

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

---

4

# Fizika

Cild

VI

2000

Bakı \* Elm

# ON MECHANISM OF THE ELECTRET EFFECT IN THE POLYMERS, DISPERSED BY THE PARTICLES OF THE PIEZOELECTRIC MATERIALS

**M.M. KULIEV, S.N. NIFTIEV, S.N. MUSAeva, I.A. FARADZHZAde,**  
**M.G. SHAKHTAKHTINSKY, M.A. KURBANOV**  
*Institute of Physics of Academy of Sciences of Azerbaijan*  
*H. Javid, av. 33, Baku, 370143*

In this article the results of investigation for reveal of the formation mechanism of the electret effect in polymer-piezoelectric heterogeneous system are presented. It is shown, that a volume submicro- and microsections (the polymer domains) formed at the dispersion by piezoelectric particles of thermoplastic polymers (PE, PP, PVDF) are not the determining elements in the formation of the electret state of composites. Oriented domains of piezoparticles that form with injected boundary charges the quasistationary system are responsible for the formation of stable electret state of the composite.

It is known, that thermoplastic polymer materials- polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinylidene-fluoride (PVDF) have the low electret properties, although the induced materials have high physico-mechanical and dielectric characteristics [1]. It is also known, that for the formation of stable electret state in dielectrics it is necessary to form in them the two types of charges: homo- and heterocharges [2]. Taking into account that indicated polymers are non-polar (PE, PP) and weakly polar (PVDF) dielectrics then it can make a conclusion that the formation in them a quasi-stable system consisting of the oriented dipole and injected charge is not possible practically. Despite of the fact that indicated polymer materials after electrothermopolarization have the high electret potential difference ( $U_e$ ), or electret charge  $Q$ , but the dependences of  $U_e$  and  $Q$  on time interruptedly decrease (Fig.1). The non-stable electret state in indicated materials may be related with the absence in them the stable and easily relaxed dipole orientation polarization. Such polarization in polymers, as it is shown early was created by means of dispersion of ones by the strongly polar piezoelectric particles [3].

hedral structure (PCR-3M) at the certain volume fraction of piezophase have high electret properties.

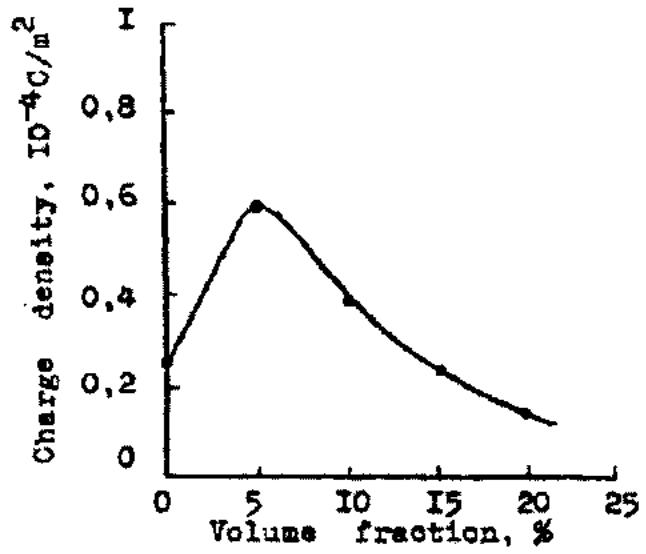


Fig.2. The dependence of the stabilized surface charge density ( $Q$ ) on volume fraction ( $\phi$ ) of the piezoceramics for PP/PCR-3M composite.

On the base of earlier presented model we have shown, that the formation causes of stable electret effect in polymer-piezoelectric composites relate with the formation in them a quasi-neutral relaxed system of oriented domain-injected on the phase boundary charge.

However it may be assumed that in the case of (PVDF) the formation of stable electret state in PVDF/PCR-3M composite is not related with domain polarization of piezoparticles and the advent of micro- and submicropolar polymer domains in the volume of polymer matrix takes place. The absence of electric field on the piezoparticle in electrothermopolarization process due to the great value of dielectric constant of the piezophase confirms this proposition [2,3]. It is noted, that the problem of polarization of polymer-piezoelectric composites is reduced to the creation of maximal polarization of dispersed particles in a polymer phase and its retention in a long time. It is known, that piezoceramic polarization of PCR-3M type are made usually at the electric field strength order to 3-5 MV/m [4,5]. In this case the residual polarization value in the piezoceramics is equal to  $0.3 \pm 0.4$

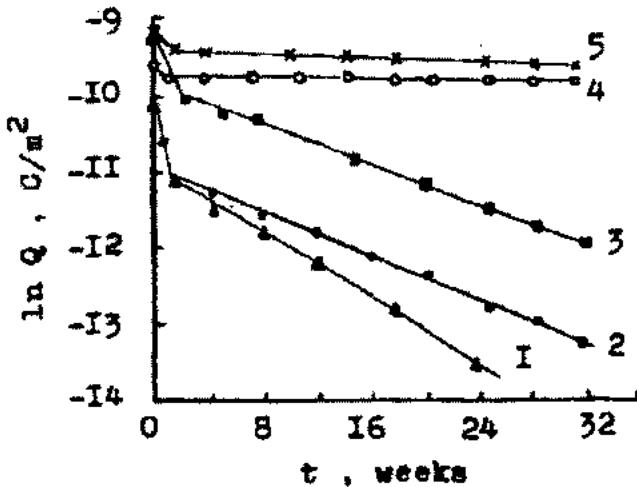


Fig.1. The dependence of effective surface electret charge density ( $\ln Q_e$ ) on storage time ( $t$ ). 1 - HDPE; 2 - LDPE; 3 - PP; 4 - HDPE/PCR-3M; 5 - PP/PCR-3M ( $\phi = 10\% \text{ vol.}$ ).

From Fig.1 (curves 4, 5) and Fig.2 it is seen that composites on the basis of PE and piezoelectric ceramics of rhombo-

that it corresponds to the theoretically value. Polarization of the composite is carried out at the electric field strength of  $3\div8$  MV/m, i.e. it practically coincides with polarization conditions of piezoceramics used as piezofillers. The polarization temperature interval of the piezocomposite and PCR-3M practically coincides:  $320\div433$  K [4]. The electric field strength value on the piezoparticle the initial step of composite polarization was determined with the account of dielectric constant of phases and the ratio of  $H/D$ , where  $D$  - piezoparticle diameter,  $H$  - sphere interphase layer diameter with thickness of  $H-D$ , the structure of which is formed by the interphase interactions of various nature (Fig.3). The dielectric constant of interphase layer in the first approximation can be taken as dielectric constant of the composite. The piezoparticle is considered one-domain for simplicity. In [6] the problem of the electric field strength determination within one-domain crystallite surrounding by glassy-phase practically coinciding with our problem is considered. Using the solution of Laplas equation for the system given in Fig.3, under boundary conditions that take into account of the potential or tangential component of electric induction continuity at the

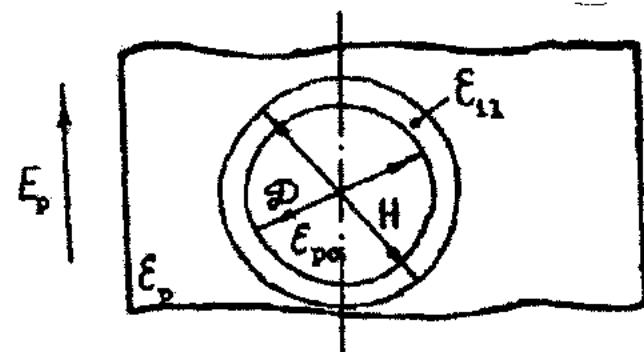


Fig.3. Spherical piezoparticle surrounding by the polymer phase  
 $\epsilon_p$ ,  $\epsilon_{pc}$  and  $\epsilon_{11}$  - dielectric constants of the polymer, piezoparticle and interphase layer, correspondingly.  
 $E_p$  - polarization electric field strength

boundary transition in [8] it is obtained the expression for the field strength within one-domain crystallite

$$E = \frac{9\epsilon_p \epsilon n_k E_p}{(2\epsilon_p + \epsilon) (2\epsilon + \epsilon_{pc}) + 2 \frac{H^3}{D^3} (\epsilon - \epsilon_{pc}) (\epsilon_p - \epsilon)} \quad (1)$$

For domains the "c" axis of which coincides with  $E_p$  vector ( $180^\circ$ -domains)  $n_k=1$ . If the value of  $H/D$  appreciably is more than 1, then the field within one-domain crystallite decreases distinctly. Using the piezoparticle of  $200$   $\mu m$  diameter the thickness of the obtained composite sample on the base of PP changes from  $220$  to  $280$   $\mu m$ . The value of  $E$  calculated by formula (1) for PP/PCR-3M composites of indicated thickness is equal to:  $E \approx (0,012 \div 0,07) E_p$ .

In [7] for composites it is introduced local field coefficient ( $L_E$ ) of the electric field strength determined as the ratio of local field ( $E$ ) in the internal piezoelectric sphere to the average field ( $E_p$ ). For calculation of  $L_E$  it is presented the following expression

$$L_E = \frac{3\epsilon_p}{2\epsilon_p + \epsilon_{pc} + \Phi(\epsilon_p - \epsilon_{pc})} \quad (2)$$

where  $\epsilon_p$ ,  $\epsilon_{pc}$  and  $\epsilon$  - dielectric constants of the polymer, piezoceramics and composite, correspondingly;  $E_p$  - polarization electric field strength;  $\Phi$  - volume fraction of piezoparticles.  $L_E=0,032$ ,  $E=0,032 E_p$  at  $\Phi=0,05$  for PP/PCR-3M composite. If  $E$  is determined using formulas (1) and (2), then we obtain  $E=0,1 \div 0,2$  MV/m. It is seen that  $E$  on the piezoparticle by an order smaller as it's electric field strength polarization. The obtained results show that other electron-ion and polarization of piezoparticles dispersed in the polymer [3].

Table

Composites	Polarization regime		Electret potential difference $U_e$ , V	Charge decay time to zero, hours
	$E_p$ , MV/m	$T_p$ , K		
HDPE/CaTiO <sub>3</sub> $\Phi=5\%$ vol.	5	373	124	$\leq 72$
	10	373	145	
	14	373	182	$\leq 100$
	5	393	115	$\leq 48$
	10	393	135	$\leq 12$
HDPE/SiO <sub>2</sub> $\Phi=5\%$ vol.	5	373	140	$\leq 72$
	10	373	170	
	5	393	117	$\leq 75$
	10	393	108	
	14	393	124	
PP/CaTiO <sub>3</sub> $\Phi=5\%$ vol.	5	373	105	$\leq 75$
	10	373	122	
	14	373	140	
PVDF/TiO <sub>2</sub> $\Phi=10\%$ vol.	6	413	150	$\leq 9$
PVDF/CaTiO <sub>3</sub> $\Phi=20\%$ vol.	6	413	200	

Theoretical modeling of polarization process of piezoelectric or polymer domains in heterogeneous systems, polymer-piezoelectric in particular, is fraught many assumptions. Therefore we are chosen physical modeling method. For this purpose the polymer matrix is dispersed by inorganic fillers of various dielectric constants:  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CaTiO_3$ . The study of electret properties of composites on the bases of polymers and indicated fillers shows that these electrets are not stable (Table).

The change of polymer structure after introduction of inorganic fillers is observed for diffractograms, IR and EPR-spectrums, DTA [8]. The obtained results show, that the dispersion of polymers by PCR-3M,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CaTiO_3$  particles leads to identical change of physicochemical polymer structure. If a disturbance of physicochemical structure of the matrix at the dispersion (the formation of polymer domains) maintains the electret charge stability, then the stable electret

state in composites is formed by filler type independent (which have metastable domain-orientation polarization or ones have not it). The electrets with high surface density and stability of the charge are formed from composites only dispersed by PCR-3M piezoceramics that has metastable domain orientation polarization and high Curie temperature. Hence follows that the main factor of stable electret state formation of composites on the bases of polymers and piezoelectrics is non-polymer-domain polarization, and piezoelectric domain-orientation polarization takes place. Of course, the stabilized in various traps charges (external residual polarization) make great contribution in the stable electret state formation of composites. Namely these charges as we are shown earlier [8], form interrelated stable charge system with oriented domains of piezoparticles maintaining in the result the electret charge stability of composites.

- 
- [1] G.A. Lucheykin. In "Polymer electrets", Moscow, 1984, 184.
  - [2] B.I. Sazhin. In "Electric properties of polymers", Lenigrad, 1986, 224.
  - [3] M.A. Kurbanov, A.I. Mamedov, M.G. Shakhtakhtinsky, S.N. Musaeva. Fizika, 1, 3, 1995, 18.
  - [4] A.Ya. Dantsiger. In "Ferroelectric solid solutions of multicomponent systems of complex oxides and high effective piezoceramics materials on their bases" Doctor thesis of physico-mathematical sciences, Rostov-on-Don, 1985, 480.
  - [5] E.G. Fesenko, A.Ya. Dantsiger, O.N. Razumovskaya. In "New piezoceramics materials", Rostov-on-Don, 1986, 133.
  - [6] E.G. Fesenko et al. In "Polarization of piezoceramics", Rostov-on-Don, 1986, 133.
  - [7] T. Furukawa, K. Fujino, E. Fukada. Japan. Jour. Appl. Phys., 15, 1976, 2119.
  - [8] A.I. Mamedov, M.A. Kurbanov, M.G. Shakhtakhtinsky, M.M. Kuliev. Preprint №7 of Institute of Physics of Azerbaijan Academy of Sciences, Baku, 1987, 69.

