j" около одного атома сорта "i", C_i и K_i описаны выше, Q_1 - площадь под первым максимумом на кривой радиального распределения атомов данного вещества $W(x)$.

Нами была разработана программа для расчета парциальных координационных чисел по формуле (2). Ниже приводятся результаты по определению параметров ближнего порядка в пленках соединений системы $Yb\text{-As-S}$ (Se, Te), полученные с помощью этой программы.

Исходя из межатомных расстояний, полученных нами из КРРА для соединений системы $Yb\text{-As-S}$ (Se, Te) [8-10], установлено, что ионы иттербия находятся во второй координационной сфере атомов мышьяка, т.е. $n_{12} = n_{21} = 0$. Кроме того, одноименные атомы не являются ближайшими соседями в структуре аморфных соединений системы $Yb\text{-As-S}$ (Se, Te) т.е. $n_{11} = n_{22} = n_{33} = 0$. Из этих условий мы исходили при определении парциальных координационных чисел в вышеуказанных соединениях. В данной работе использованы следующие обозначения: 1- Yb , 2- As , 3- S , Se , Te .

Аморфное соединение $YbAs_4S_7$. Расчет парциальных координационных чисел аморфного $YbAs_4S_7$ проводили при следующих данных по относительному содержанию, рассеивающим способностям и площади под первым максимумом на КРРА аморфного $YbAs_4S_7$: $K_{Yb} = 2,000$; $K_{As} = 1,098$; $K_S = 0,625$; $C_{Yb} = 0,08$; $C_{As} = 0,34$; $C_S = 0,58$; $Q_1 = 4,60$ - площадь под первым максимумом на КРРА аморфного $YbAs_4S_7$.

Для этого соединения найдены следующие парциальные координационные числа: $n_{13} = 2$, $n_{23} = 3$, $n_{32} = 2$, $n_{31} = 4$, $n_{11} = n_{22} = n_{12} = n_{21} = n_{33} = 0$. Набор $n_{13} = 2$, а $n_{12} = 0$ означает, что ближайшим окружением иона Yb^{2+} является 2 атома серы. Для атома мышья-

ка $n_{23} = 3$, а $n_{21} = 0$, т.е. около одного атома мышьяка находятся 3 атома серы. Для атомов серы найдено координационное число 6: $n_{32} + n_{31} = 6$ ($2As + 4Yb^{2+}$).

Аморфное соединение $YbAs_2S_4$. Для $YbAs_2S_4$ эффективные рассеивающие способности и относительное количество каждого из рассматриваемых элементов следующие: $K_{Yb} = 1,89$; $K_{As} = 1,03$; $K_S = 0,59$; $C_{Yb} = 0,14$; $C_{As} = 0,29$; $C_S = 0,57$. Площадь под первым максимумом на КПРА аморфного $YbAs_2S_7$ равна 2,92. Нами получены следующие парциальные координационные числа для аморфного $YbAs_2S_4$: $n_{11} = n_{12} = n_{22} = n_{21} = n_{33} = 0$; $n_{13} = 2$; $n_{32} = 1$; $n_{31} = 3$ что означает, что около иона Yb^{2+} находится 2 атома серы. Отличительной чертой координационных чисел аморфного соединения $YbAs_2S_4$ является то, что $n_{23} = 2$, а не 3, как в аморфном As_2S_3 . Это означает, что в структуре аморфного $YbAs_2S_4$ происходит изменение структурной сетки и положения одного из трех атомов серы относительно их положения в структуре аморфного As_2S_3 .

Аморфное соединение $YbAs_4Se_7$. Исходные данные для расчета парциальных координационных чисел в аморфном $YbAs_4S_7$ следующие: $C_{Yb} = 0,09$; $C_{As} = 0,33$; $C_{Se} = 0,58$; $K_{Yb} = 1,666$; $K_{As} = 0,904$; $K_{Se} = 0,912$. Площадь под первым координационным максимумом на КПРА аморфного соединения $YbAs_4Se_7$ равна 3,56.

Для аморфного $YbAs_4Se_7$ найдены следующие парциальные координационные числа: $n_{11} = n_{22} = n_{33} = n_{12} = n_{21} = 0$; $n_{13} = 3$; $n_{32} = 3$; $n_{31} = 1$. Таким образом, в аморфных пленках $YbAs_4Se_7$ около Yb^{2+} иона находится 3 атома селена, других атомов около иона Yb^{2+} в аморфном $YbAs_4Se_7$ нет.

Аморфное соединение $Yb_3As_4Se_9$. Начальные условия для расчета парциальных координационных чисел в аморфном $Yb_3As_4Se_9$ следующие: $C_{Yb} = 0,19$; $C_{As} = 0,25$; $C_{Se} = 0,56$; $K_{Yb} = 1,53$; $K_{As} = 0,829$; $K_{Se} = 0,824$. Площадь под первым координационным максимумом равна 3,20.

Для аморфного $Yb_3As_4Se_9$ найдены следующие парциальные координационные числа: $n_{11} = n_{12} = n_{22} = n_{21} = n_{33} = 0$; $n_{13} = 3$; $n_{23} = 4$; $n_{32} = 1$; $n_{31} = 2$, т.е. около иона Yb^{2+} в аморфном $Yb_3As_4Se_9$ находится 3 атома селена, также, как в аморфном $Yb_3As_4Se_7$.

Аморфное соединение $YbAs_2Te_4$. При определении координационных чисел в аморфном $YbAs_2Te_4$ мы исходили из следующих данных: $C_{Yb} = 0,14$; $C_{As} = 0,29$; $C_{Te} = 0,57$; $K_{Yb} = 1,319$; $K_{As} = 0,714$; $K_{Te} = 1,031$. Площадь под первым максимумом на КПРА аморфного $YbAs_2Te_4$ равна 4,51. Для аморфного $YbAs_2Te_4$ най-

дены следующие парциальные числа: $n_{11} = n_{12} = n_{22} = n_{21} = n_{33} = 0$; $n_{13} = 3$; $n_{23} = 2$; $n_{32} = 1$; $n_{31} = 4$. Таким образом, в аморфном $YbAs_2Te_4$ иттербий окружен 3 атомами теллура.

Аморфное соединение $YbAs_4Te_7$. Для этого соединения: $K_{Yb} = 1,245$; $K_{As} = 0,706$; $K_{Te} = 1,094$; $C_{Yb} = 0,09$; $C_{As} = 0,33$; $C_{Te} = 0,58$. Площадь под первым максимумом на КРРА аморфного $YbAs_4Te_7$ равна 2,66.

В этом соединении найдены следующие парциальные координационные числа: $n_{11} = n_{22} = n_{33} = n_{12} = n_{21} = 0$; $n_{31} = 3$; $n_{23} = 1$; $n_{32} = 2$. Это означает, что в аморфном $YbAs_4Te_7$ около иона иттербия находятся 3 атома теллура.

Анализируя координационные числа в аморфных соединениях системы $Yb-As-S(Se, Te)$ можно видеть, что для всех исследованных нами соединений этих систем, координационное число иттербия либо 2, либо 3, причем, во всех случаях ближайшими соседями иттербия являются атомы халькогена. Для атомов мышьяка такого постоянства для координационных чисел не наблюдается, они меняются от 1 у $YbAs_4Te_7$ до 4 у $Yb_3As_4Se_9$. Для атомов халькогена также наблюдается разброс в координационных числах, однако, около атомов халькогена, в отличие от атомов мышьяка, есть атомы как мышьяка, так и иттербия, а полное координационное число у атомов халькогена меняется от 3 у $YbAs_4Te_7$ и $Yb_3As_4Se_9$ до 6 у $YbAs_4S_7$ и $Yb_3As_4S_9$.

В работах [11, 12] изучена структура кристаллического соединения $Eu_3Sb_4Se_9$ в массивном состоянии и показано, что минимальное координационное число у Eu равно 6. Наши данные показывают, что тригональные призмы с РЗЭ в центре, которые наблюдаются для $Eu_3Sb_4Se_9$ и других кристаллических тройных соединений с РЗЭ, в пленках аморфных структур, изученных нами, претерпевают искажения, в результате которых ион иттербия смещается ближе к трем атомам халькогена. Этим, по-видимому, объясняется то, что для аморфных структур системы $Yb-As-S(Se, Te)$ для окружения РЗЭ, в данном случае Yb^{2+} , нами получены координационные числа 2 и 3, причем, все ближайшие к иттербию атомы являются атомами халькогена.

Литература

1. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М. Металлургия, 1986, с.176.
2. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Курбанов Т.Х. Тройные халькогениды редкоземельных элементов. Баку, Элм, 1981, с.214.
3. Балакин В.И., Парыгин В.И., Чирков Л.Е. Физические основы акустооптики. М., Радио и связь, 1985, с.278.
4. Займан Дж. Модели беспорядка. М., Мир, 1982, с.592.
5. Скрышевский А.Ф. Рентгенография жидкостей. Изд-во Киевского Университета, Киев, 1966, с.123.

6. Татаринова Л.И. Структура твердых аморфных и жидкких веществ. М., Наука, 1983, с.150.
7. Юрченко Р.Я. Электрографическое исследование ближнего порядка аморфных веществ с использованием новой методики нормирования. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат.наук, Львов, 1982, с.177.
8. Эфендиев Э.Г., Гаджиев Э.Ш. Определение ближнего порядка в аморфных пленках $Yb_3As_4Se_9$. Препринт №371 Института Физики АН Азербайджана, Баку, 1990, с.8.
9. Эфендиев Э.Г., Гаджиев Э.Ш., Шафизаде Р.Б. Ближний порядок в аморфных полупроводниковых пленках $YbAs_2S_4$ и $YbAs_4S_7$. Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума "Методы дифракции электронов в исследовании структуры веществ" Москва, 1991, с.38.
10. Efendiyev E.G., Hajiyev E.Sh. J.Non-Crystalline Solids, 1993, v.163, p.29-37.
11. Гасымов В.А., Мусаев С.И., Гусейнов Г.Г. Кристаллическая структура и электрофизические свойства $Eu_3Sb_4S_9$. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по физике и химии РЗЭ, Тбилиси 1983, с.64-65.
12. Lemoine P., Carre D., Guittard M. Acta Crystallography, 1981, B37, n.6, p.1281-1284.

E.Q. Əfəndiyev, R.Ə. Əli-zadə, E.Ş. Hacıyev

Yb-As-S (Se,Te) AMORF BİRLƏŞMƏLƏRİ SİSTEMİNDE PARSİAL KOORDİNASİYA ƏDƏDLƏRİ.

Yeni amorf materiallar sınıfını təşkil edən tərkibində nadir torpaq elementləri olan, amorf birləşmələri üçün parzial koordinasiya ədədləri hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, tədqiq olunmuş bütün amorf birləşmələri üçün Yb^{2+} -in ən yaxın qonşusu halkogen atomlarıdır.

E.G. Efendiyev, R.A. Ali-zade, E.Sh. Hajiyev

PARTIAL COORDINATIONAL NUMBERS IN AMORPHOUS COMPOUNDS OF *Yb-As-S (Se,Te)*

The partial coordinational numbers have been determined in compounds of *Yb-As-S (Se,Te)* systems. This class of amorphous materials represent a new class of amorphous materials, containing rare earth elements. We established, that there are only atoms of sulphur near Yb^{2+} ions for all investigated materials.

УДК 539.216.2;537,311

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ПЬЕЗОЭФФЕКТ В СЕЛЕНЕ

**Н.З. ДЖАЛИЛОВ, Г.К. АКБЕРОВ, М.И. ВЕЛИЕВ,
А.З. ЗЕЙНАЛОВ**

Институт Физики АН Азербайджана,

Баку-143, пр.Г.Джавида 33

(Поступило 03.10.94)

В работе исследована пьезоэлдс монокристалла гексагонального селена и текстурированного селена типа ∞ с осью $<1\bar{1}20>$ с примесью As (0,03%) и без примеси. Показано, что примесь As заметно снижает пьезоэлдс текстурированного селена и при определенных значениях деформации пьезоэлдс монокристалла на порядок превышает пьезоэлдс текстурированного селена без примеси. В пьезоэлдс монокристаллического и текстурированного селена при определенных значениях деформации наблюдается насыщение. При этом насыщение пьезоэлдс в монокристалле селена наблюдается при более высоких значениях деформации.

Известно, что наличие тех или иных свойств в монокристаллах и текстурированных поликристаллах связано с их симметрией. Так, гексагональная модификация кристалла селена относится к пьезоэлектрическим структурам [1]. В [2] было обнаружено, что текстура типа ∞ с осью $<1\bar{1}20>$ поликристаллического селена также является пьезоэлектрической. Пьезоэлектрические текстуры типа ∞ могут быть получены врацением пьезоэлектрических кристаллов вокруг полярновращательной оси симметрии любого порядка [3]. Для кристаллов селена такой осью второго порядка является кристаллографическая ось $<11\bar{2}0>$.

В связи с тем, что пьезоэлектрический модуль монокристалла селена ($1,95 \cdot 10^{-6}$ CGSE) в 32 раза превышает соответствующий параметр кварца [4], изучение пьезоэлектрических свойств селена вызывает определенный научный и практический интерес.

Для определения пьезоэлектрических характеристик селена и его практического применения необходимы достаточно крупные монокристаллы, получение которых сопряжено с определенными трудностями [5,6].

Целью настоящей работы является изучение влияния структурных изменений в селене на его пьезоэффект. В качестве объектов исследо-

ваний были избраны монокристалл селена и текстурированный селен типа ∞ с осью $<1\bar{1}\bar{2}0>$ с примесью и без примеси.

Монокристаллы гексагонального селена выращены Н.З. Джалиловым [5,6]. Текстурированные образцы были получены по способу, описанному в [2]. Размеры образцов были взяты одинаковыми.

При измерении пьезоэдс образцы подвергались влиянию эластичной деформации на изгиб при комнатной температуре в темноте [7]. Пьезоэдс измерялась электрометрическим усилителем, сигнал с выхода которого подавался и на самописец. Для измерения пьезоэдс в динамическом режиме был использован электромагнитный вибратор, который мог давать удары различной частоты.

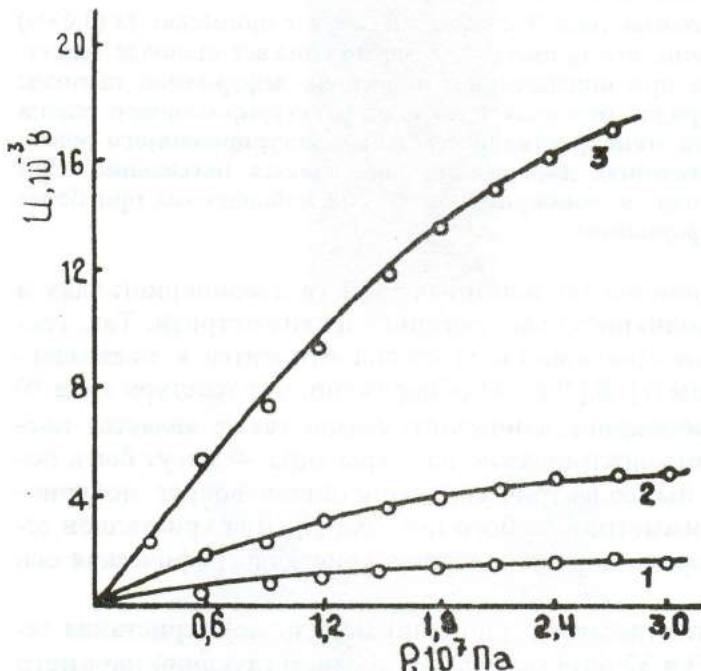


Рис. 1. Зависимость пьезоэдс от давления: 1 - текстурированный селен с примесью As; 2 - текстурированный селен без примеси; 3 - монокристалл селена.

Результаты, полученные при статистическом режиме, представлены на рис.1. Видно, что при относительно больших значениях деформации пьезоэдс во всех случаях достигает насыщения. При этом это состояние в монокристалле селена наблюдается при более больших значениях деформации. Из рисунка видно также, что монокристалл

селена обладает более высокой пьезоэдс, чем текстурированный образец. Примеси *As* при этом заметно уменьшают пьезоэдс этих образцов.

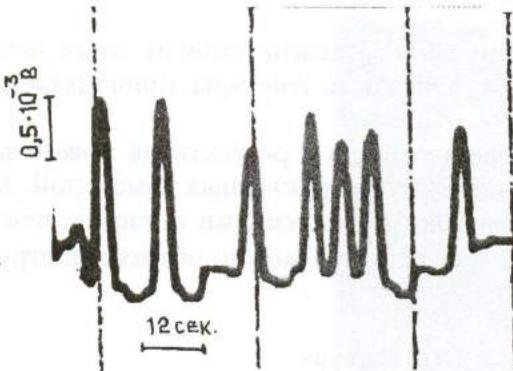


Рис.2. Импульсы пьезоэдс монокристалла гексагонального селена.

На рис.2 представлены результаты исследования пьезоэдс монокристалла селена, полученные при динамическом режиме измерения при давлении $\sim 10^4$ Па. Максимумы импульсов соответствуют значениям пьезоэдс $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ В.

Экспериментальные результаты показывают, что значения пьезоэдс в селене зависят от структурных изменений. В нетекстурированном поликристаллическом селене пьезоэффект не наблюдается. Пьезоэффект в селене можно объяснить исходя из особенностей его кристаллической решетки.

Как известно, кристаллическая решетка селена состоит из параллельно расположенных цепочечных молекул, которые связаны между собой силами связи ван-дер-ваальсовского характера, атомы же в самих цепочках связаны между собой силами связи ковалентного характера. Это приводит к асимметрии сил связи атомов в решетке.

Источником ван-дер-ваальсовых сил, как показано в [8], является поляризационный эффект. При приложении усилий кристалл деформируется в основном за счет изменения расстояния между цепочками и, как показали авторы [2], при этом суммарная поляризация образца в целом оказывается отличной от нуля, что равносильно возникновению нескомпенсированного дипольного момента, и, следовательно, возникновению пьезоэлектрического эффекта.

Текстура, как известно, является следствием преимущественной ориентации кристаллов в определенном направлении. Очевидно, что структурное совершенство текстуры не может достичь структурного совершенства кристалликов, обладающих трехмерной атомной струк-

турой. Поэтому пьезоэлекструры всегда будет несколько занижена по сравнению с кристалликами, и, следовательно, и монокристаллом.

В силу этого, как показывают полученные результаты, при определенных значениях давления пьезоэлекструры монокристалла гексагонального селена почти на порядок превышает пьезоэлекструру текстурированного селена.

Пьезоэффект в текстурированном селене зависит от ее четкости [9]. Видимо, примеси *As*, снижая четкость текстуры, приводят к уменьшению ее пьезоэлекструры.

Таким образом, на основе полученных результатов можно заключить, что пьезоэлекструра в селене зависит от структурных изменений. Монокристаллы обладают более высокими значениями пьезоэлекструры, чем текстура типа ∞ с осью $<1\bar{1}\bar{2}0>$ селена, что можно объяснить структурным совершенством первого.

Литература

1. Кеди У. Пьезоэлектричество и его применение, Изд-во ИЛ. 1949.
2. Шибаева А.В., Попко Г.И. О природе пьезоэлектрического эффекта в селене. Вестн. БГУ им. В.И. Ленина, серия 1, № 2, 1972, 61-65.
3. Шубников А.В. Пьезоэлектрические текстуры. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1946.
4. Gobrecht H., Hamisch H. and Tausend A. Der piezoelectric effect beim selen, Z. physik., 148, 1957, 209-217.
5. Абдуллаев Г.Б., Джалилов Н.З., Алиев Г.М. Получение и исследование монокристаллов селена. Сб."Физика селена и селеновых приборов", Изд-во "Элм", Баку, 1974.
6. Джалилов Н.З., Гасанов Н.Т. Получение крупных монокристаллов гексагонального селена под давлением. "Высокочистые вещества" 2, 1987, 209-210.
7. Шибаева А.В. Пьезоэлектрические свойства селеновых элементов. Изв.высп.учеб.завед. Физика, № 4, 1964, 101-104.
8. Физическое металловедение. под ред. Р.Кана, М., "Мир", 1967, 24.
9. Шибаева А.В., Попко Г.И., Щербак Ю.М., Манешин В.В. "Влияние текстуры на пьезоэлектрические свойства тонких слоев селена". Изв.высп.учеб.завед., Физика, № 7, 1970, 23-27.

N.Z. Cəlilov, H.K. Əkbərov, M.İ. Vəliyev, A.Z. Zeynalov

SELENDƏ STRUKTUR DÖYİŞMƏLƏRİNİN PEZOEFFEKTƏ TƏ'SİRİ

İşdə heksaonal selen monokristalının, aşqarsız və *As* (0,03%) aşqarlı, $<1\bar{1}\bar{2}0>$ oxlu, ∞ tipli teksturalanmış selenin pezo e.h.q-i tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, *As* aşqarları teksturalanmış selenin pezo e.h.q-ni nəzərə çarparaq dərəcədə azaldır və deformasiyanın müəyyən qiymətlində monokristal selenin pezo e.h.q-i teksturalanmış aşqarsız selenin pezo e.h.q-dən bir tərtib çox

olur. Deformasiyanın müəyyən qiymətlərində monokristal və teksturalanmış selenin pezo e.h.q-də doyma müşahidə edilir, həm də selenin monokristal halında doyma deformasiyanın daha böyük qiymətlərində yaranır.

N.Z. Dzhalilov, G. K. Akberov, M.I. Veliev, V.Z. Zeinalov

**THE INFLUENCE OF STRUKTURAL CHANGES ON
PIEZOEFFECT IN SELENIUM**

In this paper the piezoelectromotive force of single crystal of hexagonal selenium and textured selenium of ∞ type with axis $<1\bar{1}\bar{2}0>$ with As impurity (0,03%) and without it is investigated. It is shown that As impurity depresses substantially the piezo e.m.t. of textured selenium and at the definite values of deformation the piezo e.m.t. of single crystal exceeds by order the piezo e.m.t. of textured selenium without impurity. In the piezo e.m.t. of single crystalline and textured selenium at the definite values of deformation there have been observed the saturation. At this saturation the piezo e.m.t. in selenium single crystal is observed at higher values of deformation.

INTERSUBBAND OPTICAL ABSORPTION IN SEMICONDUCTING QUANTUM WIRES

M.I. ALIEV, H.B. IBRAGIMOV

Institute of Physics, Academy Sciences, Azerbaijan Republic

Baku-143, pr. H. Djavid 33

(Received 02.10.95)

Intersubband optical transitions is investigated for quasi-one dimensional semiconducting structures (ultrathin wires). The absorption coefficient is calculated in degenerate and nondegenerate states of electrons.

In the last few years in the semiconductor electronics the composition materials with more complex structure are used. The achievements of semiconductor technology allow to grow semiconducting heterostructure of various dimension: two-dimensional (quantum wells, superlattices), one-dimensional (quantum filaments or wires), zero-dimensional (quantum disrs or pants). Properties of these heterostructures differ considerably from properties of homogeneous semiconductors [1].

In the ultra-thin semiconducting wires (submicron dimensions) usually called quantum well, wires carriers are quantised in two transverse directions and are moved only along the length of the wire and they behave as a quasi-one-dimensional electron gas. Size quantization of levels of electrons and holes brings about the splitting of conduction band and valence band into the subbands separated by energies of the size quantization. Due to such splitting a number of physical properties of a quasi-one-dimensional electron gas (in particular optical properties) differ from the property of its three-dimensional analog. Petroff et. all [2] have fabricated a thin wire structure and some optical properties were studied. Free carrier absorption [3] and interband optical absorption [4] has been studied theoretically in semiconducting thin wires.

The purpose of this paper in the theoretical treatment of the intersubband optical transitions in such system. First of all it is cross-over transition from one subband to another one. In such process electron and photon take place only.

Wave functions and energy eigenvalues of electrons, limited by motion along the length of quantum wire depend on the geometry. In the thin wire with rectangular cross section the electron wave functions and energy eigenvalues have the form [5]:

INTERSUBBAND OPTICAL ABSORPTION IN SEMICONDUCTING QUANTUM WIRE

$$\psi_{nIk}(x, y, z) = \left[2 / (abL)^{1/2} \right] \exp(ikz) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{l\pi y}{b}\right) \quad (1)$$

and $E_{nIk} = n^2 E_a + l^2 E_b + E_k$

where $E_a = \frac{\hbar^2}{8m^*a^2}$, $E_b = \frac{\hbar^2}{8m^*b^2}$, $E_k = \frac{\hbar k^2}{8\pi^2 m^*}$

Here k -the wave vector of electron along z direction and L -the length of the wire, a и b are the cross-sectional dimensions of the rectangular wire in direction x and y respectively.