M.M. Quliyev, S.N. Niftiyev, S.N. Musayeva, İ.A. Fərəczadə, M.H. Şaxtəxtinski, M.A. Qurbanov

## PYEZOELKTRİK MATERİALLARININ HİSSƏCİKLƏRİ İLƏ DİSPERSİYALANMİŞ POLİMERLƏRDƏ ELEKTRET EFFEKTİNİN MEXANİZMİ

Məqalədə polimer-pyezoelktrik heterogen sistemində elektret effektinin formalşması mexanizminin tədqiqatının nəticələri verilir. Göstərilir ki, termoplastik polimerlərin (PE, PP, PVDF) pyezohissəciklərin dispersiyası ile yaranmış submikro- və mikrooblastları (polimer domenləri) kompozitin elektret halının formalşmasında əsas rol oynamır. Pyezohissəciklərin injeksiya olunmuş sərhəd yüksəkləri ilə kvazistasionar sistem yaratılmış istiqamətlənmiş domenləri kompozitlərin stabil elektret halının formalşmasını təmin edir.

М.М. Кулиев, С.Н. Нифтиев, С.Н. Мусаева, И.А. Фараджзаде, М.Г. Шахтахтинский, М.А. Курбанов

## МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЭФФЕКТА В ПОЛИМЕРАХ, ДИСПЕРСИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.

В данной статье представлены результаты исследования механизма формирования электретного эффекта в гетерогенной системе полимер-пьезоэлектрик. Показано, что субмикро- и микрообласти (полимерные домены) термопластик полимеров (ПЭ, ПП, ПВДФ) сформированные дисперсией пьезочастич не являются определяющими в формировании электретного состояния композита. Ориентированные домены пьезочастич, которые образуют с инжектированными граничными зарядами квазистационарную систему, ответственны за формирования устойчивого электретного состояния композита.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ И ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ИК-СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОНИТРИЛА

**З.И. ГАДЖИЕВ, С.Д. ДЕМУХАМЕДОВА**

*Бакинский Государственный Университет*

*370143, Баку, ул. З. Халилова, 23*

Методами теоретической колебательной спектроскопии и квантовой химии произведено исследование ИК-спектра поглощения молекулы бензонитрила. Получены частоты и интенсивности нормальных колебаний, сделана подробная теоретическая интерпретация колебательного спектра молекулы бензонитрила с использованием полученных форм нормальных колебаний и распределения энергии по колебательным координатам. Построена теоретическая кривая спектрального распределения коэффициента поглощения. Найден набор силовых и электрооптических параметров, достаточно хорошо описывающий экспериментальный ИК-спектр молекулы бензонитрила.

Молекула бензонитрила имеет большое промышленное значение, так как является растворителем большинства полимеров, а также используется в производстве красителей, высокотемпературных смазок и т.д. Свообразие физических и химических свойств молекулы бензонитрила определяется особенностями ее молекулярного строения.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию колебательного спектра молекулы бензонитрила по методу, изложенному в [1-4]. Все расчеты проводились с помощью комплекса программ LEV [5].

Экспериментальный ИК-спектр поглощения бензонитрила взят из атласа Садлера [6]. Частоты экспериментальных полос поглощения бензонитрила приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Экспериментальные и теоретические частоты и интерпретация ИК-спектра бензонитрила**

<i>V<sub>эксп.</sub></i>	<i>V<sub>теор. нач.</sub></i>	<i>V<sub>теор. кон.</sub></i>	Форма колебаний	Колебательные координаты	Пот. эн.%	Колебательные координаты
1	2	3	4	5	6	7
383	358	382	0.431 0.251	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>2</sub>	51.337 37.908	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>2</sub>
428	349	430	0.261 0.261	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	86.190	C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
		449	0.455 0.455 0.228	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>2</sub>		
466	432	462	0.161 0.090	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	38.146 36.968	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
544	510	544	0.443 0.431 0.431	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub>	34.360 33.788	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
675	610	673	0.235 0.235	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	77.054	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
686	702	686	0.485 0.485 0.469	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>1</sub>	51.729 37.604	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
754	744	753	0.632 0.461 0.413	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	62.789	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
785	750	789			42.996 25.166	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
923	907	923	0.757 0.757	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	85.835	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
1000	981	999	0.850 0.736	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	88.639	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
1023	1000	1024	0.174 0.174 0.126	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	87.432	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1069	1022	1068	0.267 0.267 0.252 0.252	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	44.836 36.097	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1092	1057	1082	0.320 0.320 0.226	H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	59.554 29.676	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>

## Продолжение Таблицы 1.

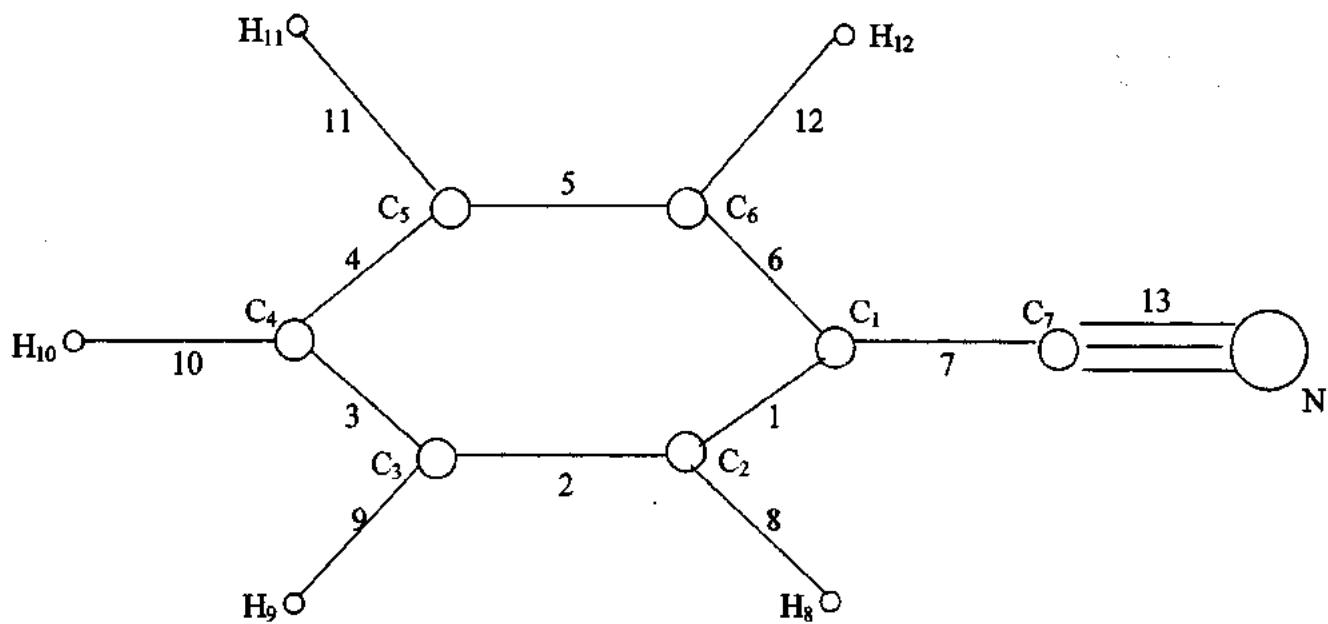
1	2	3	4	5	6	7
			0.226 0.220	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> C <sub>6</sub>		
1155	1154	1145	0.670 0.670 0.475 0.475	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> H <sub>9</sub> C <sub>1</sub> C <sub>4</sub>	72.118	H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1178	1180	1189	0.484 0.484 0.483 0.477	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	98.182	H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1270	1281	1268	0.336 0.336 0.278	H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	28.277 26.414	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1286	1300	1291	0.417 0.417 0.380	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	72.469	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1334	1321	1325	0.507 0.507 0.486	H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	48.977 48.007	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1446	1438	1444	0.762 0.762	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	68.768	H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1495	1505	1501	0.557 0.557 0.546 0.546	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	57.408 35.537	H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1600	1600	1602	0.271 0.271 0.251 0.245	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	80.421	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1618	1622	1617	0.384 0.317	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	73.077	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
2228	2265	2227	0.404	C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>	86.735	C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>
	3056	3057	0.540 0.540	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	98.819	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
	3056	3059	0.823	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	98.801	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
	3061	3062	0.614 0.614	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	98.830	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
	3064	3064	0.539 0.539 0.504	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	98.915	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
	3071		0.553 0.474 0.474	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>		

Частоты полос поглощения, а также значения их абсолютных интенсивностей, определенные из экспериментального спектра, не позволяют высказать точное мнение о строении молекулы. Экспериментальный спектр дает возможность получить информацию о наличии в исследуемом образце той или иной структурной группировки, а также получить неполную информацию о природе наблюдаемых полос поглощения. Для того чтобы установить структуру молекулы и надежно изучить природу полос ее ИК-спектра поглощения, требуется установить связь между наблюдаемыми экспериментальными полосами ИК-спектра молекулы и параметрами, характеризующими молекулу, т.е. необходимо провести теоретические исследования колебательных спектров молекул. Поэтому представляет большой интерес провести теоретический расчет ИК-спектра молекулы бензонитрила.

Молекула бензонитрила состоит из двух фрагментов - нитрильной и фенильной группировок. Модель молекулы бензонитрила, а также номера атомов и система колебательных координат молекулы представлены на рис.1.

Модель молекулы бензонитрила получена путем сшивки фрагментов бензола и ацетонитрила: в молекуле бензола одна из связей C-H была заменена на фрагмент C-C≡N из молекулы ацетонитрила. Все геометрические параметры, силовые постоянные и электрооптические параметры, за исключением места соединения фрагментов, сохраняются как у отдельных фрагментов. При соединении фрагментов длина связи C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> места сшивки получилась намного меньше, чем обычная длина связи C-C. Для того чтобы определить длину связи C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>, длина этой связи сначала оптимизировалась квантово-химическими методами расчета MNDO/3, AM1 и PM3. А потом, используя полученное значение длины этой связи, были оптимизированы геометрические параметры всей молекулы теми же методами квантовой химии. Для дальнейшей работы были выбраны значения длин связей, полученные методом MNDO/3, как наиболее разумные на наш взгляд.

Для длин связей C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> и C<sub>7</sub>=N<sub>13</sub> после оптимизации получены значения 1.456 Å и 1.583 Å, соответственно.



- |                 |                 |                                |                                |
|-----------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1. $C_1C_2$     | 13. $C_6C_1C_2$ | 25. $C_3C_4H_{10}$             | 36. $C_1C_6C_5H_{12}C_6H_{12}$ |
| 2. $C_2C_3$     | 14. $C_1C_2C_3$ | 26. $H_{10}C_4C_5$             | 37. $C_6C_1C_2C_1C_2C_3$       |
| 3. $C_3C_4$     | 15. $C_2C_3C_4$ | 27. $C_4C_5H_{11}$             | 38. $C_1C_2C_3C_4C_3C_2$       |
| 4. $C_4C_5$     | 16. $C_3C_4C_5$ | 28. $H_{11}C_5C_6$             | 39. $C_2C_3C_4C_5C_4C_3$       |
| 5. $C_5C_6$     | 17. $C_4C_5C_6$ | 29. $C_5C_6H_{12}$             | 40. $C_3C_4C_5C_6C_5C_4$       |
| 6. $C_6C_1$     | 18. $C_5C_6C_1$ | 30. $H_{12}C_6C_1$             | 41. $C_4C_5C_6C_5C_6C_1$       |
| 7. $C_1C_7$     | 19. $C_6C_1C_7$ | 31. $C_6C_1C_2C_7C_1C_7$       | 42. $C_5C_6C_1C_6C_1C_2$       |
| 8. $C_2H_8$     | 20. $C_7C_1C_2$ | 32. $C_3C_2C_1H_8C_2H_8$       | 43. $C_7N_{13}$                |
| 9. $C_3H_9$     | 21. $C_1C_2H_8$ | 33. $C_2C_3C_4H_9C_3H_9$       | 44. $C_1C_7N_{13}$             |
| 10. $C_4H_{10}$ | 22. $H_8C_2C_3$ | 34. $C_5C_4C_3H_{10}C_4H_{10}$ |                                |
| 11. $C_5H_{11}$ | 23. $C_2C_3H_9$ | 35. $C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$ |                                |
| 12. $C_6H_{12}$ | 24. $H_9C_3C$   |                                |                                |

1+12 –координаты изменения длин связей; 13÷30 –валентных углов; 31÷36 –типа выхода связи из плоскости;  
37+42 –типа изменения двугранных углов; 43÷44 –изменения угла на линейном участке

Рис.1. Геометрическая модель и система колебательных координат молекулы бензонитрила.

Силовые параметры места сшивки и ряд других интересующих нас силовых постоянных были рассчитаны методами квантовой химии MINDO/3, AM1 и PM3. Окончательными были выбраны параметры, рассчитанные методом PM3, как наиболее разумные. Силовые постоянные для связи C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> получились близкими к характерным значениям силовых постоянных для C-C связей. С полученными силовыми постоянными был произведен расчет частот нормальных колебаний молекулы бензонитрила и полученные начальные значения частот (см.табл.1) сравнивались с частотами экспериментального спектра. Как видно из таблицы, наблюдается недостаточно хорошее согласие теоретически рассчитанных частот и частот экспериментального спектра молекулы бензонитрила. Поэтому на следующем этапе работы для молекулы бензонитрила решалась обратная спектральная задача. При решении обратной спектральной задачи силовые постоянные варьируются до получения достаточно хорошего согласия между теоретическими и экспериментальными частотами. При решении обратной спектральной задачи возникает сложность, связанная с ум-

ением сделать правильное соотнесение теоретических и экспериментальных частот. Кроме того, удачное решение обратной спектральной задачи связано с правильным выбором силовых постоянных для вариации, а также с правильным выбором интервала изменения варьируемых силовых постоянных.