Matrix element of electron-phonon interaction has the form

$$\langle \psi_{n'l'k'} | H | \psi_{nIk} \rangle = -\frac{1h}{2\pi m^*} \left(\frac{n_0 h}{\in \omega \Omega_0} \right)^{1/2} \vec{\epsilon} \vec{k} \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{kk'} \quad (2)$$

where \in -the dielectric constant, $\Omega_0 = abL$ -the volume of the wire, $h\omega / 2\pi$ -the photon energy, $\vec{\epsilon}$ -the field polarization vector which is directed along the wire (in the z direction), n_0 -the photon concentrations in the radiation field, and H is interaction Hamiltonian between electrons and radiation field, which is given by

$$H = -\left(\frac{1}{m^*} \right) \left(\frac{n_0 h}{\in \omega \Omega_0} \right)^{1/2} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p}$$

Transition probability between the occupied state with the wave function ψ_{nIk} and unoccupied one with the wave function $\psi_{n'l'k'}$, followed by photon absorptions of the radiation field, with frequency ω , is equal to

$$S = \frac{(2\pi)^2}{h} \left| \langle \psi_{n'l'k'} | H | \psi_{nIk} \rangle \right|^2 \delta(E_{n'l'k'} - E_{nIk} - h\omega / 2\pi) \quad (3)$$

Taking into account width of around state we use this following relation [6]

$$\left| \frac{1}{\varepsilon + \frac{1}{2}i\Gamma} \right|^2 = \frac{2\pi}{\Gamma} \delta(\varepsilon)$$

In this case we obtain the following generalized expression for S [6]:

$$S = \frac{(2\pi)^2}{h} \left| \langle \psi_{n'l'k'} | H | \psi_{nlk} \rangle \right|^2 \frac{\Gamma / 2\pi}{(E_{n'l'k'} - E_{nlk} - h\omega / 2\pi)^2 + \Gamma^2 / 4} \quad (4)$$

where Γ -the broadening energy parameter which related to the scattering rate $\Gamma = h / 2\pi\tau$.

Number of transitions W causing by light of frequency ω in a time unit, in unit volume is obtained as a result of summation of (4) for all initial and final states of all electrons from both subbands. Introducing the factor $f(E) (1-f(E))$ in expression (4), where $f(E)$ -the probability of occupation of the state with energies E , we obtain for W

$$W = \frac{1}{ab} \sum_{nlk} \sum_{n'l'k'} S f_{nlk}(E) (1 - f_{n'l'k'}(E)) \quad (5)$$

Using the expression W we calculate the absorption coefficient. The absorption coefficient by definition is the ratio of energy, absorbed in the unit volume in a time unit to the magnitude of energy flow [4]

$$\alpha = \frac{h\omega W}{n_0 h\omega(c/\epsilon)}$$

Here $h\omega W$ -the absorbed energy density in a time unit and the product of the energy density into the light velocity in the substance gives the energy flow $n_0 h\omega(c/\epsilon)$. Let us assume that the second subband is completely free $f_{n'l'k'}(E) = 0$. In the expression W passing from the sum to k to the integration and taking into account the law of conservation of the momentum we obtain for the absorption coefficient

$$\alpha = \frac{e^2 h^2}{2\pi^2 \omega c a^2 b^2 m^*} \sum_{if} \frac{\Gamma}{(\varepsilon_f - \varepsilon_i - h\omega / 2\pi)^2 + \Gamma^2 / 4} \int k^2 f(k) dk, \quad (6)$$

where indexes i and f denote the initial and final states of the electron and include the quantum numbers n and l .

It should be noted that the maximum of the absorption is observed at the frequencies $\omega = \omega_0 = \frac{2\pi}{h} (\varepsilon_f - \varepsilon_i)$ and for α_{max} one can obtain the following expression

$$\alpha_{\max} = \frac{4}{\pi \omega_0 c \Gamma} \frac{e h}{a^2 b^2 m^{*2}} \int k^2 f(k) dk \quad (7)$$

The electron distribution function $f(k)$ for non-degenerate electron gas with energy $E_{n_i k}$ (1) can be written as [5]

$$\tilde{f} = \frac{h n_i a b}{(2\pi)^{1/2} \gamma \delta (m^* k_B T)^{1/2}} \exp(\varepsilon_i / k_B T) \exp\left(-\frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m^* k_B T}\right) \quad (8)$$

where $\gamma = \sum_n \exp(-n^2 E_a / k_B T)$, $\delta = \sum_l \exp(-l^2 E_b / k_B T)$ and n_i is concentration of the free carriers.

Substituting (8) in expression (6) we find

$$\alpha = \frac{l^2 k_B T h n_i}{\gamma \delta a b c \omega m^*} \sum_i \frac{\Gamma \exp(-\varepsilon_i / k_B T)}{(\varepsilon_f - \varepsilon_i - h\omega / 2\pi)^2 + \Gamma^2 / 4} \quad (9)$$

In the case of Fermi statistics at the low temperatures the absorption coefficient has the form

$$\alpha = \frac{8\sqrt{2} l^2}{3a^2 b^2 m^{*1/2} h} \sum_i \frac{(\xi_i - \varepsilon_i)^{3/2}}{(\varepsilon_f - \varepsilon_i - h\omega / 2\pi)^2 + \Gamma^2 / 4}$$

where ξ_i - Fermi energy. The coefficient of the intersubband absorption rises with uncreasing of the concentration of charge carrier.

References

1. Silin A.P. UFN, v.147, № 3, 1985, p.485-521.
2. Petroff P.M., Grossord A.C., Logan R.A. and Wiegman W. Appl. Phys. Lett. 41, 1982, p.635.
3. Adamska H. and Spector H.N. J.Appl. Phys. 59, № 2, 1986, p.619-626.
4. Hassan H.H. and Spector H.N. Phys. Rev. B33, № 8, 1986, p. 5456-5460.
5. Kubakaddi S.S. and Mulimani B.L. J.Phys. C. Sol. Stat. Phys. 18, 1985, p.6647.
6. Gantmacher V.F., Levinson I.B. In "Carrier scattering of current in metals and semiconductors" M., 1984, p.350.
7. Bassani F., Pastori, Parravicini In "Electronic states and optical transitions in solids" M., 1982, p. 391

M.I. Əliyev, H.B. İbrahimov

NAZİK YARIMKEÇİRİCİ KVANT MƏFTİLLƏRİNĐƏ ALT ZONALAR ARASINDA OPTİK UDULMA

Nazik yarımkəçirici kvant məftillərində alt zonalar arasında optik udulma tədqiq edilmişdir. Elektronların cırlaşmış və cırlaşmamış hallarında bu sistemdə udulma əmsali üçün ümumi ifadə almışdır.

М.И. Алиев, Г.Б. Ибрагимов

МЕЖПОДЗОННОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КВАНТОВОЙ ПРОВОЛОКЕ

Получено общее выражение для коэффициента межподзонного оптического поглощения в полупроводниковой квантовой проволоке в невырожденном и вырожденном состояниях электронов.

**АНАЛИЗ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ
ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ^{57}Fe В ДЕФЕКТНЫХ
КРИСТАЛЛАХ $\text{Ga}_2\text{Se}_3(S_3)$**

И.М. АСКЕРОВ

*Азербайджанский Инженерно-Строительный Университет,
Баку, ул. А. Султановой, 5
(Поступило 22.10.95)*

Анализируются результаты исследования электронной структуры примесных атомов железа в кристаллах $\text{Ga}_2\text{Se}_3(S_3)$ по методу ЯГР. На основе полученных спектров определены: изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление и эффективная дебаевская температура. Установлено, что примесные атомы железа входят в кристаллическую решетку $\text{Ga}_2\text{Se}_3(S_3)$ и обладают конфигурацией $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$.

Проблема "нелегируемости" привлекла к себе внимание после того, как мессбаузерские данные по примесям в $A_2^{III}B_3^{VI}$ были интерпретированы как доказательство растворения железа и олова в нормальных валентных состояниях с образованием химических связей [1]. Показано, что введение примесных атомов железа в In_2Te_3 не приводит к появлению примесной проводимости, а атомы железа в форме Fe^{2+} образуют ассоциаты со структурными дефектами в решетке In_2Te_3 . Отсутствие влияния железа на проводимость In_2Te_3 объясняется появлением в легированном материале ионов In^{2+} , способствующих фиксации уровня Ферми в середине запрещенной зоны.

В связи с повышенным интересом к природе примесных атомов в полупроводниках типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ нам представлялось целесообразным провести мессбаузерские исследования Ga_2Se_3 и Ga_2S_3 легированных железом.

Поликристаллические слитки Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , легированные железом, синтезировались путем сплавления исходных компонент при 1400 К в течение 8 часов в откаченных до 10^{-3} торр. кварцевых ампулах.

Использовалось металлическое железо, обогащенное ^{57}Fe до 96%. Все образцы проверялись на однофазность рентгеноструктурным анализом. Элементный химический состав количественно определялся атомно-адсорбционным методом.

Мессбаузерские спектры ядерного γ -резонанса (ЯГР) получены при температурах 10, 80 и 295 К на установке ЯГРС-4М с источником

^{57}Co в Pd , изомерные сдвиги определены относительно $\alpha\text{-Fe}$. Толщина поглотителей составляла $30 \div 120 \text{ мг/см}^2$ по ^{57}Fe .

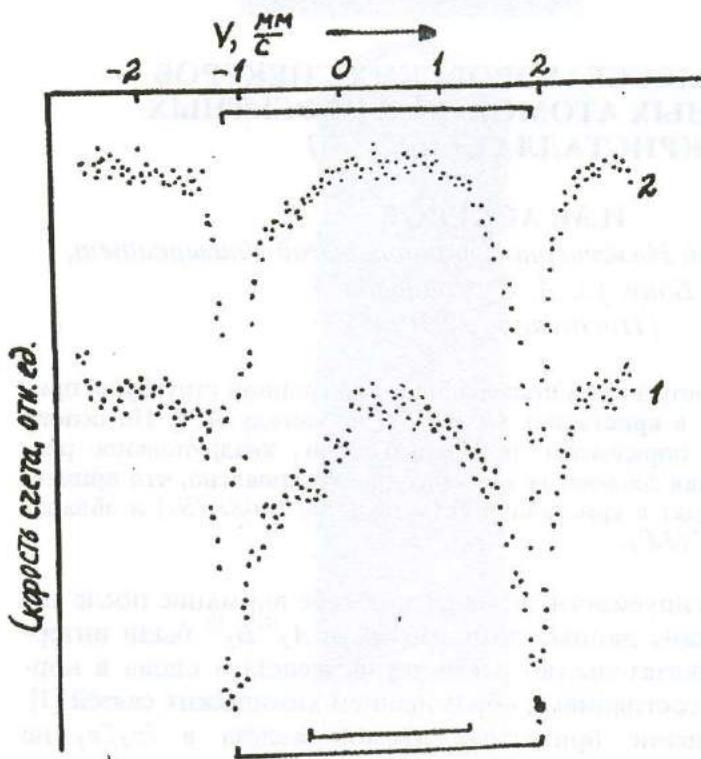


Рис. Спектры ЯГР при 295 К:

- 1) $\text{Ga}_2\text{Se}_3 <\text{Fe}>$
- 2) $\text{Ga}_2\text{S}_3 <\text{Fe}>$

На рисунке представлены типичные спектры ЯГР примесных атомов железа в кристаллах Ga_2Se_3 (1) и Ga_2S_3 (2) при 295 К. Спектры $\text{Ga}_2\text{Se}_3 <\text{Fe}>$ представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов I и II. В спектрах $\text{Ga}_2\text{S}_3 <\text{Fe}>$ дублет с меньшим значением квадрупольного расщепления отсутствует. Относительная интенсивность спектров тем выше, чем выше концентрация железа и температура измерения.

Известно, что только величина изомерного сдвига не позволяет однозначно определить электронное состояние атомов железа. Если будем использовать построение шкалы изомерных сдвигов, по данным ЯГР на нейтральных атомах железа [2], тогда спектрам I и II так же соответствуют и следующие состояния: $\text{Fe}^{2+}(3d^6 4p^1)$, $\text{Fe}^+(3d^5 4p^2)$,

$Fe^0(3d^74S^1)$ и $Fe^-(3d^74S^2)$, причем если учитывать только целочисленные валентные оболочки атомов железа.

Поскольку, величина изомерных сдвигов спектров $Ga_2Se_3<Fe>$ I и II находятся в диапазоне $0,60 \pm 0,70$ мм/с, в которых перекрываются области изомерных сдвигов типичных соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} (для $Fe^{2+} \sim 0,50$ мм/с и $Fe^{3+} \sim 1,4$ мм/с) невозможно, только на основе значения изомерного сдвига определить точное зарядовое состояние атомов железа. В этом случае необходимо учитывать также величины квадрупольного расщепления спектров I и II. Полученные из эксперимента значения квадрупольного расщепления этих спектров соответствует $\Delta \sim 3,02$ мм/с. Сравнения этих параметров с литературными данными позволяют нам приписать их состояния $Fe^{2+}(3d^6)$. Близость изомерных сдвигов δ и квадрупольных расщеплений спектров Δ , $Ga_2Se_3<Fe>$ к изомерным сдвигам и квадрупольным расщеплениям соединений $In_2Te_3<Fe_{0,02}>$ ($\delta \sim 0,61$ мм/с, $\Delta \sim 3,04$ мм/с при 295 К) указывает на то, что в решетке Ga_2Se_3 , атомы Fe связаны силами химического взаимодействия с атомами селена и серой.