Учитывая структурные особенности молекулы бензонитрила, обратная спектральная задача решалась в отдельности для плоских и неплоских колебательных координат. В таблице 1 приведены также значения частот нормальных колебаний бензонитрила, рассчитанные с силовыми постоянными, полученными при решении обратной спектральной задачи. Силовые постоянные и интервал их изменения в процессе решения обратной спектральной задачи приведены в таблице 2. На рис.2 приведен график, наглядно отражающий хорошее соответствие экспериментальных и теоретически рассчитанных частот. Из этого графика видно, что точки, соответствующие  $\nu_{\text{вычисл.}}/\nu_{\text{экспл.}}$ , близки к 1-му и имеют небольшое отклонение, которое составляет всего 2-3 %. Хорошее согласие между экспериментальными и теоретически рассчи-

танными частотами нормальных колебаний молекулы бензонитрила (см. табл.1) подтверждает правильность сделанного соотнесения частот, а также правильный выбор варьируемых силовых постоянных и интервала их изменения при решении обратной спектральной задачи.

Учитывая физический смысл неравномерного распределения энергии по колебательным координатам и формы нормальных колебаний, соответствующие максимумам полос поглощения, нами был проведен анализ природы каждой полосы поглощения ИК-спектра молекулы бензонитрила. Анализ форм нормальных колебаний позволяет установить степень участия той или иной колебательной координаты в данной полосе поглощения, а исследование распределения потенциальной энергии по различным колебательным координатам позволяет уста-

новить в какой части молекулы или в каком структурном элементе локализована потенциальная энергия данного нормального колебания молекулы.

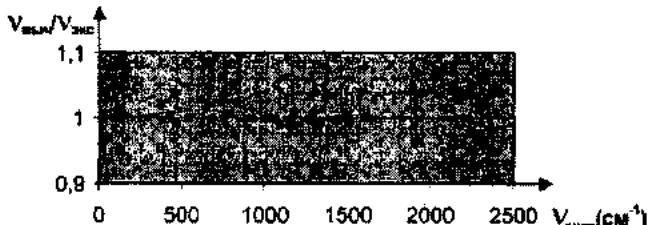


Рис. 2.  $v_{\text{вычисл.}} / v_{\text{эксп.}}$  от  $v_{\text{эксп.}}$ .

Таблица 2. Силовые постоянные молекулы бензонитрила

Нач. значения силовых пост.	Интервал изменения	Оконч. значения силовых пост.	Силовые постоянные
11.095	1.000	11.202	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> - C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (1-1)
8.090	1.000	7.845	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> - C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (7-7)
27.700	2.000	26.778	C <sub>2</sub> N <sub>13</sub> - C <sub>2</sub> N <sub>13</sub> (43-43)
0.835	0.800	0.964	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> - C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> (1-2)
0.544	0.200	0.629	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (1-13)
0.115	0.110	0.071	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> - C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> (1-21)
-0.397	0.400	-0.490	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> - H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (1-22)
1.129	0.900	1.508	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (13-13)
0.669	0.700	1.096	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> - C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> (19-19)
-0.160	0.200	-0.124	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> - C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (13-14)
0.023	0.030	-0.036	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> - C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (19-29)
-0.069	0.030	-0.072	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> - H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (21-22)

2 этап			
0.643	0.30	0.748	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> - C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> (31-31)
0.249	0.20	0.280	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>3</sub> - C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (37-37)
0.107	0.10	0.109	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> - C <sub>5</sub> C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> (31-32)
-0.025	0.03	-0.030	C <sub>5</sub> C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> - C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (32-37)
0.017	0.03	-0.020	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (32-40)
0.212	0.20	0.202	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>3</sub> - C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (37-39)

При анализе распределения энергии по колебательным координатам ИК-спектр поглощения молекулы бензонитрила можно разбить на три области.

Первая область: 300 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ . В этой области в основном проявляются полосы поглощения, связанные с колебательными координатами выхода из плоскости: 382, 544, 686, 753, 923, 999  $\text{cm}^{-1}$ . В полосах поглощения 753, 923 и 999  $\text{cm}^{-1}$  потенциальная энергия локализована в колебательных координатах выхода из плоскости СН связей и составляет соответственно 62% 85,8% и 88,6%. Таким образом, эти частоты полностью сохраняют свою характеристичность, что соответствует экспериментальным данным. Для других частот нормальных колебаний этой области потенциальная энергия в различной степени распределена по всем колебательным координатам выхода из плоскости. Наряду с отмеченными частотами в этой области наблюдаются полосы поглощения 430, 462, 673 и 789  $\text{cm}^{-1}$ . Появление частот 430 и 673  $\text{cm}^{-1}$  связано с колебаниями угловых колебательных координат C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> и C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>, локализация потенциальной энергии в которых составляет соответственно 86 % и 77 %. Как видно, эти полосы сохраняют свою характеристичность. В полосе поглощения 462  $\text{cm}^{-1}$  потенциальная энергия в основ-

ном равномерно распределена между колебательными координатами C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub> и C<sub>1</sub>C<sub>7</sub>. Потенциальная энергия полосы 789  $\text{cm}^{-1}$  в основном локализована в координате C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub> и частично в координате C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>.

Вторая область: 1000-1650  $\text{cm}^{-1}$ . Наблюдаемые в этой области полосы поглощений связаны с колебаниями связей, образующих кольцо, колебаниями углов между этими связями, а также колебаниями углов, образованных связями C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> и C-H со связями кольца. Анализ распределения потенциальной энергии по колебательным координатам (см.табл.1) показывает, что у частот 1024, 1291, 1602 и 1617  $\text{cm}^{-1}$  потенциальная энергия локализована в связях, образующих кольцо. Эти полосы поглощения характеристичны для бензольного кольца. Потенциальная энергия распределена приблизительно в одинаковой степени между координатами C<sub>6</sub>C<sub>1</sub> и C<sub>12</sub>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>. За счет колебаний этих координат, т.е. за счет их изменения, появляются полосы поглощения 1082, 325, 1501  $\text{cm}^{-1}$ . Для частоты нормального колебания 1068  $\text{cm}^{-1}$  потенциальная энергия распределена приблизительно одинаково между колебательными координатами C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub> и C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>. Для полосы поглощения 1286  $\text{cm}^{-1}$  потенциальная энергия равномерно распределяется между колебательными

координатами  $C_1C_7$  и  $C_5C_6C_1$ . В этом интервале частот колебательного спектра молекулы бензонитрила наблюдаются характеристические полосы поглощения 1145, 1189, 1444  $\text{cm}^{-1}$ , потенциальная энергия которых концентрируется в колебательных координатах  $H_{12}C_6C_1$  и составляет соответственно 72%, 98% и 63%.

Третья высокочастотная область: 2000-3100  $\text{cm}^{-1}$ . В этой области наблюдаются полосы поглощения 2027, 3057, 3059, 3062 и 3064  $\text{cm}^{-1}$ . Потенциальная энергия этих полос поглощения локализуется в связях  $C_7N_{11}$  и  $C_6H_{12}$ .

Проведем анализ форм нормальных колебаний молекулы бензонитрила.

Область 300-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Здесь наблюдаются полосы поглощения, соответствующие неплоским колебаниям молекулы. Полоса 686  $\text{cm}^{-1}$  возникает за счет изменения колебательных координат кручения, а полосы 923 и 999  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям выхода из плоскости связей CH. Эти полосы характеристические. Другие полосы поглощения, соответствующие неплоским колебаниям молекулы (382, 544, 753  $\text{cm}^{-1}$ ), наблюдаются за счет участия в различной степени всех колебательных координат выхода из плоскости, и поэтому эти частоты не будут характеристическими. Полосы поглощения 462 и 673  $\text{cm}^{-1}$  связаны с деформацией угловых координат кольца. За счет изменения координат  $C_6C_1C_7$  и  $C_7C_2C_3$  наблюдается полоса поглощения 430  $\text{cm}^{-1}$ .

Анализ форм нормальных колебаний в области 1000-1650  $\text{cm}^{-1}$  позволяет прийти к выводу, что участие в колебании кольцевых связей и углов приводит к появлению полосы поглощения 1024  $\text{cm}^{-1}$ . Если эту полосу принять как исключение, то появление остальных полос в этой области спектра в основном связано с участием в колебании координат НСС. В появлении частот поглощения 1602 и 1291  $\text{cm}^{-1}$  частично участвуют колебательные координаты кольца – как связи, так и углы. Таким образом, в этой области колебательного спектра молекулы бензонитрила полосы поглощения наблюдаются за счет смешанного участия кольцевых координат и всех остальных колебательных координат, а это позволяет утверждать, что в этой области все полосы смешанного типа и нет характеристических полос.

Высокочастотная область 2000-3100  $\text{cm}^{-1}$ . Анализ форм нормальных колебаний полос поглощения наблюдаемых в высокочастотной области (табл.1) показывает, что эти полосы поглощения полностью характеристические. Полосы в области 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$  обязаны своим появлением валентным колебаниям C-H связей молекулы: это связи  $C_2H_8$ ,  $C_3H_9$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{11}$ ,  $C_6H_{12}$ .

Полоса 2227  $\text{cm}^{-1}$  связана с изменением колебательной координаты тройной связи  $C_7=N_{13}$ .

Таким образом, анализ полос поглощения по формам нормальных колебаний и распределению потенциальной энергии по различным колебательным координатам позволяет полностью установить природу каждой отдельной полосы поглощения. Начальные значения силовых постоянных, интервал их изменения, а также окончательные значения силовых постоянных, полученных после решения обратной спектральной механической задачи бензонитрила, приведены в таблице 2.

При постановке обратной спектральной механической задачи для бензонитрила варьировалось всего 40 % силовых постоянных из всей совокупности силовых постоянных, описывающих силовое поле молекулы бензонитри-

ла. Выбор силовых постоянных для вариации и выбор интервала изменения этих постоянных основан на анализе результатов решения прямой спектральной задачи. Как видно из табл.2, полученные после решения обратной механической задачи значения силовых постоянных бензонитрила незначительно отличаются от начальных значений. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных частот еще раз подтверждает правильность выбора для вариации силовых постоянных и интервала их изменения.

После решения частотной задачи нами был проведен расчет интенсивностей ИК полос поглощения для молекулы бензонитрила.

Колебания многоатомных молекул непосредственно проявляются в инфракрасных спектрах поглощения соответствующих молекул. Процесс поглощения происходит в результате взаимодействия электронов и ядер молекул с электромагнитным полем световой волны. При колебаниях ядер деформируется электронная оболочка молекулы. Характер этих деформаций зависит как от строения этой оболочки, так и от свойств самих колебаний. Особенности строения электронной оболочки молекулы наиболее полно проявляются в интенсивностях и поляризациях спектральных линий и полос. Исследуя интенсивности и поляризации в колебательных спектрах, мы можем получить сведения о параметрах, характеризующих электронную оболочку молекулы. В первую очередь это дипольные моменты и поляризуемости отдельных связей и их производные по колебательным координатам. Наряду с применением аппарата квантовой механики к задаче интенсивностей колебательного спектра поглощения, дающего пока еще из-за сложности строения многоатомных молекул некоторое расхождение с экспериментом, наиболее реальной основой для теоретического исследования интенсивностей в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул является валентно-оптическая теория [1].

Расчет интенсивностей бензонитрила был произведен с помощью программы [5], созданной на основе полуэмпирической валентно-оптической теории, причем вычисления завершаются построением непосредственно теоретического ИК-спектра молекулы. Преимуществом такого подхода является возможность визуально сравнивать теоретически полученные спектры с экспериментальными. Наглядность метода позволяет точнее и оперативнее решать колебательные задачи.

При расчете интенсивностей возможно решение двух типов электрооптических задач – прямой и обратной. Для решения прямой электрооптической задачи, когда интенсивности и поляризации полос поглощения вычисляются на основе известных электрооптических параметров, необходимо вводить в компьютер электрооптические параметры молекул – дипольные моменты связей и их производные по колебательным координатам. С другой стороны эти параметры можно вычислить из абсолютных интенсивностей экспериментальных полос поглощения ИК-спектров молекул – это обратная электрооптическая задача, когда на основе экспериментальных данных по интенсивностям и поляризациям полос поглощения определяются электрооптические параметры.

Для решения обратной электрооптической задачи для молекулы бензонитрила нами была вычислена абсолютная интенсивность для всех наблюдаемых в эксперимен-

тальном ИК-спектре молекулы бензонитрила полосы поглощения. Перед решением обратной электрооптической задачи необходимо вначале решить прямую электрооптическую задачу. Начальные значения электрооптических параметров можно задавать двумя способами. Если исследуемая молекула состоит из уже известных фрагментов, то начальные значения электрооптических параметров задаются такие же, как у фрагментов. Но для молекулы бенzonитрила начальные значения электрооптических параметров были нами определены с помощью методов квантовой химии и полученные результаты приведены в таблице 3 в скобках. Вычисленные с этими электрооптическими параметрами интенсивности полос поглощения бенzonитрила оказались сильно отличающимися

ся от экспериментальных интенсивностей соответствующих полос поглощения. Поэтому для уточнения электрооптических параметров нами была решена обратная электрооптическая задача. При решении обратной электрооптической задачи параметр суммы разности квадратов вычисленных и экспериментальных интенсивностей должен быть минимальным и, кроме того, варьируемые параметры не должны выходить за пределы установленного исследователем интервала, который обычно устанавливается на основе дополнительных физических соображений. Практика решения обратных электрооптических задач показала, что выбор интервала изменения исключает многочисленные решения нелинейной задачи.

Таблица 3. Электрооптические параметры молекулы бенzonитрила.