Чтобы проверить предположение [3] о растворении примесей без образования химических связей, измерили отношение интенсивностей спектров при 80 и 295 К и по нему вычислили эффективную дебаевскую температуру $Q_{\text{эфф}}$ примесных атомов железа из следующих соотношений:

$$\frac{I(80)}{I(295)} = \exp \left\{ -\frac{6E_0}{k\theta_{\text{эфф}}} \left[f\left(\frac{295}{\theta_{\text{эфф}}}\right) - f\left(\frac{80}{\theta_{\text{эфф}}}\right) \right] \right\}$$

где E_0 - энергия отдачи при поглощении мессбауэровского гамма-кванта, $E_0 = \frac{E^2}{2MC^2}$, M - масса ядра, $f\left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}}\right)$ функция Дебая, которые имеют следующий вид:

$$f\left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}}\right) = \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}}\right)^2 \int_0^{\theta_{\text{эфф}}/T} \frac{x dx}{e^{xT} - 1}$$

Для общего случая, когда силы между атомами носят гармонический характер, тогда вероятность поглощения гамма-квантов без отдачи f (или коэффициент Мессбауэра) определяется колебательным спектром матрицы следующим образом:

$$f = \exp \sum_s \left\{ (2n_s + 1) \left[\frac{E_0^2}{2M\omega_s h} \right] \alpha_{ls}^{-2} \right\}$$

где n_s - квантовые числа, описывающие степень возбуждения нормальных колебаний, α_{ls} -коэффициенты в разложении колебаний мессбауэровского атома по нормальным колебаниям, ω_s - частота S -осциллятора.

Сопоставление экспериментально определенных величин $f\left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}}\right)$

с расчетными по двум последним соотношениям позволяет определить эффективные дебаевские температуры для $Ga_2Se_3<Fe>$ и $Ga_2S_3<Fe>$.

Величины $\theta_{\text{эфф}}$ и коэффициенты Мессбауэра $f\left(\frac{T}{\theta_{\text{эфф}}}\right)$ имеют следующие значения: 270 ± 5 К; 210 ± 5 К и $1,40 \pm 0,05$; $1,88 \pm 0,05$, соответственно.

Полученные значения $\theta_{\text{эфф}}$ типичны для соединений железа (например, $\theta_{\text{эфф}}=250$ К для Fe в NiS_2) и вряд ли достижимы без образования химической связи. Моделью системы без образования химической связи (а точнее, с ван-дер-ваальсовской связью, которая обязана осуществляться и для гипотетического нейтрального примесного атома) могут быть атомы железа, замороженные в матрице инертного газа, для которых $\theta_{\text{эфф}}$ почти на порядок меньше (например, $\theta_{\text{эфф}}=61$ К для Fe и Ar).

Кроме того, мы сняли спектры ЯГР образцов состава $Ga_{2-x}F_xSe_3$ и $Ga_2S_3Fe_x$. Для таких составов даже в рамках модели [3] должно происходить замещение галлия железом с образованием обычных химических связей. Параметры и вид спектров образцов $Ga_{2-x}F_xSe_3$, совпадают с параметрами спектров образцов состава $Ga_2Se_3Fe_x$ (в одинаковых диапазонах значений примесей), это является дополнительным доказательством образования железом химических связей при сверхстехиометрическом легировании.

Таким образом, на основе экспериментальных данных по мессбауэровским спектрам можно сделать вывод о том, что атомы железа входят в решетку как Ga_2S_3 , так и Ga_2Se_3 в виде $Fe^{2+}(3d^6)$ образуя химические связи с атомами халькогенидов S , Se .

Литература

1. Насреддинов Ф.С., Подхолюзин В.П., Серегин П.П., Чирнер Х.У., Ренч.Р. Природа электрической неактивности примесных атомов железа в полупроводнике In_2Te_3 . ФТП, 1986, т.20, в.7, с.1166-1173.
2. Романов В.П., Овечкина Е.Е., Кошкин В.М. Построение шкалы изомерных сдвигов по данным ЯГР на нейтральных атомов железа. Физика низких температур. 1977, т.3, в.11, с.1486-1493.
3. Кошкин В.М., Фреймон Ю.А., Атроценко Л.В. Термодинамическая модель растворения примесей в кристаллах со стехиометрическими вакансиями. ФТТ, 1967, т.9, в.11, с.3120-3125.

İ.M. Əskərov

$\text{Ga}_2\text{Se}_3(S_3)$ DEFEKTLİ KRİSTALLARINDA ^{57}Fe AŞQAR ATOMLARININ MESSBAUER SPEKTRLƏRİNİN ANALİZİ

$\text{Ga}_2\text{Se}_3(S_3)$ kristallarında dəmir aşqar atomlarının elektron quruluşunun NQR üsulu ilə tədqiqatının nəticələri araşdırılır. Alınmış spektrlərə əsasən izomer sürüşmə, kvadrupol parçalanma və effektiv debay temperaturları təyin olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, dəmir aşqar atomları $\text{Ga}_2\text{Se}_3(S_3)$ kristallik qəfəsə daxil olaraq $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ konfiqurasiyasına malik olurlar.

I.M. Askerov

MÖSSBAYER SPECTRA ANALYSIS OF IMPURIED ATOMS ^{57}Fe IN $\text{Ga}_2\text{Se}_3(S_3)$ DEFECT CRYSTALS

The results of investigations electron structure of impuried atoms Fe in $\text{Ga}_2\text{Se}_3(S_3)$ crystals by NGR method are analysed. On the base these spectrum the isomer shift, quadrupole splitting and effective debye temperature are determined. It is established that impuried Fe atoms insert in crystal cell $\text{Ga}_2\text{Se}_3(S_3)$ and have $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ configuration.

Me_xZn_{1-x}Cr₂S₄ (Me-Fe, Co) SİSTEMLƏRİNDE MAQNİT FAZA KEÇİDLƏRİ

R.Z. SADIXOV, L.M. VƏLİYEV, Ş.O. ORUCOVA
Azərbaycan EA-nın Fizika İnstitutu, H.Cavid prospekti 33

A.O. İSMAYILOV
N.Tusi adına APU, Ü. Hacıboyov küçəsi 34

Ə.D. NAMAZOV
*Bakı Hərbi Dənizçilik məktəbi, ZIX şossesi-1
(Daxil oldu 06.04.95)*

Me_xZn_{1-x}Cr₂S₄ (Me-Fe, Co) sistemlərinin aşağı temperaturlarda maqnitlənmə və maqnit qavrayıcılığı tədqiq edilib. Oktaedrik alt qəfəsində Cr ionlarının mübadilə qarşılıqlı tə'sirinin antiferromaqnit tipdən ferromaqnit tipə keçməsi ilə bağlı olan yeni antiferro-ferrimaqnit konsentrasiyalı maqnit faza keçidi müşahidə edilib.

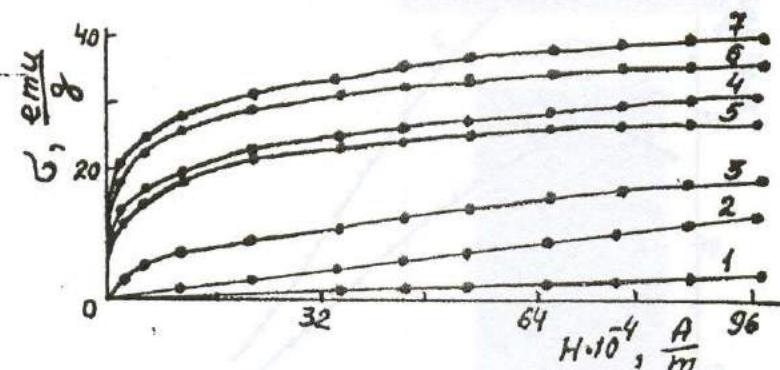
Tetraedrik alt qəfəsində Zn ionlarını Fe və Co ionları ilə əvəz etdikdə ***Me_xZn_{1-x}Cr₂S₄ (Me-Fe, Co)*** bərk məhlullar sistemlərinin maqnit xassələrinə və uyğun olaraq bir maqnitnizamlı haldan digərinə keçdiyi zaman daxili və alt qəfəs arası mübadilə qarşılıqlı tə'sirinin dəyişmə xarakterini tə'sirini aydınlaşdırmaq məqsədilə sistemin maqnitlənməsi və paramaqnit qavrayıcılığı tədqiq edilib.

Tədqiqat üçün nümunələr kvars ampulalarında tam təmiz komponentlərin qarşılıqlı tə'siri nəticəsində alınıb. Alınan maddələr toz halına salınaraq yüksək təzyiq altında presslonmış və homogenləşdirmək məqsədilə 10 gün müddətində vakuumda bişirilmişdir.

Rentgenoquruluş analizinin nəticələrinə görə bütün alınan tərkiblərin birləşmələri və kub quruluşda kristallaşlığı müəyyən edilmiş qəfəs parametrləri isə ***Fe_xZn_{1-x}Cr₂S₄*** sistemləri üçün $a=0,9990$ ($x=0,1$); $0,9990$ ($x=0,25$); $0,9992$ ($x=0,3$); $0,9992$ ($x=0,4$); $0,9994$ ($x=0,5$); $0,9996$ ($x=0,7$); $0,9997$ N.M. ($x=0,9$) və ***Co_xZn_{1-x}Cr₂S₄*** sistemləri üçün $a=0,9982$ ($x=0,1$); $0,9976$ ($x=0,2$); $0,9965$ ($x=0,4$); $0,9953$ ($x=0,6$); $0,9942$ N.M. ($x=0,8$) olduğu aşkar edilib. Nəticə Veqard qanununa uyğundur.

Maqnitlənmə 6,7; 9,5; 10,8 kiloersted intensivlikli maqnit sahələrində Domenekalli üsulu ilə rəqqaslı maqnitometrdə, maqnit qavrayıcılığı isə maqnitoelektrik tərəzisində ölçülüb. Müəyyən temperaturda spontan maqnitlənmənin qiyməti müxtəlif maqnit sahələrində ölçülən maqnitlənmənin

qiymətini maqnit sahəsinin sıfıra bərabər qıymətinə ekstropolyasiya etmək-lə təqdim edilib.



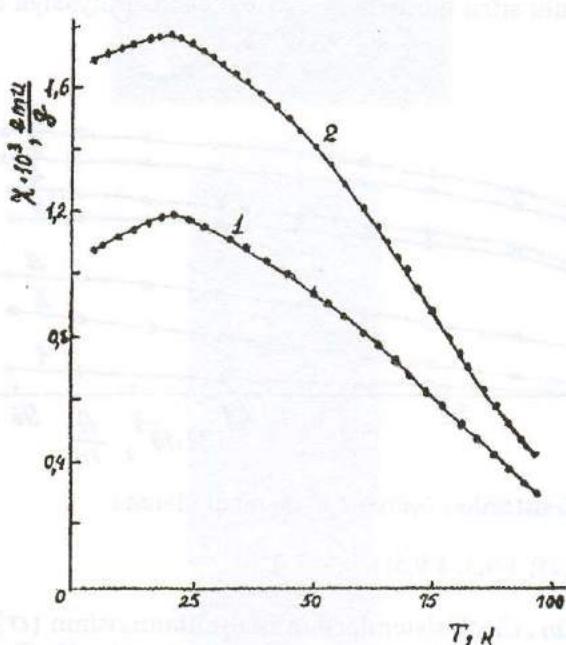
Səkil 1. Fe_xZn_{1-x}Cr₂S₄ sistemləri üçün 4,2 K-də maqnitlənmə izoterməri.

$$1-x=0,1; 2-0,25; 3-0,3; 4-0,5; 6-0,7; 7-0,9$$

1 №-li şəkildə $Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ sistemlərinin maqnitlənməsinin (σ) 4,2 K temperaturunda izoterməri verilib. Şəkildən görünür ki, $Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ ($x \leq 0,3$) sistemləri üçün $\sigma(H)$ asılılığı antiferromaqnit materiallara xas olan xəttiliyə malikdir. $Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ sistemləri üçün maqnitlənmə izoterməri analojidir. Yuxarıda göstərilən tərkiblərdə antiferromaqnetizmin mövcudluğunu maqnit qavrayıcılığının temperatur asılılığı da təsdiq edir. 2 №-li şəkildə $Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ ($x=0,25; 0,3$)-in maqnit qavrayıcılığının temperatur asılılığı verilib. $Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ sistemləri üçün uyğun asılılıq analojidir. Şəkildən göründüyü kimi, temperatur arttıkca maqnit qavrayıcılığı (χ) 4,2 K-dən başlayaraq müəyyən maksimal qiymətə qədər artır, sonra isə xətti olaraq azahr.