$\mu_7 = -0.427(-1.292)$	$\mu_8 = 0.816(0.605)$	$\mu_9 = 0.816(0.605)$	$\mu_{10} = 0.480(0.605)$
$\mu_{11} = 0.816(0.605)$	$\mu_{12} = 0.816(0.605)$	$\mu_{13} = 2.020(-0.348)$	

$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_1} = 0.044(0.436)$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \theta_1} = -0.019(-0.040)$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_7} = -2.263(-2.474)$
$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial \theta_7} = -0.116(-0.329)$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \theta_9} = 0.463(1.080)$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_{43}} = 0.542(-0.338)$
$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial \theta_{43}} = -0.230(-1.450)$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_{19}} = -0.557(0.216)$	$\frac{\partial \mu_{12}}{\partial \theta_{19}} = -0.296(-0.149)$
$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial \theta_{19}} = -0.022(-0.009)$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_{21}} = 0.421(-0.241)$	$\frac{\partial \mu_9}{\partial \theta_{22}} = -0.074(-0.158)$
$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_{44}} = -0.450$	$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial \theta_{44}} = 0.750$	

Прежде чем решать обратные электрооптические задачи нами была проанализирована зависимость интенсивностей полос поглощения от электрооптических параметров (табл. 4).

Электрооптические задачи для молекулы бенzonитрила решались в три этапа. Сначала обратная электрооптическая задача была решена для дипольных моментов и найдены значения дипольных моментов, соответствующие экспериментальным интенсивностям тех полос поглощения, которые зависят от этих дипольных моментов. А затем была решена обратная электрооптическая задача для производных дипольных моментов по колебательным координатам. Начальные значения электрооптических параметров и значения электрооптических параметров после решения обратной электрооптической задачи для молекулы бенzonитрила приведены в таблице 3.

На основе полученных электрооптических параметров был построен теоретический ИК-спектр молекулы бенzonитрила. На рис.3 приведены экспериментальный и полученный нами теоретический спектры молекулы бенzonитрила. Сравнение спектральных кривых показывает, что электрооптические параметры определены с достаточной точностью. Для установления природы полос поглощения ИК-спектра молекулы бенzonитрила нами была проанализирована зависимость теоретических интенсивностей от электрооптических параметров (см. табл. 4).

В низкочастотной области ( $300-1000 \text{ см}^{-1}$ ) за исключением полос поглощения с частотами 430, 673, 789  $\text{cm}^{-1}$  все остальные полосы поглощения проявляются за счет дипольных моментов структурного элемента  $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$  связей. Кроме этого, в этих колебаниях в разной степени принимают участие производные этих дипольных моментов по колебательным координатам. Интенсивности полос поглощения  $462$  и  $999 \text{ cm}^{-1}$  в основном определяются дипольными моментами всех связей и их производными по колебательным координатам.

Область  $1000-1600 \text{ см}^{-1}$ . В этом интервале наблюдаемые полосы поглощения  $1069, 1188, 1269, 1502$  и  $1621 \text{ см}^{-1}$  зависят от дипольных моментов всех  $\text{C}-\text{H}$  связей, за исключением связи  $\text{C}_4-\text{H}_{10}$ , и от производных дипольных моментов этих связей по угловым колебательным координатам, а также от производных дипольных моментов структурного элемента  $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  по угловым координатам.

В этой и низкочастотной областях спектра интенсивности полос поглощения, наблюдаемые при  $430, 673, 1083, 1146, 1293, 1327, 1448$  и  $1606 \text{ см}^{-1}$  зависят от дипольных моментов полярных связей типа  $\text{C}_4-\text{H}_{10}$  и от их производных по угловым колебательным координатам.

В высокочастотной области интенсивность полос поглощения  $2228 \text{ см}^{-1}$  не зависит от дипольных моментов полярных связей, а определяется производными дипольного момента структурного элемента  $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  по угловым

Таблица 4. Частоты и интенсивности ИК-спектра молекулы бензонитрила и зависимость интенсивности от электрооптических параметров

$\nu_{\text{эксп.}}$	$I_{\text{эксп.}}$	$I_{\text{твр.}}$	Вклад $\mu$	Дип. моменты	Вклад $\partial \mu_i / \partial \mu_j$	Производные дип. мом. по кол. коор
383	3.4	3.88	0.263 0.142 -0.126 -0.123	$\mu_{13}$ $\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{10}$ $\mu_7$	0.421 0.421	$\partial \mu_7 / \partial q_{44}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_{44}$
428	3.9	4.16	0.217 -0.196	$\mu_7$ $\mu_{13}$	-0.452 -0.108	$\partial \mu_6 / \partial q_{20}$ $\partial \mu_8 / \partial q_1$
466	2.8	3.26	-		-0.161 -0.161 -0.097 -0.097	$\partial \mu_7 / \partial q_{19}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_{19}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_7$ $\partial \mu_7 / \partial q_7$
544	12.1	10.93	0.698 0.179 -0.131 -0.054	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_7$ $\mu_{13}$ $\mu_{10}$	-0.339 -0.339	$\partial \mu_7 / \partial q_{44}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_{44}$
675	0.45	0.33	-0.104	$\mu_{10}$	0.087	$\partial \mu_9 / \partial q_{20}$
686	19.8	19.31	0.998 0.321 0.091	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{10}$ $\mu_7$	-0.127 -0.127	$\partial \mu_7 / \partial q_{44}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_{44}$
754	22.9	20.35	1.02 0.467 -0.143 0.055	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{10}$ $\mu_7$ $\mu_{13}$	0.215 0.215	$\partial \mu_7 / \partial q_{44}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_{44}$
785	1.20	1.55	0.134	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.178 -0.159 0.126 0.126 -0.119 -0.119	$\partial \mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial \mu_7 / \partial q_1$ $\partial \mu_{13} / \partial q_{19}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_7$ $\partial \mu_7 / \partial q_7$
923	5.5	4.99	-0.902 0.455 0.059	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{10}$ $\mu_7$	-0.088 -0.088	$\partial \mu_7 / \partial q_{44}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_{44}$
1000	1.56	0.62	0.596 -0.560	$\mu_{10}$ $\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-	
1023	5.4	4.96	0.521	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.521 -0.494 -0.203 -0.103 -0.103	$\partial \mu_8 / \partial q_1$ $\partial \mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{19}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_{19}$
1069	0.5	0.003	-0.520	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.507 0.342 0.232 0.216 -0.138 -0.138	$\partial \mu_7 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial \mu_7 / \partial q_1$ $\partial \mu_8 / \partial q_1$ $\partial \mu_7 / \partial q_{19}$ $\partial \mu_{13} / \partial q_{19}$
1092	5.9	5.68	-0.498 -0.267 0.068	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{10}$ $\mu_7$	1.294 0.726 -0.303	$\partial \mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial \mu_8 / \partial q_1$ $\partial \mu_8 / \partial q_{20}$
1155	1.45	1.07	0.630 -0.629	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{10}$	0.133	$\partial \mu_8 / \partial q_1$
1178	3.8	4.68	-		0.957 -0.952	$\partial \mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$

Продолжение таблицы 4.

1270	2.1	0.51	-0.670	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.793 0.277 0.277 0.247 -0.231	$\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_{19}$ $\partial\mu_{13}/\partial\alpha_{19}$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_{21}$ $\partial\mu_{13}/\partial\alpha_7$
1286	0.5	0.61	-0.114	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.304 -0.230 0.096	$\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_1$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_{20}$
1334	0.4	0.199	-0.198 0.162	$\mu_{10}$ $\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.278 0.147 0.090	$\partial\mu_8/\partial\alpha_{20}$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_1$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$
1446	18.2	17.17	0.597 0.483	$\mu_{10}$ $\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-2.228 0.726 -0.274	$\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_1$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_{20}$
1495	17.1	18.9	-1.310	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	2.020 0.855 -0.545 -0.217 -0.120 -0.120	$\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_{21}$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_1$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_1$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_{19}$ $\partial\mu_{13}/\partial\alpha_{19}$
1600	1.5	0.1086	0.189 -0.119	$\mu_{10}$ $\mu_7$	-0.489 0.347	$\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_6$
1618	0.9	0.54	0.173	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.762 0.349 0.316 0.316 0.189 0.158 -0.150 -0.117 -0.117	$\partial\mu_7/\partial\alpha_{21}$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_1$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_{19}$ $\partial\mu_{13}/\partial\alpha_{19}$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_{20}$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_1$ $\partial\mu_{13}/\partial\alpha_7$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_7$
2228	12.3	10.6	-		-0.404 -0.404 0.283 0.283 0.091 -0.070	$\partial\mu_7/\partial\alpha_{43}$ $\partial\mu_{13}/\partial\alpha_{43}$ $\partial\mu_{13}/\partial\alpha_7$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_7$ $\partial\mu_7/\partial\alpha_{21}$ $\partial\mu_{13}/\partial\alpha_{19}$
3057	0.10	0.03	-		0.071	$\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$
					0.062 -0.060	$\partial\mu_8/\partial\alpha_8$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_{20}$
3059	0.7	0.58	-		-0.396	$\partial\mu_8/\partial\alpha_8$
3062	3.2	4.66	-		-1.280 -0.146 0.128	$\partial\mu_8/\partial\alpha_8$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_1$
3064	14.2	12.9	-		-1.807 0.263 -0.086	$\partial\mu_8/\partial\alpha_8$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_1$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_{23}$
3071	2.01	2.45	-		-0.619 0.126	$\partial\mu_8/\partial\alpha_8$ $\partial\mu_8/\partial\alpha_1$
	-	-	-		-	
	-	-	-		-	
	-	-	-		-	

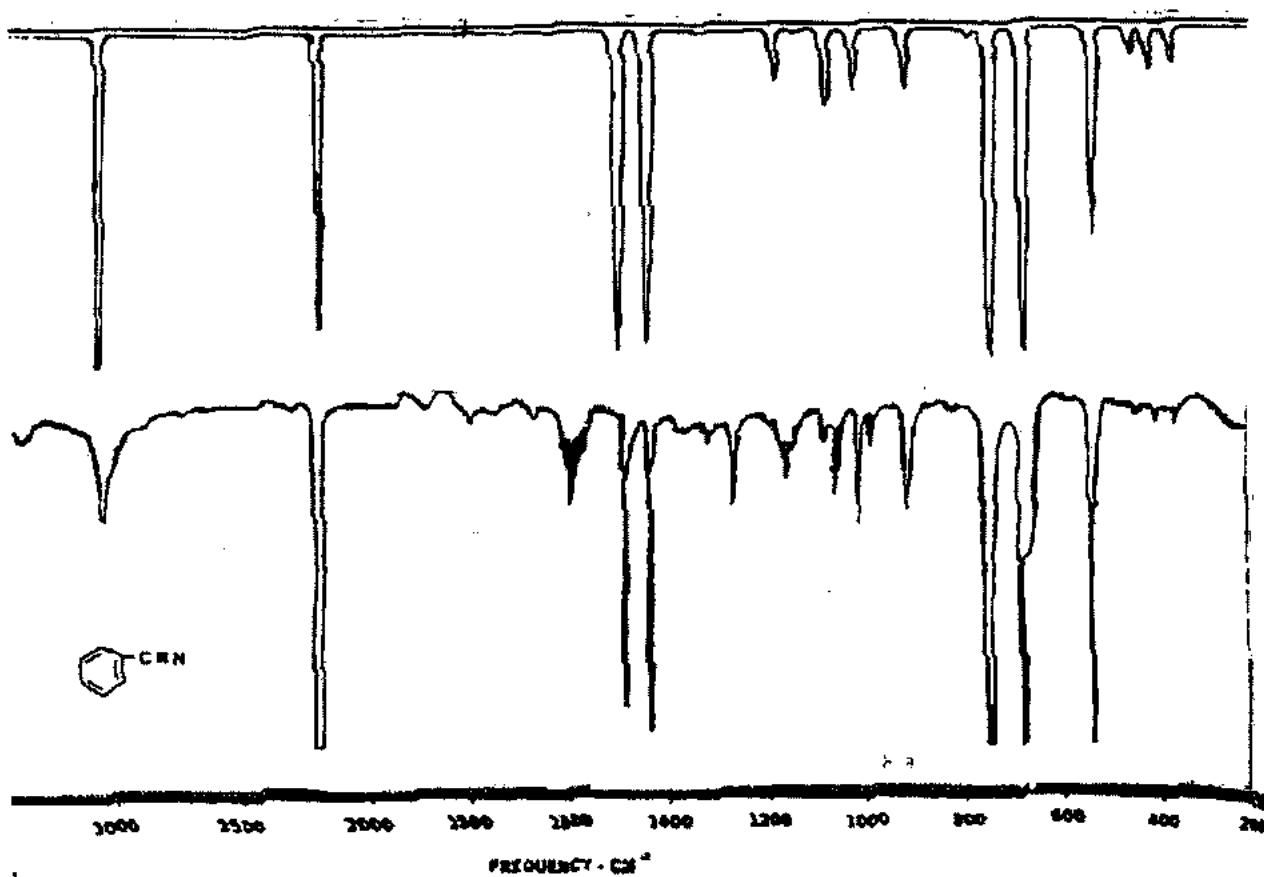


Рис.3. Теоретический (вверху) и экспериментальный спектры молекулы бензонитрила

колебательным координатам. Интенсивность полос поглощения 3057, 3059, 3062, 3064 и 3072  $\text{cm}^{-1}$  зависит от производных дипольного момента связей типа  $\text{C}_2\text{H}_8$  по угловым колебательным координатам.

На основе анализа зависимости интенсивности от электрооптических параметров полосы поглощения ИК-спектра молекулы бензонитрила можно разделить на 4 группы.

1-ая группа полос поглощения, наблюдаемая в низкочастотной области, определяется дипольными моментами всех полярных связей и производными дипольных моментов по угловым колебательным координатам структурного элемента  $\text{C}-\text{C}=\text{N}$ .

2-ая и 3-ья группы, как выше уже было отмечено, в основном находится в области 1000-1650  $\text{cm}^{-1}$ .

4-ая группа полос поглощения наблюдается в области 2000-2100  $\text{cm}^{-1}$  и их интенсивность не зависит от дипольных моментов полярных связей  $\text{CCN}$  и  $\text{CH}$ , а определяет-

ся производными дипольных моментов этих связей по колебательным координатам.

В результате теоретического исследования было установлено, что полосы поглощения 382, 462, 544, 685, 753, 999, 3057 и 3062  $\text{cm}^{-1}$  полностью поляризованы. Остальные полосы поглощения частично поляризованы. Кроме того, с помощью теоретического исследования было установлено, что интенсивность полос поглощения 456, 844 и 491  $\text{cm}^{-1}$  не зависит ни от каких электрооптических параметров, и поэтому их интенсивность не наблюдается в ИК-спектре молекулы бензонитрила.

Таким образом, нами проведено полное теоретическое исследование ИК-спектра молекулы бензонитрила вплоть до построения теоретической кривой спектрального распределения коэффициента поглощения, сделана полная интерпретация спектра, установлена природа каждой полосы поглощения, найдены силовые и электрооптические параметры, описывающие колебательный спектр молекулы.

- [1] М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И.Степанов. Колебания молекул. М., Наука, 1972.
- [2] Л.А.Грибов. Введение в молекулярную спектроскопию. М., Наука, 1976.
- [3] Л.А.Грибов, В.А. Дементьев. Методы алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., Наука, 1981.
- [4] Л.А.Грибов, В.А.Дементьев. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. Москва. Наука, 1989.
- [5] Л.А. Грибов. Light Elucidation of Vibrations. Описание программы и инструкция пользователя. ООО "Инлан", 1995.
- [6] The Saddler standard spectra infrared grating spectra Philadelphia: Saddler research laboratories, 1978.

Z.I. Hacıyev, S.D. Demühəmmədova

**BENZONİTRİL MOLEKULUNUN İQ SPEKTRİNİN UDMA ZOLAQLARININ NORMAL RƏQS'LƏRİNİN  
TEZLİK VƏ İNTENSİVLİYİNİN TƏDQİQİ**

Benzonitril molekulunun IQ-udma spektri nezəri rəqs spektri və kvant kimyası metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Benzonitril molekulunun normal rəqslerinin tezlikləri və intensivliyi hesablanmış və rəqsin formasına və potensial enerjisinin rəqs koordinatlarına görə paylanması əsasən molekulun rəqs spektrinin nezəri interpretasiyası verilmişdir. Molekulun IQ-udma spektri nezəri qurulmuşdur. Benzonitril molekulunun təcrübə İQ-udma spektrinə uyğun elektrooptik parametrlər və qüvvə sabitləri toplusu tapılmışdır.

Z.I. Hadjiyev, C.D. Demukhamedova

**THE INVESTIGATION OF THE NORMAL OSCILLATIONS FREQUENCIES AND IR ABSORPTION  
SPECTRUM INTENSITY OF THE BENZONITRILE MOLECULE.**

IR-absorption spectrum of the benzonitrile molecule were investigated by the methods of theoretical vibratory spectroscopy and quantum chemistry. The frequencies and intensity of normal oscillations are observed. Theoretical interpretation of the vibration spectrum of the benzonitrile molecule is made on the base of the obtained forms of normal oscillations and energy distribution on vibratory coordinates. The theoretical curve of the spectral distribution of an absorption coefficient is constructed. The set of the force constants and electrooptic parameters described the experimental IR-spectrum of the benzonitrile molecule is obtained.

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПАРАМЕТРЫ КОНТАКТОВ Ni/6H-SiC

**О.А. АГЕЕВ, Н.А. КОВАЛЕВ, А.М. ВАСИЛЕНКО**

Таганрогский Государственный Радиотехнический Университет  
347928, Таганрог ГСП-17А, пер. Некрасовский, 44

**Э.К. ГУСЕЙНОВ, С.А. ИСМАЙЛОВА**

Институт Фотоэлектроники АН Азербайджана  
370141, Баку, Ф. Агаева кв.555

Исследованы электрические характеристики никелевых контактов к кристаллам карбида кремния, подвергнутым электроэропроцессии обработке. Показано, что в результате ЭЭО контакты Шоттки Ni-SiC трансформируются в омические.

Карбид кремния является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления электронных приборов благодаря своим уникальным электрофизическими свойствам [1]. Технология изготовления приборов на SiC в последние годы интенсивно развивается [2], однако одной из наиболее актуальных проблем по-прежнему остается изготовление омических контактов к SiC. При изготовлении омических контактов применяют сложные многоступенчатые технологии очистки поверхности SiC для снижения плотности поверхностных состояний и устранения промежуточного слоя на границе раздела металла-SiC [3].

С другой стороны, существуют методы электроэропроцессии обработки (ЭЭО) [4] поверхности полупроводниковых материалов, при которых происходят такие процессы, как удаление поверхностного слоя материала, формирование развитого рельефа поверхности, а также достаточно сложные и слабо изученные электрофизические процессы, связанные с поверхностным и объемным пробоем, насыщением приповерхностного слоя продуктами эрозии (углеродами, шлаками) и частичным расплавом поверхности, а также с возможным внесением дефектов донорного или акцепторного типа [5].

В этой связи представляет интерес изучение электрофизических параметров контактов к поверхности SiC, подвергнутой ЭЭО.

В работе исследовалось влияние ЭЭО на электрофизические параметры границы раздела SiC-Ni.

Исследовались Лели образцы 6H-SiC n-типа проводимости ( $\rho=4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), толщиной 350 мкм. Кремниевая грань окислилась до толщины окисла 80 нм, и методом фотолитографии в окисле создавались окна площадью  $0,26 \times 0,02 \text{ см}^2$ . С помощью ЭЭО в некоторых окнах создавались поверхностные нарушения кристаллической структуры SiC. Затем, путем вакуумного резистивного напыления Ni ( $d=100 \text{ нм}$ ), создавались контакты ко всем скрытым окнам, а также контакт к обратной грани образца (рис.1).

Исследовались ВАХ как планарных контактов к неповрежденной поверхности (поз.1, рис.1), так и между обработанным и неповрежденным контактами (поз.2, рис.1). Помимо этого исследовались ВАХ структуры между нижним контактом и контактом к обработанной и неповрежденной поверхности (поз.3 и поз.4, рис.1, соответственно).

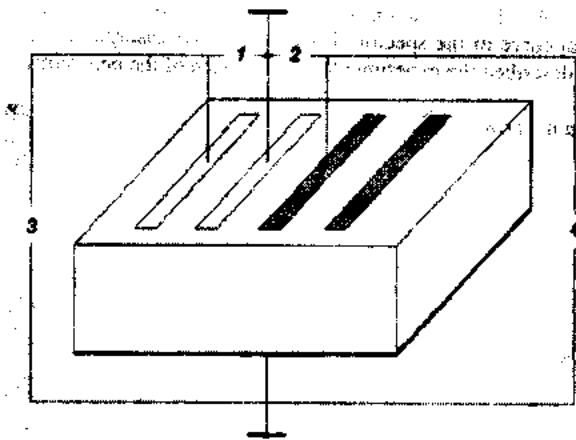


Рис.1. Структура контактной системы.

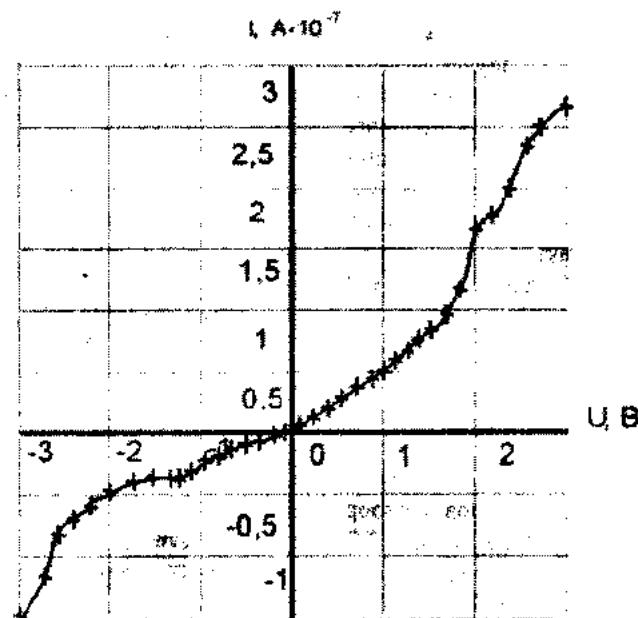
При измерении ВАХ необработанных контактов, как для поз.1 (рис.2,а), так и для поз.3 (рис.2,б) при обеих полярностях смещения наблюдаются зависимости, характерные для обратных токов барьера Шоттки [6]. Это становится понятным, если учесть, что работа выхода Ni (4,50 эВ) больше работы выхода из SiC (4,25 эВ) и, следовательно, исследуемые образцы представляют собой два встречновключенных барьера Шоттки, причем при планарных измерениях эти барьера практически идентичны, а при измерениях по поз.3 положительное смещение соответствует обратному току барьера Шоттки между никелем и углеродной гранью SiC, а отрицательное – между Ni и кремниевой гранью SiC.

Если учесть, что ширина запрещенной зоны SiC много больше высоты барьера Шоттки, то вкладом генерационно-рекомбинационных токов в обратный ток диода можно пренебречь, и тогда обратный ток диода Шоттки, обусловленный током эмиссии через барьер, можно, согласно [6], записать в виде:

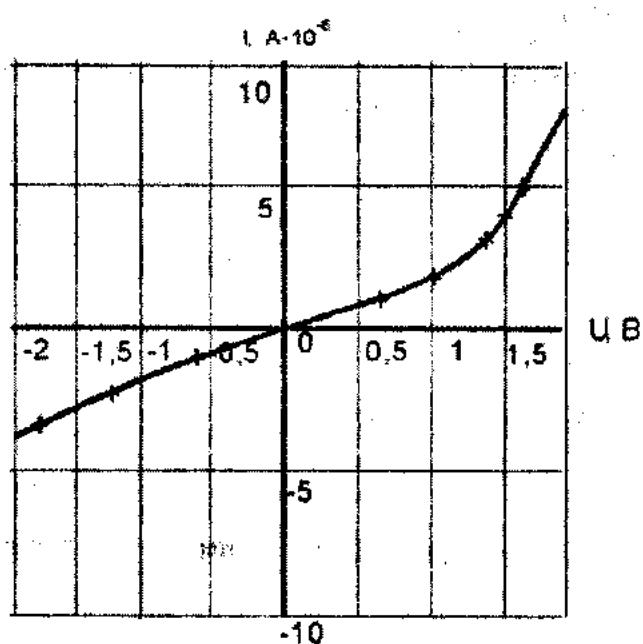
$$J_s = A'' T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_0}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{q\sqrt{qE/4\pi\varepsilon_s}}{kT}\right), \quad (1)$$

где

$$E = \sqrt{\frac{2qN_d}{\varepsilon_s} \left( U + V_{by} - \frac{kT}{q} \right)} . \quad (2)$$



А)



Б)

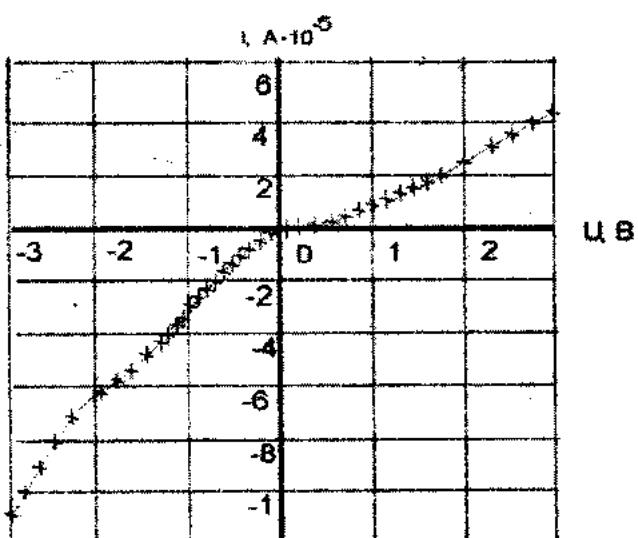
Рис.2. ВАХ необработанных контактов: а) при измерении по поз.1; б) при измерении по поз.3.

Отсюда, перестроив полученные графики в соответствующих координатах, и, используя малые значения смещений, позволяющие исключить вклад прямого тока встречновключенного диода, можно определить высоту потенциального барьера  $\Phi_0$ , для каждого из рассматриваемых диодов Шоттки.

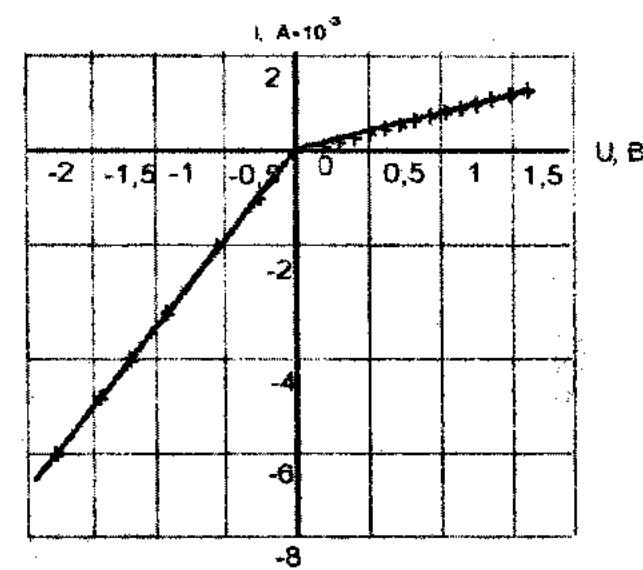
Проведенные расчеты показывают, что высота потенциального барьера Шоттки между Ni и кремниевой гра-

нью SiC составляет 1,04 эВ, а для контакта Ni-углеродная грань SiC - 0,78 эВ. Возрастание тока на два порядка при переходе от поз.1 (рис.2,а) к поз.3 (рис.2,б), по-видимому, связано с большой площадью нижнего контакта.