Maqnit qavrayıcılığının (χ) maksimum qiymət aldığı temperatur nümunələrin Neel temperaturuna uyğun gəlir. $x=0,1; 0,25; 0,3$ ($Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) sistemləri üçün həmin temperaturlar $20 \div 21$ K intervalında yerləşir, $Co_{0,1}Zn_{0,9}Cr_2S_4$ - üçün isə 10 K-ə bərabordur.

Tetraedrik alt qəfəsində Fe və Co ionlarının miqdari $x \geq 0,4$ ($Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) və $x \geq 0,2$ ($Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) intervalında x arttıkca maqnitlənmənin izoterməri spontan maqnitlənməyə malik olan maddələrə xas olan xarakter alır. Bu isə həmin tərkiblərdə ferrimaqnit quruluşun formalasdığını göstərir. Belə maqnit nizamlılığının formalasmasını həmçinin doyma maqnit momentlərinin (n) 4,2 K-də hesablanmış qiymətləri təsdiq edir. Belə ki, doyma maqnit momentlərinin 4,2 K temperaturunda hesablanmış qiymətləri $Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ üçün $1,85$ ($x=0,4$); $2,30$ ($x=0,5$); $2,03$ ($x=0,7$); $1,52$ μ_B ($0,9$) və $Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ üçün isə $1,4$ ($x=0,2$); $3,14$ ($x=0,4$); $2,79$ ($x=0,6$);

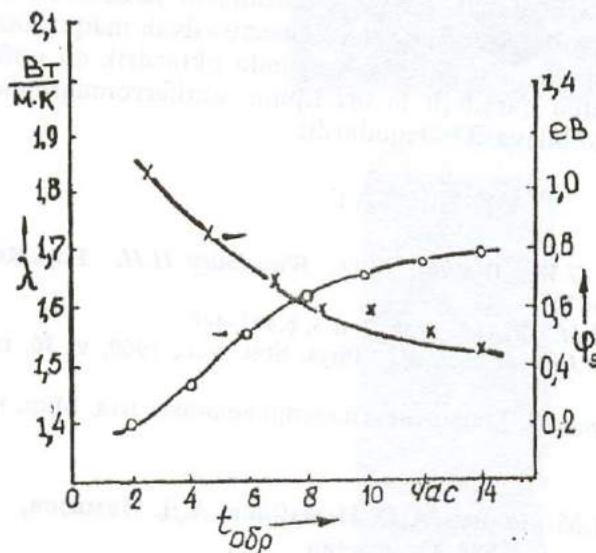


Səkil 2. $Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ ($x=0,25; 0,3$)-un maqnit qavrayıcılığının temperatur asılılığı $1-x=0,25$; $2-x=0,3$

$2,61 \mu_B(0,8)$ olduğu müəyyən edilib. Zn ionlarının Fe və Co ionları ilə tetraedrik alt qəfəsində əvəz olunduğu qəbul edilsə, doyma maqnit momentləri üçün alnan qiymətlər Neel modeli ilə hesablanmış qiymətlərə yaxın olur.

$x \geq 0,4$ olduqda güman edilir ki, $Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ sistemləri üçün doyma maqnit momentlərinin hesablanmış qiymətlərinin təcrübə qiymətlərdən müəyyən qədər artıq olması oktaedrik alt qəfəsində Cr ionlarının antiferromaqnit nizamlılığının mövcudluğu ilə bağlıdır. Digər tərəfdən bu halda təcrübə və hesablanmış qiymətlərin bir-birindən fərqlənməsi Co^{2+} ionlarının tetraedrik düyülər arasında spin-orbital qarşılıqlı tə'siri nəticəsində təmiz spin qiymətinə ($g=2$) nəzərən g faktorunun artması ilə bağlıdır. Bu nəticənin mümkünlüyü [1]-də göstərilib. Həmin mənbəyə görə spin-orbital qarşılıqlı tə'sirinin nəzərə alınması həmçinin tetraedrik əhatədə Co^{2+} ionlarının kovalentliyinə görə g faktoru üçün $g=2,4$ qiyməti alınır.

$Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ sistemlərinin spontan maqnitlənməsinin temperatur asılılığı 3Nə-li şəkildə verilib. $Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ sistemləri üçün $\sigma_s(T)$ asılılığı analogidir. Bu tərkiblərin Küri temperaturları termodinamik əmsallar metodu ilə hesablanıb [2].



Şəkil 3. $Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ tərkibinin spontan maqnitlənməsinin temperatur asılılığı ($1-x=0,2; 2-x=0,4; 3-x=0,6$).

Aparılan hesablama göstərir ki, x-in qiyməti artıqca Küri nöqtəsinin qiyməti artaraq $FeCr_2S_4$ və $CoCr_2S_4$ sistemlərin ədəbiyyatda olan qiymətlərinə yaxınlaşır [3,4]. Bu isə öz növbəsində tetra- və oktaedrik alt qəfəsləri arasında mübadilə qarşılıqlı tə'sirinin güclənməsini təsdiq edir. Lakin onu qeyd etmək lazımdır ki, n(x) asılılığı $x=0,5$ ($Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) və $x=0,4$ ($Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) olanda maksimal qiymətlər alır və sonra azalır.

$Me_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ ($Me=Fe, Co$) sistemlərində doyma maqnit momentlərinin dəyişmə mexanizmi aşağıdakı kimi izah edilə bilər. Zn ionlarını Fe və Co ilə əvəz etdikdə axırıncılar yalnız tetraedrik düyünlər arasında yerləşir. $0 \leq x \leq 0,3$ ($Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) və $0 \leq x \leq 0,4$ ($Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) intervalında xrom ionlarının oktaedrik alt qəfəsində antiferromaqnit qarşılıqlı tə'siri əsas rol oynayır, və ona görə nümunələrdə spontan maqnitlənmə olmur. Sonra isə Fe və Co ionlarının miqdarı $x=0,4$ ($Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) və $x=0,5$ ($Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$)-dən başlayaraq artıqca tetraedrik alt qəfəsində lokallaşmış maqnit momenti yaranır ki, onun tə'siri ilə oktaedrik qəfəsaltində xrom ionlarının spin maqnit momentlərinin istiqamətləri dəyişir və bu da öz növbəsində spontan maqnitlənmənin yaranmasına gotirir. $x=0,5$ ($Fe_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) və $x=0,4$ ($Co_xZn_{1-x}Cr_2S_4$) halında yəqin ki, xrom ionlarının böyük əksəriyyətinin spin maqnit momentlərinin yenidən nizamlanması qurtarır və nəticədə əsasən ferromaqnit qarşılıqlı tə'siri yaranır. Ona görə də Fe və Co ionlarının tetraedrik qəfəsaltlarında çoxalması, yəni tetraedrik alt qəfəslərdə maqnit momentinin böyüməsi yekun maqnit momentinin kiçilməsinə getirir.

Maqnit momentinin şərh olunan dəyişmə mexanizmi $Me_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ (Me - Fe , Co) sistemlərində antiferro-ferrimaqnit konsentrasiyalı maqnit faza keçidinin dinamikasını açıqlayır. Bu da öz növbəsində oktaedrik alt qəfəsində Cr ionlarının mübadilə qarşılıqlı tə'siri tipinin antiferromaqnitdən ferromaqnit tipə keçməsi ilə bilavasitə əlaqədardır.

ƏDƏBİYYAT

1. Hann F.S., Ludvig G.W., Watkins G.D., Woodbury H.H. Phys.Rev. Lett., 1960, v.5, n.10, pp.468-470.
2. Белов К.П., Горячая А.Н. ФММ, 1956, 2, н.3, с.441-446.
3. Gibart P., Dormann J.L., Pellerin Y. Phys. Stat. Sol., 1969, v. 36, n.1, pp.187-194.
4. Мемфессел З., Маммис Д. Магнитные полупроводники, изд. Мир, М., 1972, §4, с.408.

**Р.З. Садыхов, Л.М. Велиев, А.О. Исмайлов, А.Д. Намазов,
Ш.О. Оруджева**

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $Me_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ (Me - Fe , Co)

Исследованы намагниченность и парамагнитная восприимчивость системы составов $Me_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ (Me - Fe , Co) при низких температурах. Обнаружен концентрационный магнитный фазовый переход, который обусловлен изменением типа обменного взаимодействия с антиферромагнитного на ферромагнитный между ионами Cr в октаэдрической подрешетке.

**R.Z. Sadykhov, L.M. Valiev, A.O. Ismailov, A.D. Namazov,
Sh.O. Orudzheva**

THE MAGNETIC PHASE TRANSITION IN $Me_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ (Me - Fe , Co)

The magnetization and paramagnetic susceptibility of $Me_xZn_{1-x}Cr_2S_4$ (Me - Fe , Co) compound systems at low temperatures are investigated. Concentration magnetic phase transition is found which is connected with the change of exchange type interaction from antiferromagnetic on ferromagnetic one between Cr ions in octahedron sublattice.

УДК 675.5:620.192.41:678.046.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ-НИТРИДОВ И КАРБИДОВ

Х.С. АЛИЕВ, М.А. КУРБАНОВ, А.О. ОРУДЖЕВ,
М.Г. ШАХТАХТИНСКИЙ

Институт физики АН Азербайджана
370143, г. Баку, пр. Г. Джавида 33.

Приведены результаты исследования теплопроводности композита полимер-нитриды и карбиды металлов. Показано, что заметное расхождение теоретических и экспериментальных значений теплопроводности в диспергированном полимере обусловлено переходом полимерной фазы между частицами наполнителя на приповерхностный слой и межфазными взаимодействиями. Показано, что величина барьера характеризует состояние границы раздела фаз, причем с увеличением межфазного взаимодействия и усовершенствованием структуры приповерхностного слоя величина потенциального барьера уменьшается, а теплопроводность композита растет.

Широкие возможности уникальных сочетаний теплофизических, электрических, механических свойств и структуры полимеров и нитридов и карбидов металлов делают композиты на их основе эффективными материалами для создания теплопроводящих диэлектриков различных назначений. При этом важнейшее значение приобретает установление вклада структуры и электрофизическими параметров отдельных фаз и явлений на границе раздела полимер (матрица) - частицы нитридов и карбидов металлов (диспергатор) в формировании теплопроводящих свойств композитов. Указанные зависимости, которые до настоящего времени мало изучены, представляют как теоретический, так и практический интерес, так как наличие их позволяет выявить механизм увеличения теплопроводности полимерных диэлектриков после диспергирования их частицами неорганических материалов, в частности полупроводников. Отметим, что наиболее примечательной чертой полимеров с дисперсными полупроводниками наполнителями является крайняя полярность практически всех физических свойств компонентов системы. Это, в свою очередь, порождает ряд теоретических и практических проблем, приобретающих все большее значение в физике и физической технологии полимерных композитов.

Целью данной работы является выявление особенностей теплопереноса в композиционных системах полимер-нитриды и карбиды ме-

таллов на основе изучения взаимосвязи между теплопроводностью и явлениями на границе раздела фаз.

В качестве матрицы использован полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Диспергаторами являлись частицы нитрида алюминия (AlN), нитрида бора (BN), нитрида титана (Ti_3N_4), нитрида кремния (Si_3N_4), карбонитрида титана ($TiCN$) и карбида титана (TiC). Образцы получены методом горячего прессования при температуре 433К и давлении 180 МПа по технологии, описанной в [1]. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром $15 \pm 0,1$ мм. Толщина образцов варьирована от 6 до 20 мм. Теплопроводность определена на установках ОТ-1 и ИТ- λ -400.

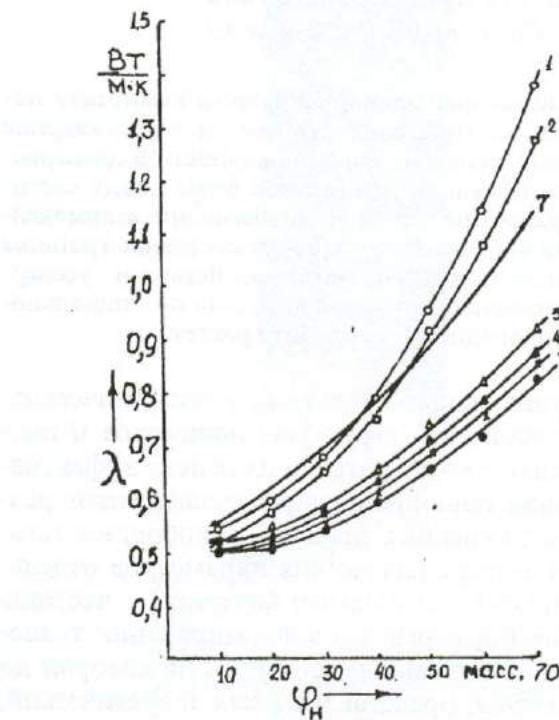


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) композитов от содержания (φ_H) наполнителя 1-ПЭВД- BN , 2-ПЭВД- AlN , 3-ПЭВД- Ti_3N_4 , 4-ПЭВД- Si_3N_4 , 5-ПЭВД- TiC , 6-ПЭВД- $TiCN$.

Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) композитов на основе ПЭВД-нитридов и карбидов металлов от содержания (φ_H) диспергаторов представлены на рис.1. Видно, что заметное увеличение λ диспергированного ПЭВД наблюдается при (φ_H) больше 30% масс. Более эффективными композитами являются ПЭВД- AlN и ПЭВД- BN .

Такие различия в значениях λ указанных композитов свидетельствуют о влиянии свойств наполнителя на теплоперенос в гетерогенной системе полимер-диспергатор. Отметим, что наиболее распространенное представление о характере теплопереноса базируется на учете теплопроводности образующих фаз [2]:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_n \frac{\lambda_H + 2\lambda_n - 2(1-\varphi_H)(\lambda_n - \lambda_H)}{\lambda_H + 2\lambda_n + (1-\lambda_H)(\lambda_n - \lambda_H)}$$

где φ_H и $(1-\varphi_H)$ - содержания дисперсной и полимерной фаз, λ_n и λ_H - теплопроводность наполнителя и полимера соответственно. Использованием этой формулы рассчитаны значения $\lambda_{\text{эфф}}$ композита ПЭВД-ВН для $\varphi_H = (10-70) \%$ масс (рис.1, кривая 7). Видно, что экспериментальные и теоретические результаты совпадают только при низких наполнениях: $\varphi_H < 30 \%$ масс. Сравнение теплопроводности композитов на основе одного и того же полимера с различными наполнителями также показывает, что коэффициенты теплопроводности композитов не пропорциональны λ_n диспергаторов. Так, например,

$$\frac{\lambda_{BN}}{\lambda_{TIC}} = \frac{300 \text{ Вт} / \text{мк}}{30 \text{ Вт} / \text{мк}} = 10 \quad \text{а для композитов на их основе}$$

$$\frac{\lambda_{\text{певд-вн}}}{\lambda_{\text{певд-тис}}} = \frac{1,4 \text{ Вт} / \text{мк}}{0,8 \text{ Вт} / \text{мк}} = 1,75. \quad \text{Видно, что отношения коэффициен-}$$

тов теплопроводности наполнителей (λ_n) и композитов на их основе не равны, что свидетельствует об определяющей роли полимерной приповерхностной фазы между частицами в теплопереносе диспергированного полимера. По нашему мнению, возникновение межфазного слоя и переход полимерной фазы в этот слой, а также отличие структуры граничного слоя от структуры полимерной матрицы являются главной причиной расхождения теоретических и экспериментальных результатов по теплопроводности композитов. Такому предположению способствуют следующие экспериментальные результаты.

1. Когда полимерная фаза переходит в межфазный слой, т.е. в слой, надмолекулярная и химическая структуры которого формируются под влиянием поверхности частиц диспергатора, теплопроводность композита заметно больше, чем теплопроводность исходного полимера λ (рис.1). Переход полимера на межфазный слой определен из температурных зависимостей ϵ , $tg\delta$ и электропроводности (σ) композитов. С увеличением содержания наполнителя (φ_H) в композите температурные максимумы указанных зависимостей сначала сдвигаются в сторону более высоких температур, а затем при $\varphi_H \geq 40 \%$ масс стабилизируются. Стабилизация температуры максимума зависимос-

тей $\varepsilon=f(T)$, $tg\delta=f(T)$ и $lg\sigma=f(T)$ связана с переходом полимерной фазы между частицами на приповерхностный слой. Именно при этом наблюдается заметный рост коэффициента теплопроводности композитов (λ_k).

2. После перехода полимера на приповерхностный слой (например при $\varphi_n = 50\%$ масс) для композита ПЭВД-*BN* отношение $\lambda_k/\lambda_n=3.5$, а $\lambda_k/\lambda_H = 5 \cdot 10^{-3}$. Это показывает, что теплоперенос в композите посредством контакта частиц диспергатора отсутствует, а он целиком определяется состоянием границы раздела фаз. Действительно, если теплопроводность композита не определялась бы приповерхностным слоем (границей раздела фаз), то значение λ_k практически было бы равным λ_H , а это экспериментально не подтверждается.

Таким образом, анализ температурных зависимостей ε , $tg\delta$ и (σ) чувствительных к структуре полимерной фазы между частицами наполнителя, возникновению граничного слоя и росту его объема, а также полному переходу полимерной фазы на приповерхностный слой в зависимости от содержания нитридов и карбидов металлов в композите указывает на изменение релаксационного поведения макромолекул вследствие образования физико-химических связей между полимерными цепями и поверхностью частиц. В частности, повышение температуры фазового перехода, обнаруживаемое из температурных зависимостей ε , $tg\delta$ и (σ) с увеличением содержания наполнителя свидетельствует о заметном ограничении подвижности цепей в результате образования дополнительных связей различной природы и изменения конформации макромолекул.

Состояние границы раздела фаз исследовано оценкой величины потенциального барьера φ_s . Высота потенциального барьера определена из зависимостей стационарного тока от напряжения и температуры. Очевидно, что φ_s зависит от реакционной способности фаз. Так, например, наличие полярных групп и галогенов в макромолекулах полимерной фазы допускает появление донорно-акцепторных связей с поверхностными атомами и молекулами частиц нитридов и карбидов металлов [2]. Существование таких химических связей несомненно приводит к уменьшению термического сопротивления границы раздела фаз. Реакционная способность неполярного порошкообразного полимера ПЭВД увеличена путем предварительной обработки его в условиях действия электрического разряда. ИК-спектры образцов из обработанного разрядом полимера показывают о появлении в цепи макромолекулы кислородсодержащих полярных групп : $C=O$; $C-O-C$; OH , $-C\frac{O}{H}$ (рис. 2). Видно, что закономерность изменения этих групп в зависимости от времени обработки разряда ($t_{об}$) практически совпадает с $\lambda=f(t_{об})$ (рис. 2, кривая 5).

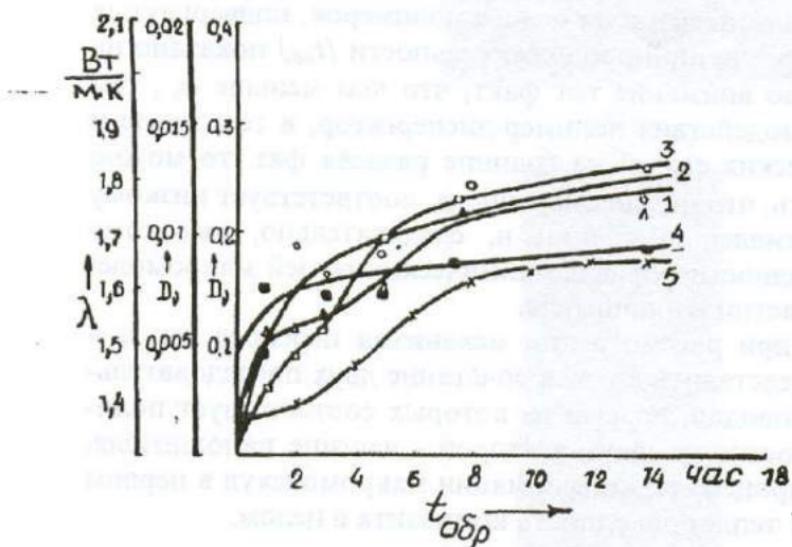


Рис.2. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) и оптической плотности (D_v) полос от времени обработки разряда. $U_{\text{обr}}=15$ кВ.

1-1230 см⁻¹ ($C-O-C$); 2 - 1650 см⁻¹ ($C=C$); 3-1735 см⁻¹ ($C=O$); 4- 3380 см⁻¹ (OH); 5 - λ .

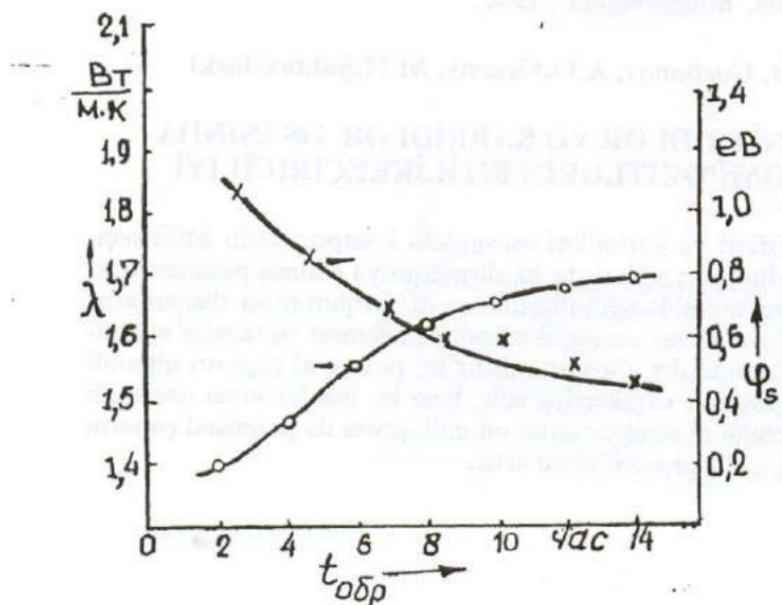


Рис.3. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) и величины потенциального барьера (φ_s) от времени обработки разряда.

Изменение величины потенциального барьера (φ_s) и коэффициента теплопроводности композитов на основе полимеров, подвергнутых воздействию разряда различной продолжительности ($t_{об}$) показано на рис.3. Если принять во внимание тот факт, что чем меньше φ_s , тем большее степень взаимодействия полимер-диспергатор, в том числе и большее число химических связей на границе раздела фаз, то можно определенно высказать, что низкое значение φ_s соответствует низкому термическому сопротивлению границ и, следовательно, высокому значению теплопроводности и физико-химических связей макромолекул с поверхностью частиц наполнителя.

Таким образом, при рассмотрении механизма переноса тепла в композите следует представить его как сочетание двух последовательно соединенных волноводов, первый из которых соответствует полимерному приповерхностному слою, а второй - частице наполнителя. Физико-химические процессы и конформации макромолекул в первом волноводе определяет теплопроводность композита в целом.

Литература

1. A.C. Джасаров, H.K.Акперов, X.C. Алиев. Теплопроводящие полимерные диэлектрик и их применение в народном хозяйстве Азербайджана. АЗНИИНТИ, Баку, 1990, 34 с.
2. В.С. Колупаев. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Львов, "Вища школа", 1980.

H.S. Əliyev, M.Ə. Gurbanov, A.O.Orucov, M.H.Şahtaxtinski

POLİMERLƏR - NİTRİDLƏR VƏ KARBİDLƏR ƏSASINDA DİELEKTRİK KOMPOZİTLƏRİN İSTİLİKKEÇİRİCİLİYİ

Polimerler-metal nitridləri və karbidləri əsasındakı kompozitlərin istilikkeçiriciliyi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, disperqasiya edilmiş polimerdə istilikkeçiriciliyinin nəzəri və təcrubi qiymətlərinin xeyli fərqlən-məsi disperqator hissəcikləri arasındakı polimer fazasının keçid təbəqəyə keçməsi və fazalar arasındakı qarşılıqlı tə'sir ilə əlaqədardır. Göstərilmişdir ki, potensial çəperin qiyməti fazalar arası sərhəddin qiymətini xarakterizə edir, belə ki, fazalar arası qarşılıqlı tə'sir artıqca və keçid təbəqənin strukturunun təkmilləşməsi ilə potensial çəperin qiyməti azalır, kompozitin istilikkeçiriciliyi isə artır.

**Kh. S. Aliev, M.A. Kurbanov, A.O. Orudzhev
M.G.Shakhtakhtinskij.**

**THERMAL CONDUCTION OF THE DIELECTRIC
COMPOSITES BASED ON THE POLYMERS-NITRIDES AND
CARBIDES.**

There have been given the results of thermal conductivity investigation of polymer-metal nitrides and carbides composites. It is shown that distinct divergence of theoretical and experimental values of thermal conductivity in dispersion polymer is caused by the transition of polymer phase between the filler particles on transition layer and the interphase interactions. The barrier quantity characterizes the phase boundary states and by the increasing of interphase interaction and improvement of structure of transition layer the potential barrier quantity decreases, but the thermal conductivity of composite increases.

Получены результаты изучения теплопроводности полимерных композитов на основе металлических нитридов и карбидов. Показано, что значительное расхождение теоретических и экспериментальных значений теплопроводности в дисперсионном полимере обусловлено переходом полимерной фазы между частицами наполнителя на переходном слое и взаимодействием фаз. Барьерная величина характеризует состояние границы фаз и с увеличением взаимодействия фаз и улучшением структуры переходного слоя потенциальный барьер уменьшается, но теплопроводность композита возрастает.

Получены результаты изучения теплопроводности полимерных композитов на основе металлических нитридов и карбидов. Показано, что значительное расхождение теоретических и экспериментальных значений теплопроводности в дисперсионном полимере обусловлено переходом полимерной фазы между частицами наполнителя на переходном слое и взаимодействием фаз. Барьерная величина характеризует состояние границы фаз и с увеличением взаимодействия фаз и улучшением структуры переходного слоя потенциальный барьер уменьшается, но теплопроводность композита возрастает.

УДК 536.6

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ ВЕТВЕЙ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ.**

Ф.К. АЛЕСКЕРОВ, А.Ш. АЛИЕВ, К.Ш. КАХРАМАНОВ.

*НПО "СЕЛЕН" Института физики АН Азербайджана
370143, Баку, ул. Ф.Агаева, 14.
(Поступило 15.01.96)*

Рассматривается теория способа определения коэффициента теплопроводности полупроводниковых материалов, в котором исключена основная погрешность известных абсолютных и сравнительных способов измерения коэффициента теплопроводности, обусловленная сложностью точного определения величины теплового потока, проходящего через образец, и тепловых потерь с боковой поверхности.

Описан трехстадийный цикл экспериментальных измерений, позволяющий определить экспрессным способом коэффициенты теплопроводности, термоэдс и электропроводности, измерения которых сводятся к определению перепадов температур между внешней средой и гранями образца, в котором создают электрическое поле с различными характеристиками.

Результирующая температурно-энергетическая эффективность полупроводникового термоэлемента зависит от соответствия термоэлектрических свойств полупроводниковых материалов - коэффициентов термоэдс, α , электропроводности σ и теплопроводности χ , предварительно используемых в расчетах, тем реальным свойствам, которые имеют материалы в полупроводниковых ветвях.

Поэтому одним из обязательных этапов, который должен быть предусмотрен в технологическом процессе изготовления термоэлементов, является экспрессное определение термоэлектрических свойств полупроводниковых материалов непосредственно в ветвях, уточнение их реальных температурных зависимостей, отбраковка образцов, свойства которых оказываются несоответствующими задаваемым при расчетах. При этом особая сложность состоит в разработке экспрессного способа определения коэффициента теплопроводности большего количества полупроводниковых образцов.

Разработан способ определения коэффициента теплопроводности полупроводниковых материалов непосредственно в ветвях термоэлементов.

Теория способа основывается на определении температурных полей в полупроводниковом образце, в котором последовательно создают электрическое поле с различными характеристиками, поверхность которого, кроме теплоконтактной грани с температурой T_1 , находится в теплообмене с внешней средой с температурой T_c .

Распределение температуры в образце в общем случае находится из решения дифференциального уравнения стационарной теплопроводности:

$$\frac{d^2T(\bar{x})}{d\bar{x}^2} + \frac{\sigma J^2 l^2}{\alpha \pi S^2} - \frac{\beta p l^2}{\alpha S} (T(\bar{x}) - T_c) = 0 \quad (1)$$

с граничными условиями

$$\bar{x} = 0 \quad T(\bar{x}) = T_1, \quad (2)$$

$$\bar{x} = 1 \quad \frac{dT(\bar{x})}{d\bar{x}} = -\left(\xi \frac{\beta \cdot l}{\alpha} \pm \alpha \frac{Jl}{\pi S}\right)(T(\bar{x}) - T_c) \pm \frac{\alpha Jl}{\pi S} T_c \quad (3)$$

где x - координата; $\bar{x} = \frac{x}{l}$ - с безразмерная координата; l - длина, м; p - периметр, м; S - площадь, m^2 ; J - ток, А; U - напряжение, В; β - коэффициент теплоотдачи, $Вт \cdot м^2К^{-1}$; ξ - параметр, учитывающий влияние термопары и токопроводящей проволоки на интенсивность теплоотдачи со свободной грани образца.

Здесь "±" соответствует различным направлениям протекающего через образец электрического тока.

Решение уравнения (1) с граничными условиями (2) и (3) имеет вид

$$T(\bar{x}) = \left((T_1 - T_c) - \frac{I^2}{\sigma \beta p S} \right) \left(\left(\xi \frac{\beta l}{\alpha} \pm \frac{\alpha l I}{\pi S} \right) sh \omega (1 - \bar{x}) + \right. \\ \left. + \omega ch \omega (1 - \bar{x}) - \left(\frac{I^2}{\sigma \beta p S} \left(\xi \frac{\beta p l}{\alpha} \pm \frac{\alpha l I}{\pi S} \right) \pm \frac{\alpha l I}{\pi S} T_c \right) sh \omega \bar{x} \right) \times \\ \times \left(\left(\xi \frac{\beta l}{\alpha} \pm \frac{\alpha l I}{\pi S} \right) sh \omega + \omega ch \omega \right)^{-1} + \frac{I^2}{\sigma \beta p S} + T_c \quad (4)$$

где

$$\omega = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\beta p}{\alpha S} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Рассмотрим частные случаи, соответствующие различным стадиям экспериментальных измерений.

В случае отсутствия электрического тока, т.е. при $I=0$, температура свободной грани образца $T_2^{(0)}$ определяется из уравнения:

$$T_2^{(0)} = (T_1 - T_c) \left(ch\omega + \xi \frac{\beta l}{\alpha x} sh\omega \right)^{-1} \quad (6)$$

Проведя несложные преобразования, можно получить:

$$\varphi_0 = ch\omega + \xi \frac{S}{p_1} \omega sh\omega \quad (7)$$

где

$$\varphi_0 = (T_1 - T_c) / (T_2^{(0)} - T_c) \quad (8)$$

Уравнение (7) устанавливает неявную связь между коэффициентом теплопроводности полупроводникового образца, интенсивностью теплообмена боковой поверхности с внешней средой, температурами торцов образца и внешней средой, геометрическими размерами образца.

В [1] разработан вариант реализации способа измерения теплопроводности, основывающийся на изложенном выше физическом подходе. При этом установлено, что погрешность определения ω по уравнению (7) при измерении φ_0 посредством баланса термопарных сигналов в резистивном мосту, при выполнении условий $\varphi_0 > 1,2$, меньше 1%.

Недостаток этого способа заключается в экспериментальной сложности, состоящей в необходимости одновременного проведения комплекса измерений как параметров, определяющих коэффициент теплоотдачи β , так и разности температур между теплоконтактной поверхностью и свободной гранью образца и внешней средой.

Рассмотрим случай, когда через образец пропускают переменный ток, не вызывающий выделения теплоты Пельтье на спаях образца.

В этом случае температуру свободной грани образца $T_2^{(1)}$ можно определить по формуле:

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ...

$$T_2^{(1)} = \frac{1}{\varphi_0} \left(T_i - T_c - \frac{I^2}{\sigma \beta p S} - \xi \frac{I^2 l}{\sigma \alpha S p \omega} \operatorname{sh} \omega \right) + \frac{I^2}{\sigma \beta p S} + T_c \quad (9)$$

Совместно решая уравнения (5) и (9) относительно коэффициента теплопроводности, получим:

$$\alpha = \frac{I U L F_1}{(T_i - T_c) \left(\frac{\varphi_0}{\varphi_1} - 1 \right)^3} \quad (10)$$

где

$$F_1 = (c h \omega - 1) \cdot \omega^{-2} \quad (11)$$

$$\varphi_1 = (T_i - T_c) / (T_2^{(1)} - T_c) \quad (12)$$

Следовательно, для определения коэффициента теплопроводности полупроводникового образца необходимо измерение величины джоулевых тепловыделений в образце, измерение геометрических размеров, а также отношений первого и второго электрических сигналов, определяющих разности температур между внешней средой и теплоконтактными свободными гранями при отсутствии и пропускании через образец переменного тока.

Здесь исключена погрешность известных абсолютных и сравнительных способов измерения коэффициента теплопроводности [1,2], обусловленная сложностью точного определения величины теплового потока, проходящего через образец, и тепловых потерь с боковых поверхностей.

Рассматривая образец при пропускании постоянного тока, значение силы которого равно действующему значению силы переменного тока в предыдущей стадии, из уравнений (4) и (10) можно определить коэффициент термоэдс. Этот способ базируется на учете эффекта Пельтье и сводится к дополнительному измерению нового значения температуры свободной грани $T_2^{(2)}$ и разности температур между внешней средой и свободной гранью:

$$\alpha = \frac{\left(1 - \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right) \cdot U F_2}{\left(1 - \frac{\varphi_1}{\varphi_0} \right) \cdot T_2^{(2)}} \quad (13)$$

где

$$F_2 = (ch\omega - 1) (\omega sh\omega)^{-1} \quad (14)$$

$$\varphi_2 = (T_1 - T_c) / (T_2^{(2)} - T_c) \quad (15)$$

Значения F_1 и F_2 , как показано в [3], можно определить с большой точностью и графическим путем.

Описанный выше трехстадийный цикл экспериментальных измерений позволяет определить экспрессным методом коэффициенты термоэдс, электро- и теплопроводности полупроводниковых образцов в интервале температур, соответствующем уровням эксплуатации термоэлементов.

Проводилось измерение температурных зависимостей термоэлектрических свойств полупроводниковых образцов *n*-типа (96% (мол) $Bi_2Te_3 + 4\%$ (мол) $Bi_2Se_3 + 0.046$ (вес) $CdCl_2$) и *p*-типа (75% (мол) $Sb_2Te_3 + 25\%$ (мол) $Bi_2Te_3 + 4\%$ (вес) Te), изготовленных в виде ветвей термоэлемента, в диапазоне температур 250...350К (рис.1).

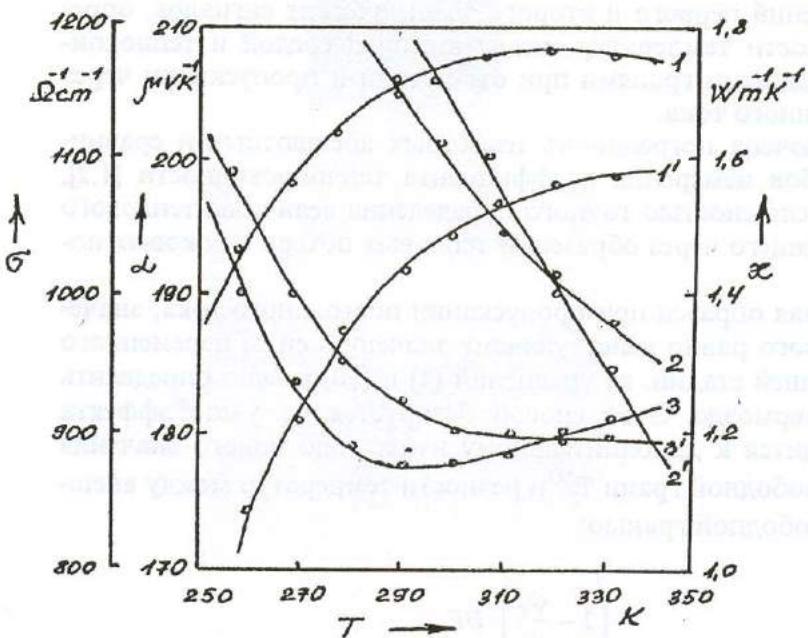


Рис.1. Зависимость параметров ветвей термоэлемента от температуры.
1,2,3 - материал *n*-типа; 1',2',3' - материал *p*-типа; 1 - термоэдс;
2 - электропроводность; 3 - теплопроводность

Как показывает анализ, погрешность измерения коэффициентов термоэдс, электро- и теплопроводности при единичных измерениях не превышает, соответственно, 4%, 1-3% и 1-2%, а при серийных измерениях - 7%, 3-6% и 4-5%.

Рассмотренный способ определения теплопроводности полупроводниковых образцов может быть использован при экспрессном измерении коэффициентов термоэдс, электро- и теплопроводности большего числа полупроводниковых ветвей непосредственно в процессе изготовления термоэлементов.