Результаты измерения ВАХ между обработанным и неповрежденным контактом (поз.2, рис.1) и неповрежденным контактом и нижней гранью (поз.4, рис.1) показаны на рис.3,а и рис.3,б, соответственно.



А)



Б)

Рис.3. ВАХ обработанного контакта: а) при измерении по поз.2; б) при измерении по поз.4.

Как видно из сравнения рис.2 и рис.3, токи через образец в результате ЭЭО увеличиваются на два порядка.

Кроме того, ВАХ становится асимметричной относительно полярности смещения и имеет диодный вид, что оче-

видно связано с исчезновением или сильным снижением высоты барьера Шоттки на обработанном контакте. Высота потенциального барьера, определенная путем нахождения тока насыщения и дальнейших вычислений по формуле:

$$\Phi_b = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{A^{**}T^2}{J_s}\right) , \quad (3)$$

оказалась равной 1,05 эВ для кремниевой грани и 0,79 эВ для углеродной грани, что достаточно хорошо согласуется с результатами, полученными ранее из обратных ветвей ВАХ (рис.2).

- [1] В.В.Лучинин, Ю.М.Таиров. Известия ВУЗов, Электроника, 1997, № 1, с.10.
- [2] В.В. Лучинин, А.В. Корляков. Петербургский журнал электроники, 1999, № 3, с. 20.
- [3] M.J. Bozack. Phys. Stat. Sol. 1997, (b) 202, p.549.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в результате ЭЭО кремниевой грани SiC создаются условия для получения омического контакта этой грани с Ni, что, по-видимому, обусловлено созданием на поверхности SiC поврежденного слоя с нарушенными связями Si-C, обладающего пониженной работой выхода.

Дальнейшая работа по оптимизации режимов ЭЭО позволит снизить высокочастотные шумы исследуемых контактов без применения технологии многоступенчатой обработки и вжигания Ni.

Авторы благодарят проф. Д.А. Сеченова за полезные дискуссии по результатам экспериментов и доцента А.М. Светличного за предоставленные образцы 6Н-SiC.

- [4] Д.А.Сеченов, А.М.Светличный, А.Г.Захаров. Известия ВУЗов, Приборостроение, 1972, т.XV, с. 118.
- [5] В.А. Каракинов. ЖТФ, 1998, т.68, № 7, с. 133.
- [6] С.Зи. Физика полупроводниковых приборов, кн. 1, перев. с англ., М., Мир, 1984, с.456.

**О.А. Агеев, Н.А. Ковалев, А.М. Василенко, Е.К. Гусейнов, С.А. Исмайлова**

## **Ni/6H-SiC KONTAKTLARI PARAMETRLƏRİNƏ ELEKTROEROZİYA İŞLƏNMƏSİNİN TƏ'SİRİ**

Elektroeroziya işlənməsinə mə'tuz qalmış silisium karbid kristallarının nikel kontaktlarının elektrik xarakteristikaları tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, EEİ nəticəsində Ni/6H-SiC Şottki kontaktları omik kontaktlara çevirilirlər.

**О.А. Агеев, Н.А. Ковалев, А.М. Василенко, Е.К. Гусейнов, С.А. Исмайлова**

## **INFLUENCE OF ELECTRO-EROSION TREATMENT ON THE Ni/6H-SiC CONTACT PARAMETERS**

Influence of electro-erosion treatment on the volt-ampere characteristics of Ni-SiC contacts was investigated. It was shown, that electro-erosion resulting Shottky contacts Ni-SiC transform in ohmic ones.

# КРИТЕРИИ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗАТОРА ГАЗООБРАЗНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

**О.И.ДАВАРАШВИЛИ, М.Н.ЕНУКАШВИЛИ, Н.П.КЕКЕЛИДЗЕ, М.Р.МЕЦХВАРИШВИЛИ**

*Тбилисский Государственный Университет  
Грузия, 380028, г. Тбилиси, пр. Чавчавадзе, 1*

**Е.В. СТЕПАНОВ, А.Н. ХУСНУТДИНОВ**

*Институт Общей Физики РАН  
Россия, 117, Москва, ул. Вавилова, 38*

**В.А. АЛИЕВ**

*Институт Физики АН Азербайджана  
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

В работе формируются критерии для выбора спектральных участков для детектирования молекул, а также свойств лазеров, особенностей конструкции и методики измерений. В качестве примеров рассматриваетсяmonoокись углерода, аммиак, метан и этилен.

Легкость электронного управления частотой генерации полупроводниковых лазеров, или, выражаясь принятой в этой области терминологией "Перестраиваемых диодных лазеров" (ПДЛ), и широкий спектральный диапазон, перекрываемый лазерами этого типа, являются одними из основных факторов развития такого прикладного направления, как высокочувствительный газоанализ с помощью ПДЛ [1-3]. В мониторинге газообразных веществ диодные лазеры занимают "экологическую нишу", связанную с быстрым анализом достаточно простых и легких молекул в различных газовых смесях (в атмосфере, в выдохе человека и т. д.), где другие методы не могут конкурировать по совокупности параметров детектирования, главные из которых - чувствительность, селективность и скорость регистрации.

Высокая концентрационная чувствительность ПДЛ обеспечивается несколькими факторами. Во-первых, за счет высокой спектральной яркости лазерного излучения. Во-вторых, благодаря возможности выбора удобного аналитического спектрального диапазона излучения (в пределах от 0.7 до 40 мкм) с максимальным поглощением его исследуемым веществом. В третьих, возможностью быстрой модуляции частоты генерации лазера электронными методами.

Сочетание монохроматичности лазерного излучения с непрерывной контролируемой перестройкой частоты в достаточно широком спектральном диапазоне дает возможность регистрировать тонкую колебательно-вращательную структуру в спектрах поглощения молекул с разрешением, ограниченным столкновительным уширением линий. Таким образом, достигается высокая селективность газового анализа, важная для исследования газовых смесей.

Большинство задач газоанализа требует одновременной регистрации нескольких газов. Поэтому является весьма актуальным создание многокомпонентных газоанализаторов на основе ПДЛ - интеграция в одном приборе нескольких спектральных каналов, в которых ис-

пользуются отдельные лазеры, настроенные на регистрацию одного-двух газов. Впервые многокомпонентные лазерные газоанализаторы трассового и кюветного вариантов были предложены и разработаны в работах [4-6].

В настоящей работе формируются критерии к выбору спектральных участков для детектирования молекул, к свойствам лазеров, особенностям конструкции и методики измерений. В качестве примеров рассматриваются monoокись углерода (CO), аммиак (NH<sub>3</sub>), метан (CH<sub>4</sub>) и этилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

Как известно, естественная фоновая концентрация CO в атмосфере составляет ~130-150 ppb и обуславливается фотохимическими процессами в атмосфере, метаболизмом растений и животных, а также почвенных бактерий. За счет антропогенных источников, связанных в основном с процессами горения, содержание CO в городской атмосфере или в промышленной зоне может варьироваться от 0.5 до 20 ppm. Значения среднесуточной предельно допустимой концентрации (ПДК) monoокиси углерода составляет 3 mg/m<sup>3</sup> (2.3 ppm).

Для детектирования CO в этом диапазоне концентраций была выбрана фундаментальная колебательно-вращательная полоса 1-0, расположенная в районе 4.7 мкм. Все линии окиси углерода из R и R - ветвей этой полосы со значениями квантовых чисел  $J$  от 2 до 15 имеют интегральную интенсивность в диапазоне от  $\sim 1.6 \times 10^{-19}$  до  $\sim 4.4 \times 10^{-19} \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1}$ , а коэффициент столкновительного уширения воздухом составляет от 0.056 до 0.088 cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>. Такие параметры обеспечивают концентрационную чувствительность к CO лучше чем 5 ppb (6.25 мкг/m<sup>3</sup>) в нормальных атмосферных условиях ( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $P=760$  mm.pt.cm) при использовании оптического пути длиной до 200 м и реализации отношения сигнала к шуму в тракте регистрации оптического сигнала на уровне  $5 \times 10^3$ . Основным ограничивающим фактором применения той или иной линии поглощения CO является интерференция, то есть близкое соседство или случайное совпадение с линиями поглощения H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Чтобы это избежать, предпочтите-

ние отдается линиям R-ветви R(5) - R(10), расположенным в диапазоне волновых чисел от 2164 до 2184 см<sup>-1</sup>.

Естественные фоновые концентрации NH<sub>3</sub> в атмосфере чрезвычайно малы (менее 100 ppt). Источниками антропогенного NH<sub>3</sub> являются химические предприятия, предприятия добычи и переработки нефти и сельское хозяйство. Требуемые чувствительность и динамический диапазон детектирования аммиака обусловливаются величиной среднесуточной ПДК, составляющей 40 мкг/м<sup>3</sup>.

При выборе спектральной области для детектирования NH<sub>3</sub> было отдано предпочтение фундаментальной колебательно-вращательной полосе ν<sub>2</sub> с центром в районе 10.5 мкм. В этой полосе находятся линии поглощения с интегральной интенсивностью ~4×10<sup>-19</sup> см<sup>-2</sup> моль<sup>-1</sup>, которая необходима для реализации требуемой концентрационной чувствительности к аммиаку порядка 1 ppb (0.76 мкг/м<sup>3</sup>). Полоса ν<sub>2</sub> аммиака сильно интерферирует со спектрами нескольких молекул, которые могут содержаться в городской или промышленной атмосфере, поэтому для регистрации аммиака было выбрано несколько мультиплетов из R-ветвей: aR(4), sR(4), sR(6) и sR(7), расположенных вблизи 1033.0 см<sup>-1</sup>, 1065.0 см<sup>-1</sup>, 1103.0 см<sup>-1</sup> и 1122.0 см<sup>-1</sup>, соответственно. При атмосферном давлении тонкая структура этих мультиплетов скрыта за счет столкновительного уширения линий поглощения. При использовании их для измерения концентрации аммиака при нормальных условиях достигается чувствительность ~0.5 ppb (~0.4 мкг/м<sup>3</sup>) при упомянутых выше параметрах регистрации.

Естественная фоновая концентрация метана CH<sub>4</sub> в атмосфере составляет ~1.3 ppm. Уровень ПДК не установлен. Для регистрации естественного уровня и вариации антропогенной составляющей необходимая чувствительность должна быть на уровне 50 ppb, т. е. 0.035 мг/м<sup>3</sup>.

Для детектирования CH<sub>4</sub> в требуемом диапазоне концентрации была выбрана фундаментальная колебательно-вращательная полоса ν<sub>4</sub> с центром вблизи 7.8 мкм. Были выбраны линии с достаточно большими значениями вращательного момента J, так, чтобы их интенсивности не превышали значения 10<sup>-21</sup> см<sup>-2</sup> моль<sup>-1</sup>. Такие линии, расположенные в районе волновых чисел ~1220 см<sup>-1</sup>, еще и наиболее удалены от линий интенсивного поглощения парами воды.

Этилен C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> является антропогенным загрязнителем атмосферы, и его появление в окружающей среде возможно за счет утечек на предприятиях химической и нефтедобывающей промышленности. Установленная среднесуточная ПДК составляет 3 мг/м<sup>3</sup>. Уровень чувствительности описываемого газоанализатора должен обеспечить минимальную обнаруживаемую концентрацию этилена в атмосфере близкую к 30 мкг/м<sup>3</sup>.

Выбор аналитической спектральной области, оптимальной для регистрации C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в атмосфере, осуществлялся на основе модельных расчетов спектра этилена в среднем ИК диапазоне. Для регистрации этилена в атмосфере нами было отдано предпочтение фундаментальной колебательно-вращательной полосе ν<sub>1</sub> с центром в районе 10.5 мкм. В этой полосе находятся линии поглощения с высокой интегральной интенсивностью ~1.3×10<sup>-18</sup> см<sup>-2</sup> моль<sup>-1</sup>. Выбор конкретных аналитических линий, как и в случае с аммиаком, требовал особого внимания в связи с сильной интерференцией полосы ν<sub>1</sub> со спектрами поглощения

атмосферных молекул. В спектральном районе вблизи 9.5 мкм использование практически любой линии этилена со средней интенсивностью ~2×10<sup>-20</sup> см<sup>-2</sup> моль<sup>-1</sup> позволило реализовать требуемую чувствительность. Таким образом, исходя из особенности аналитической задачи и требуемых параметров детектирования, выбирается спектральный диапазон и рабочая полоса поглощения молекулы. Проводится моделирование спектров поглощения высокого разрешения исследуемой молекулы в предполагаемом спектральном диапазоне и ряда молекул, которые могут интерферировать с искомой молекулой в выбранном спектральном диапазоне (типично для H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и ряда других молекул, в зависимости от конкретной аналитической задачи). На основании моделирования выбираются 2-3 аналитических спектральных участка, наиболее оптимальных для решения поставленной задачи.

Для лазеров на основании моделирования спектров поглощения исследуемой молекулы и с учетом технологических особенностей формулируются требования к их спектральным свойствам, мощностным и перестроечным характеристикам.

Для реализации высокочувствительного и селективного детектирования важны: 1) узкая ширина линии генерации диодного лазера, которая должна составлять не более 10<sup>-4</sup> см<sup>-1</sup>, чтобы с минимальными искажениями регистрировать амплитуду и форму линий поглощения исследуемой молекулы, 2) протяженная непрерывная и одномодовая перестройка частоты генерации, 3) длительность мод должна составлять 3-5 см<sup>-1</sup>, что обусловлено необходимостью регистрации особенностей поглощения в крыльях уширенных давлением линий и учета поглощения в близко расположенных линиях интерферирующих газов, 4) мощность излучения в одной моде должна составлять не менее нескольких сот мкВт, что при использовании современных охлаждаемых фотодетекторов позволяет увеличить чувствительность детектирования за счет использования многоходовых оптических кубов.

В качестве источников монохроматического перестраиваемого по частоте ИК-излучения использовались диодные лазеры, создаваемые на основе солей свинца (соединения типа A4B6) методами жидкко-фазовой [7] и молекулярно-лучевой эпитаксии [8]. Основные их характеристики приведены в таблице.

При фиксированной температуре спектральная область генерации отдельного лазера задается химическим составом соединения, который точно выдерживается при изготовлении образца. Тонкая перестройка частоты лазера и настройка на аналитическую линию поглощения того или иного газа производится за счет плавного изменения температуры лазерного кристалла и изменения параметров токовой накачки. При использовании импульсной токовой накачки такими параметрами являются: амплитуда, длительность, частота повторения и форма токовых импульсов, а также величина постоянной токовой составляющей. За счет разогрева лазера при прохождении каждого из импульсов накачки через полупроводниковый кристалл происходит кусочно-непрерывная перестройка длины волны излучения. Длина отдельных мод генерации перемежающихся зонами "молчания", составляет, как правило, от 0.5 до 3 см<sup>-1</sup>. Благодаря такому свиппированию частоты в течение каждого импульса, огибающая импульса лазерного излучения содержит спектр пропускания исследуемой газовой смеси. Точ-

Таблица. Общие характеристики используемых перестраиваемых диодных лазеров на солях свинца.

Возможный спектральный диапазон	3-20 мкм (3300-500 см <sup>-1</sup> )
Типичная ширина линий генерации	10 <sup>-4</sup> см <sup>-1</sup>
Диапазон перестройки частоты отдельного лазера	50-100 см <sup>-1</sup>
Диапазон непрерывной перестройки в моде	0.5-3.0 см <sup>-1</sup>
Межмодовое расстояние	1-3 см <sup>-1</sup>
Пороговые токи	0.5-1 А
Токовая перестройка	< 70 см <sup>1/2</sup> /А
Скорость перестройки (в импульсе)	50-10 <sup>4</sup> см <sup>-1</sup> /с
Выходная мощность (интегральная)	0.3-2 мВт
Мощность в одной моде	0.1-0.5 мВт
Диапазон рабочих температур	4-200 К

нность воспроизведения спектра генерации лазера и, таким образом, регистрируемого спектра пропускания детектируемой молекулы, определяется точностью поддержания температуры лазерного кристалла и параметров тока накачки.

Для измерения концентрации каждой отдельной молекулы использовался специальный лазер, отобранный по длине волн генерации. За основу описываемого многокомпонентного анализатора была выбрана оптическая схема телескопа Кассегрена. Оптическая ось этого телескопа образовывала главную оптическую ось газоанализатора (рис.1). Азотный заливной криостат, содержащий лазеры и фотоприемники, устанавливался за главным зеркалом телескопа. Излучательный и приемный каналы анализатора были разнесены внутри анализатора по высоте с помощью перископа. Оптическая трасса в открытой атмосфере образовывалась за счет применения углового отражателя.

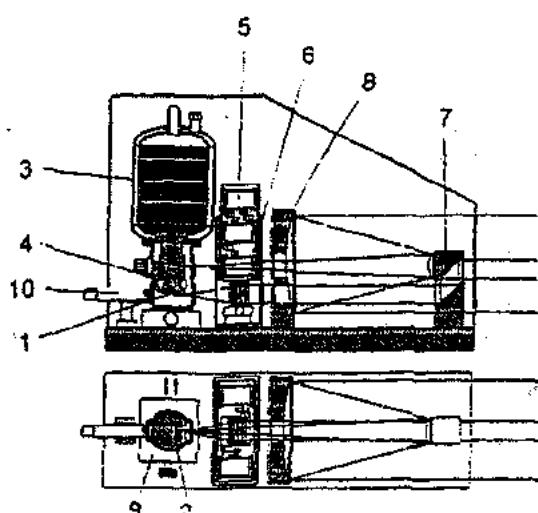


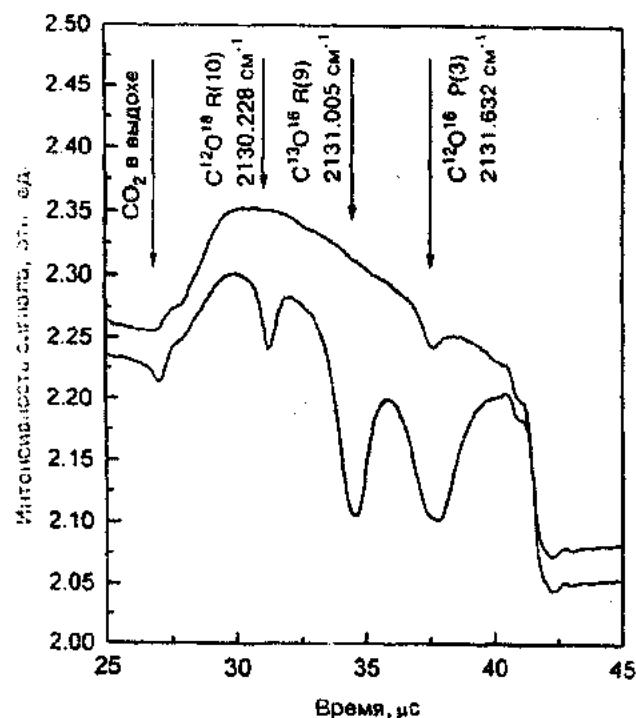
Рис. 1. Оптическая схема многокомпонентного газоанализатора на основе ПДЛ.

А - вид сбоку; В - вид сверху. 1 - диодные лазеры; 2 - фотоприемники; 3 - криостат с жидким азотом; 4 - система термостабилизации; 5 - турель с реперными кюветами; 6 - коллимирующий объектив; 7 - перископ; 8 - главное зеркало телескопа Кассегрена; 9 - узел переключения между каналами; 10 - визир.

Оптической схемой обеспечивалось прохождение луча через трассу и его возвращение угловым отражателем с апертурой ~ 60 мм. В каналах, использующих из-

лучение с длиной волны от 7 до 10 мкм, использовались фотоприемники на основе CdHgTe с размером фоточувствительной площадки 1×1 мм<sup>2</sup>. Для регистрации излучения в CO-канале использовался фотоприемник на основе соединения InSb с диаметром фоточувствительной площадки  $d = 2$  мм.

Выбор аналитической линии поглощения, наиболее подходящей для регистрации малых концентраций детектируемого вещества, осуществляется за счет варьирования температуры на хладообменнике криостата и тока накачки. Необходимые для каждого из лазеров температуры в криостате устанавливаются при переключении на заданный канал и поддерживаются автоматически с помощью системы термоконтроля с точностью, лучшей, чем  $\sim 10^2$  К. При выборе аналитической линии тщательно избегают совпадений со слабыми линиями поглощения воды и углекислого газа. Характерные спектры поглощения лазерного излучения, например CO и CO<sub>2</sub> газами, представлены на рис.2.

Рис. 2. Характерный вид спектра пропускания CO вблизи 2131 см<sup>-1</sup>, полученного с помощью перестраиваемого лазера. Приведена полная идентификация регистрируемых линий поглощения CO и CO<sub>2</sub>.

Для расчета концентрации искомого газа на основе регистрируемых спектров пропускания применялся закон Буггера. В соответствии с этим законом концентрация газа определяется соотношением:

$$C = \{ \ln (A_0(\nu) / A(\nu)) / (K(\nu_0)L) \} , \quad (1)$$

где  $A(\nu)$  - сигнал фотоприемника на частоте излучения  $\nu$ , пришедший в момент  $t$ , при наличии резонансного поглощения газа;  $A_0(\nu)$  - огибающая импульса в отсутствии поглощения;  $K(\nu)$  - коэффициент поглощения газа на частоте  $\nu$ , см<sup>-1</sup>;  $L$  - длина оптической трассы.

Спектр излучения полупроводникового лазера, как правило, состоит из нескольких отдельных линий, соответствующих продольным модам его резонатора и отстоящих друг от друга на несколько см<sup>-1</sup>. Для газоанализа выбирается лазер, у которого одна из мод превалирует над остальными и совпадает по длине волн с линией поглощения анализируемого газа. В этом случае формула (1) может быть переписана в виде:

$$A(\nu) = (A_0 - dA_0) \exp(-K(\nu) \cdot C \cdot L) + dA_0 , \quad (2)$$

- 
- [1] Л.П. Бычкова, О.И. Даварашвили, А.П. Дядькин, М.И. Енукашвили, Н.П. Кекелидзе, Е.В. Степанов и др. Сообщения АН ГССР, 1989, т.136, №3, с.577, 1989.
  - [2] Л.П. Бычкова, О.И. Даварашвили, М.И. Енукашвили, Н.П. Кекелидзе, Е.В. Степанов и др. Сообщения АН Грузии, 1991, т.142, №1, с.57.
  - [3] L.P. Bychkova, O.I. Davarashvili, M.I. Enukashvili, N.P. Kekelidze et.al. Application analysis, TSU, 1992, p.47.
  - [4] О.И. Даварашвили. Докторская диссертация. Москва, 1993.
  - [5] О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, Н.П.Кекелидзе, Е.В.Степанов и др. Сообщения АН Грузии, 1998, т.157, №1, с.46.
  - [6] О.И.Даварашвили, Е.В.Степанов, Я.Я.Покуровский и др. Труды II Межд. конференции по диодной лазерной спектроскопии. Москва, 1998.
  - [7] О.И. Даварашвили, Н. В. Лемехов, А. И. Надеждинский. Квантовая электроника, 1991, т.18, №10, с.1710.
  - [8] О.И.Даварашвили, Ю.Г.Селиванов, А.П. Шотов. Материалы Всесоюзного совещания по МЛЭ, Новосибирск, 1990.

O.I. Davarashvili, M.N. Enukishvili, N.P. Kekelidze, M.R. Metsxvarişvili, E.V. Stepanov, A.N. Xusnutdinov, V.Ə.Əliyev

## QAZ TULLANTILARI ÜÇÜN ÇOKKOMPONENTLİ LAZER ANALİZATORLARININ YARADILMASI ŞƏRTLƏRİ VƏ METODİK HƏLLİ

Məqalədə tullantı qaz molekullarının deteksiyası üçün spektral sahelerin seçilməsinin lazerlərin konstruktiv xüsusiyyətləri və ölçmə üsulları ilə uzaşdırılması şərtləri müəyyən edilmişdir. Nümunə olaraq dəm qazı, ammiak, metan və etilen seçilmişdir.

O.I.Davarashvili, M.N.Enukishvili, N.P.Kekelidze, M.R.Metschvarishvili, E.V.Stepanov, A.N.Chusnutdinov, V.A.Aliyev

## CONDITIONS AND METODICAL DECISIONS BY THE CREATION OF MULTICOMPONENT LASER-ANALIZATORS FOR GAZ-POLLUTANTS

The paper deals with the formation of the conditions and methodic decisions of the spectral region selection for molecule detection, laser properties, features of the measurements. As an example CO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gases were described.

## NEGATIVE RESISTANCE OF Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi STRUCTURES

Ya.Yu. GUSEINOV  
Sumgait State University  
373208, Sumgait, 43 str.

Current-controlled negative resistance region were observed in the I-V characteristics of sandwiched Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi structures, both at room temperature and at liquid nitrogen temperature. At higher applied voltages, multiple negative resistance regions accompanied by oscillatory variations were evident. Further increase of the external voltages seems to cause short-circuiting of the junction and ultimately cause reversal of the voltage polarities.

The thin Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films have many applications in the various fields of technology microelectronics, magneto-optics, as functional elements [1-5]. We were observed negative resistance in the I-V characteristics of sandwiched Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi structure. The method of preparing the samples has been reported in earlies our papers [6]. The schematic diagram of the experimental arrangement for tracing I-V curves is shown in Fig.1. Specially guarded and shielded circuitry in X-Y recorder provides 1 MΩ input resistance at null on all fixed and variable ranges from 40 mV/cm and above. The current through the sample was obtained from the voltage drop against the standard resistance consists of manganin coils of 0,02% accuracy. Applied voltage across the junction was varied with the help of a rheostat.

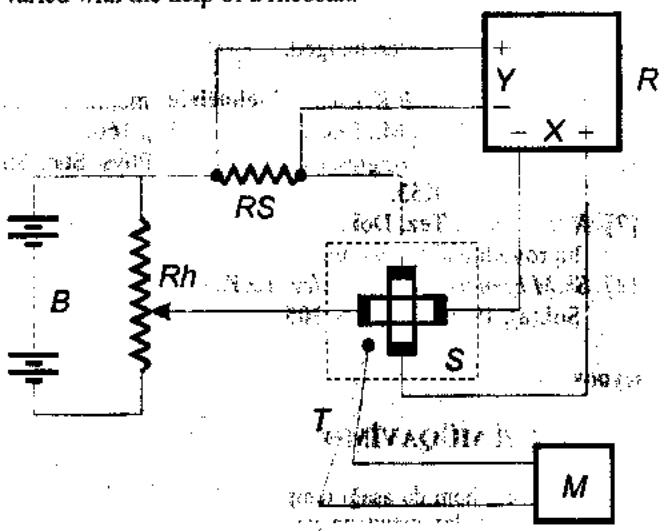


Fig.1. Experimental set-up used for tracing I-V characteristics (S - sample; B - battery; Rh - rheostat; RS - standard resistance; R-x-y recorder; T - copper-constantan thermocouple; M - microvoltmeter).