Литература

1. А.с. № 1636753; МКИ 01 К 25/18. Способ измерения коэффициента теплопроводности полупроводникового образца.
2. В.А.Осипова. Кн. "Экспериментальное исследование процессов теплообмена". М., "Энергия", 1979, 320 с.
3. Патент № 1790759 Г 01 № 25/18. Способ измерения коэффициента теплопроводности электропроводящего образца.

F.K. Ələskərov, A.Ş. Əliyev, K.Ş. Qəhrəmanov

TERMOELEMENTDƏ YARIMKEÇİRİCİ MATERİALLARIN İSTİLİKKEÇİRMƏ ƏMSALININ TAPILMASI ÜSULU

Məqalədə yarımkəçirici materialların istilikkeçirmə əmsalinin tapılması üsuluna baxılır. Nümunədən keçən və nümunənin kənar səthlərindən ətraf mühitə verilən istilik sellərinin ölçülməsi ilə bağlı olan mə'lum mütləq və müqayisə metodlarının əsas xətası məqalədə verilmiş üsulda aradan qaldırılmışdır.

Ölçmə əməliyyatları ardıcıl olaraq bir neçə növ elektrik sahəsi yaradılmış nümunənin səthləri ilə ətraf mühit arasındakı temperaturlar fərqiinin ölçülməsindən ibarətdir. Yüksek sür'ətli üç mərhələli ölçmə əməliyyatları yarımkəçirici materialın istilikkeçirmə termoeds və elektrikkeçirmə əmsallarının tapılmasına imkan verir.

F.K.Aleskerov, A.Sh.Aliev, K.Sh.Kakhramanov.

DETERMINATION METHOD OF THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENTS OF SEMICONDUCTOR MATERIALS OF THERMOELEMENT ARMS.

The theory of the method of thermal conductivity coefficient determination of the semiconductor materials is considered. In this method the main error of the known absolute and comparative measurements of thermal conductivity coefficient coursed by complexity exact determination of the heat flux value passing through the sample and thermal from lateral surface is excluded.

It has been presented the three-stage cycle of experimental measurements allowing to determine by the rapid method the thermal conductivity coefficients,

thermoelectromotive force and electric conductivity, measurements of which are reduced to determination of temperature gradients between the external medium and the sample faces where the electric field with different characteristics are created.

Прибор для измерения термоэлектродвижущей силы и электропроводности включает измерительную ячейку с тремя электродами, из которых один из них имеет зазорную щель, и измерительный блок, состоящий из блока измерения термоэлектродвижущей силы и блока измерения электропроводности. Измерительная ячейка имеет форму куба с отверстиями для прокладки проводов и соединений. Внутри измерительной ячейки расположены три электрода, из которых один имеет зазорную щель. Измерительный блок имеет блок измерения термоэлектродвижущей силы и блок измерения электропроводности.

Измерительный блок измерения термоэлектродвижущей силы включает измерительную ячейку с тремя электродами, из которых один из них имеет зазорную щель, и измерительный блок, состоящий из блока измерения термоэлектродвижущей силы и блока измерения электропроводности. Измерительная ячейка имеет форму куба с отверстиями для прокладки проводов и соединений. Внутри измерительной ячейки расположены три электрода, из которых один имеет зазорную щель. Измерительный блок имеет блок измерения термоэлектродвижущей силы и блок измерения электропроводности.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДДЕРЖИВАЮЩЕГО МАТЕРИАЛА

Прибор для измерения термоэлектродвижущей силы и электропроводности поддерживаемого материала, включающий измерительную ячейку с тремя электродами, из которых один из них имеет зазорную щель, и измерительный блок, состоящий из блока измерения термоэлектродвижущей силы и блока измерения электропроводности. Измерительная ячейка имеет форму куба с отверстиями для прокладки проводов и соединений. Внутри измерительной ячейки расположены три электрода, из которых один имеет зазорную щель. Измерительный блок имеет блок измерения термоэлектродвижущей силы и блок измерения электропроводности.

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ БЛОК ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Измерительный блок для измерения термоэлектродвижущей силы и электропроводности, включающий измерительную ячейку с тремя электродами, из которых один из них имеет зазорную щель, и измерительный блок, состоящий из блока измерения термоэлектродвижущей силы и блока измерения электропроводности.

Измерительный блок для измерения термоэлектродвижущей силы и электропроводности, включающий измерительную ячейку с тремя электродами, из которых один из них имеет зазорную щель, и измерительный блок, состоящий из блока измерения термоэлектродвижущей силы и блока измерения электропроводности.

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ НА ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА ГЛУБОКИМИ ЦЕНТРАМИ В $Ga_{1-x}In_xAs$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

М.И. АЛИЕВ, Ш.Ш. РАШИДОВА

*Институт физики АН Азербайджана,
370143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33.
(Поступило 16.10.95)*

Исследование глубокого центра в облученных электронами кристаллах $GaAs$, легированном различными примесями показало, что наблюдаемый глубокий центр при $h\nu = 0,41$ Эв после облучения сохраняется, а изменение коэффициента поглощения обусловлено влиянием как первичных, так и вторичных радиационных дефектов.

Исследовано ИК поглощение в чистых монокристаллах $Ga_{0.95}In_{0.05}As$ и $GaAs$, а также легированных Te , Se и Zn примесями. При $\lambda=3$ мкм в ИК спектре обнаружен пик поглощения, величина которого изменяется, а местоположение остается неизменным с температурой [1]. Этот пик обусловлен поглощением глубокими центрами.

Методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) были изучены глубокие центры в тройных и четверных сплавах $InGaP$ и $InGaAsP$ [2]. Обнаружено, что полуширина спектра РСГУ в сплавах расширяется в интервале температур от 92 до 300К.

На рис.1 показана зависимость коэффициента поглощения от температуры для кристаллов $Ga_{0.95}In_{0.05}As$ ($n=2 \cdot 10^{17}$ см⁻³, кривая 1) и $GaAs$ ($n=4.7 \cdot 10^{17}$ см⁻³, кривая 2). Коэффициент поглощения растет с увеличением температуры и, достигнув максимума в окрестности $T=185$ К, уменьшается до прежнего значения.

Результаты исследований глубокого центра в образце $GaAs <Te>$ до и после облучения представлены на рис. 2. Как видно, в образце с большой концентрацией носителей заряда ($n = 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³, кривая 2) глубокий уровень после облучения исчезает (кривая 2'), а в образце с меньшей концентрацией ($n = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³, кривая 1) местоположение максимума на спектре не меняется, но значение коэффициентов поглощения увеличивается (кривая 1').

На рисунке 3а показано изменение коэффициента поглощения под влиянием электронного облучения в образцах $GaAs <Sn>$ при концентрациях носителей заряда $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1) и при $n = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (кривая 2). Влияние облучения на максимум пика поглощения в $GaAs <Zn>$ показано на рисунке 3в.

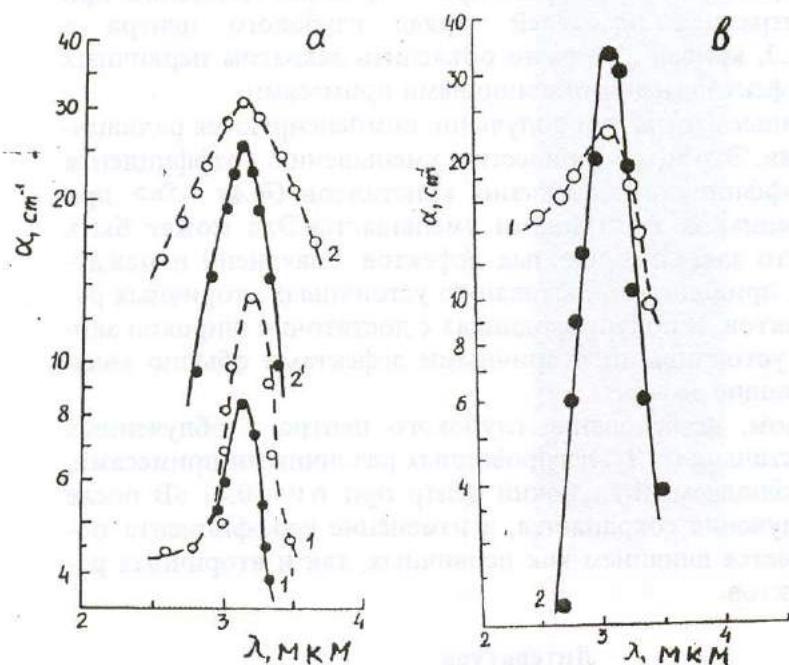


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в $GaAs <Sn>$ (а) до (1 и 2) и после (1' и 2') облучения и $GaAs <Zn>$ (в) до (1 и 2) и после (1' и 2') облучения.

Как видно во всех случаях, положение обнаруженного уровня при $h\nu = 0.41$ эВ после облучения не изменяется. При этом исключением является $GaAs <Te>$ с высокой концентрацией носителей заряда ($5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Установлено, что при переходе от арсенида галлия к твердым растворам наблюдается уширение максимума коэффициента поглощения, которое, по-видимому, связано с влиянием разупорядоченности сплава (рис.1, кривая 1).

Как известно, в легированном арсениде галлия при облучении электронами образуются изолированные радиационные дефекты, представляющие собой комплексы собственных структурных наруше-

ний. Легирующие примеси не принимают участия в образовании этих комплексов [3]. Так как в *GaAs* теллур является мелким донором, и при высоком уровне легирования примеси ведут себя необычно. Образуя комплексы, они могут оказать влияние на величину квантового выхода излучения и на характер люминесценции глубоких центров в *GaAs* *n*-типа [4]. По-видимому, увеличение максимума коэффициента поглощения глубокого центра в *GaAs* <*Te*> (рис.2, кривая 1) связано со структурными дефектами, вводимыми при облучении. Поведение при высоких концентрациях носителей заряда глубокого центра в *GaAs* <*Te*> (рис.2, кривая 2) можно объяснить захватом первичных радиационных дефектов мелкими донорными примесями.

Ионизированные атомы при облучении компенсируются радиационными дефектами. Это может привести к уменьшению коэффициента поглощения. Коэффициент поглощения кристаллов *GaAs* <*Sn*> при облучении ускоренными электронами уменьшается. Это может быть объяснено тем, что захват первичных дефектов - вакансий и междуузельных атомов, приводит к образованию устойчивых вторичных радиационных дефектов. В полупроводниках с достаточно широкой запрещенной зоной устойчивыми вторичными дефектами обычно являются компенсирующие дефекты.

Таким образом, исследование глубокого центра в облученных электронами кристаллах *GaAs*, легированных различными примесями, показало, что наблюдаемый глубокий центр при $h\nu = 0.41$ эВ после электронного облучения сохраняется, а изменение коэффициента поглощения объясняется влиянием как первичных, так и вторичных радиационных дефектов.

Литература

1. М.И.Алиев, Х.А.Халилов, А.С.Аббасов, Г.Б.Ибрагимов. "Труды VI Всесоюзного совещания по исследованию *GaAs*". Том 1, с.158-160, Томск, 1987.
2. Junju Yashimo, Masami Tachikada, Naotoshi Matsuda, Masashi Mizuta and Hiroshi Kukimoto. Japanse Journal of Applied Physics. Vol.23, No.1, January, pp.h29-h31 (1984).
3. С.И.Чикичев, В.А.Калухов. Письма в ЖТФ, 1983, том 9, вып.20, с.1221-1224.
4. А.Милис. Кн. "Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках". Изд. "Мир", 1977, с.73-75.

M.İ. Əliyev, Ş.Ş. Rəşidova

Ga_{1-x}In_xAs KRİSTALLARINDA İŞİĞİN DƏRİN SƏVİYYƏLƏRLƏ
UDULMASINA NİZAMSIZLIĞIN TƏ'SİRİ

Müxtəlif aşgarlı *GaAs* kristallarındaki dərin səviyyəyə şüalanmanın tə'siri tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, müşahidə olunan $h\nu = 0,41$ eV səviyyəsi şüalanmanın tə'siri ilə spektrdə vəziyyətini dəyişmiş və udulma əmsalının qiymətinin dəyişməsi birinci və ikinci növ radiasiya effektlərinin yaranması ilə izah edilir.

M.I. Aliyev, Sh.Sh. Rashidova

**EFFECT OF DISORDER ON LIGHT ABSORPTION OF BY
DEEP LEVELS IN *Ga_{1-x}In_xAs* ($0 \leq x \leq 0.5$)**

Investigation of deep center in the electron-irradiated *GaAs* crystals doped with different impurities showed that the observed deep level at $h\nu = 0.41$ eV is retained after electron irradiation and the variations in the values of the absorption coefficients are due to the influence of the primary and secondary radiation defects.