For measurements at liquid nitrogen temperature the samples was directly dipped into liquid nitrogen. For high temperatures the distance of the sample from the surface of liquid nitrogen was varied. Thermo emf of a thermocouple whose junction was kept near the sample was measured by a microvoltmeter.

Two typical I-V curved are reproduced in Figs. 2 (a) and (b). The negative resistance region in the curve at liquid nitrogen temperatures more prominent, showing in addition, some distinct oscillations. Generally, it was observed that the critical voltage at which the negative resistance region is higher at liquid nitrogen temperature than that at room temperature. Its value also depended on the aging of the sample, in-

creasing together with one. Another interesting result exhibited by the sandwiched structures was that with further increase of applied voltage the easily recognizable additional negative resistance regions accompanied by high frequency oscillations were observed. This is displayed in the two typical curves reproduced in Figs.3 and 4. Hysteresis effect, particularly quite pronounced at room temperature, was also observed. Such negative resistance regions together with other ancillary effects have also been reported by several authors [7, 8].

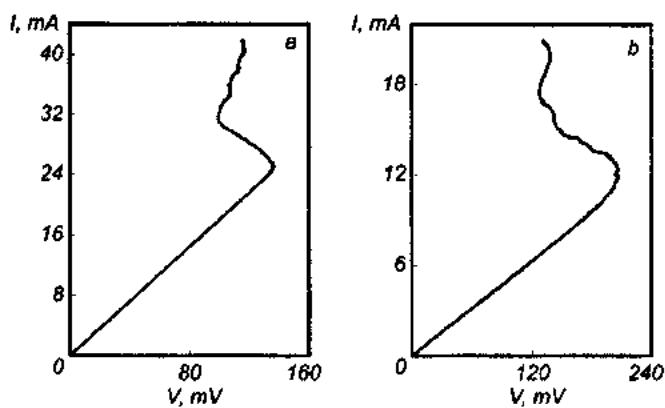


Fig.2. Tracing of I-V characteristics by X-V recorder (a) at room temperature (300 K) after 23 hrs aging of the junction; (b) at 77 K after 23 hrs aging of the junction with area 0,01 cm<sup>2</sup>.

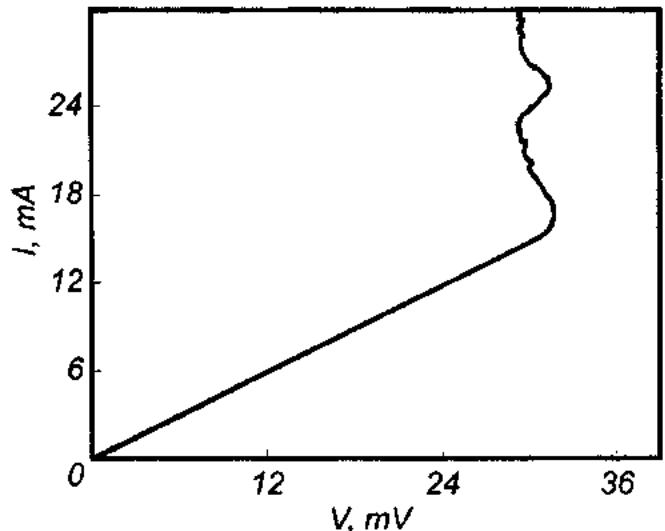


Fig.3. Recorder tracing of I-V curve, at room temperature showing multiple negative resistance regions (aging of the junction 4 days).

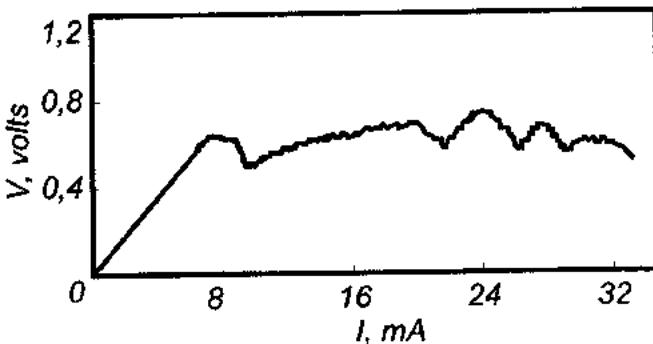


Fig.4. Multiple negative resistance regions as shown by the I-V curve at 163 K (aging of the junction 4 hr).

At room temperature, the voltage drop across the junction appeared to decrease at higher current and gradually became zero showing apparent short-circuiting of the junction. On further increase of the applied voltage, the I-V curves showed reversal of the voltage polarities across the junction, as shown by a tracing for a typical sample in Fig.5.

A slow 'memory' effect was exhibited by Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi structures. It was observed in all the 50 samples studied so far that once the I-V curves were reserved to the negative direction, the samples had to have a minimum of 12 hr rest to get the I-V curves in the positive region. On repeating the experiment, however, the critical voltage at which negative resistance started was observed to be smaller.

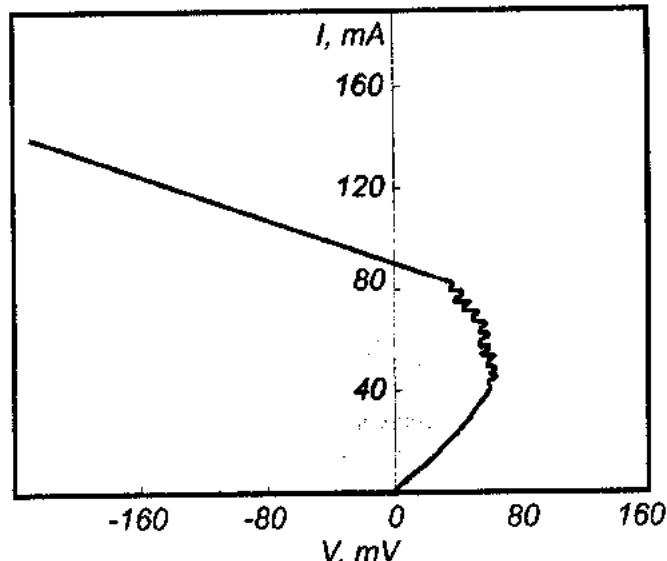


Fig.5. The reversal of I-V curve to the negative direction at room temperature (300 K) as the applied voltage whose positive terminal was being connected to the lower electrode Bi (aging of the junction 18 days).

All the curves reproduced here were traced with positive terminal of the applied voltage connected to the lower electrode bismuth. All the characteristics reported here were, however, observed to be more or less the same when the battery terminals were interchanged.

- [1] H. Gobrecht, S. Seeck, H.-E. Bergt. Phys. Stat. Sol., 1969, v. 34, p.569.
- [2] G.I. Vadov, I.N. Vozghenin, G.S. Lopatin. Electronnaja tekhnika. Ser. 6, Microelectronika, 1971, № 3, p.49.
- [3] A.Ya. Yakumin, A.B. Glot. Izvestiya VUZov, Ser. Fizika, 1976, № 5, p.122.
- [4] W. Schnelle, U. Dillner. Phys. Stat. Sol., 1977, A44, №1, p.197.
- [5] Kh.S. Valeev, V.B. Kvaskov. Nelineinie metalloksidnie poluprovodniki, M.: Energoizdat, 1983, p.160.
- [6] Yu.A. Vidadi, V.E. Bagiev, Ya.Yu. Guseinov. Phys. Stat. Sol., 1989, v.115, K53.
- [7] N.B. Brandt. Tez. Dokl. "Plazma i neustoičivost v poluprovodnikakh", Vilnius, 1980, p.167.
- [8] Sh.M. Efendiev, A.A. Agasiev, Ya.Yu. Guseinov. Phys. Stat. Sol.(a), 1989, v. 116, p. 305.

Y.Y. Hüseyinov

### Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi STRUKTURLARINDA MƏNFİ MÜQAVİMƏT

Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi sendviç strukturlarının volt-amper xarakteristikalarında həm otaq, həm də aşağı temperaturlarda mənfı müqavimət (MM) oblastı müşahide olunur. Yüksek gərginliklərdə MM oblastında ossilyasiyalar meydana gelir. Gərginliyin sonrakı artımı keçidin deşilməsinə getirib çıxanır, hansı ki, ancaq eks gərginlik tətbiq olunduqda bərpa olunur.

Я.Ю. Гусейнов

### ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ В СТРУКТУРАХ Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi

Наблюдался участок отрицательного сопротивления (ОС) на вольт-амперной характеристике сэндвич-структур Bi-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi, как при комнатных температурах, так и при криогенных. При высоких напряжениях на участке ОС возникали осцилляции.

Дальнейшее увеличение напряжения приводило к пробою перехода, который восстанавливается только при обратном напряжении смещения.

# NONLINEAR WAVE INTERACTION UNDER COHERENT POPULATION TRAPPING CONDITIONS

**Z.A. TAGIEV, N.V. KERIMOVA**

*Azerbaijan Medical University named after N. Narimanov  
Bakikhanov, st. 23, Baku, 370150*

**R.J. KASUMOVA**

*Baku State University  
Z. Khalilov, st. 23, Baku, 370148*

The four-wave interaction under coherent population trapping conditions when two of three waves incident on the medium are strong has been investigated in the constant field approximation where, unless the constant field approximation, the reverse reaction of the excited waves on the exciting wave phase is taken into account. Moreover, the constant intensity approximation allows to account both the phase mismatch and the damping of all the interacting waves simultaneously. It has been shown that with certain parameter values of the problem considered, the use of the constant intensity approximation, rather than the constant field approximation, is more reasonable.

One of the perspective direction of the further development of a superhigh resolution spectroscopy, the creation of specific scheme of atomic cooling, amplification and generation of the light beams in the lack of population inversion and so on is due to coherent population trapping (CPT) phenomenon [1-4].

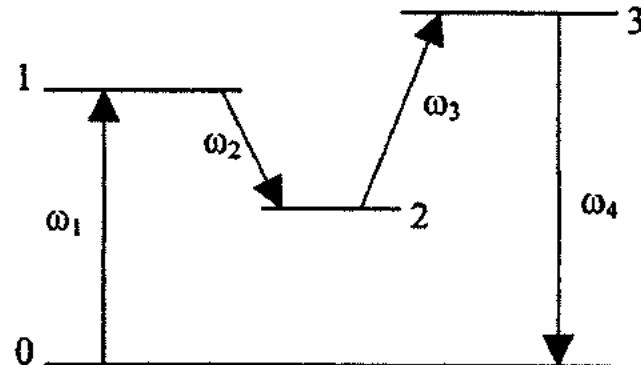
CPT is a special state of multilevel system, when the excitation of the upper levels because of absence of interaction of system with optical fields is impossible. In this state population is distributed between the bottom levels, occurs so-called "trapping" or capture in a coherent superposition basic and final excited state, and the intermediate state is not populated [5]. At CPT the system can not absorb or radiate resonant photons, the significant reduction of absorption of strong pump fields is observed at their propagation in the medium while the nonlinear polarization in this area is great enough. This effect is of interest in terms of increase in a nonlinear frequency mixing efficiency at the two-photon resonance in a multilevel system due to medium transparency for the strong pumping fields under certain conditions.

The three-frequency interaction [5-6] and four wave interaction [3] when two of three waves incident on the medium are strong have been considered for the case of CPT. To analyze the nonlinear frequency conversion efficiency, the authors investigated the effects of the wave propagation in a nonlinear medium in the constant pumping field approximation, i.e. without account of the change of interacting wave phases. In addition, the analysis of wave interaction in the constant intensity approximation [7] allows to take into account the reverse reaction of the excited waves on the exciting wave phases.

In the present paper a theoretical analysis of the four-wave interaction in a nonlinear medium with a simultaneous account both of the phase change and the damping of all interacting waves has been carried out in the constant intensity approximation.

Consider the Raman scattering of three laser radiations in a four-level system. In this case, two of four incident electromagnetic waves at frequencies  $\omega_1$  and  $\omega_2$  are assumed to be strong, and the third one at the frequency  $\omega_3$  is considered to be weak (Fig.1). As a result of a nonlinear interaction in ato-

mic system, the fourth wave at the frequency  $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$  is generated. It is assumed that the ground state is occupied initially, and the transition  $2 \rightarrow 0$  is a dipole-forbidden transition. This is attributed to the fact that the coherent trapping is observed only in the case of two-photon excitation of a metastable level.



*Fig.1. The scheme of transitions for the Raman scattering process under coherent population trapping conditions.*

The reduced equations for the field amplitudes at a four-wave interaction of the plane waves propagating along the z-axis have the following form in a steady-state conditions [8]:

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{dz} + \delta_1 A_1 &= i\gamma_1 A_2 A_3^* A_4 e^{-i\Delta z}, \\ \frac{dA_2}{dz} + \delta_2 A_2 &= i\gamma_2 A_1 A_3 A_4^* e^{+i\Delta z}, \\ \frac{dA_3}{dz} + \delta_3 A_3 &= i\gamma_3 A_1^* A_2 A_4 e^{-i\Delta z}, \\ \frac{dA_4}{dz} + \delta_4 A_4 &= i\gamma_4 A_1 A_2^* A_3 e^{+i\Delta z}, \end{aligned} \quad (1)$$

where  $A_{1,2}$  are the complex amplitudes of pumping waves at the frequencies  $\omega_{1,2}$ ;  $A_3$  is a complex amplitude of a weak

laser wave at the frequency  $\omega_3$ ;  $A_4$  is a complex amplitude of a weak wave generated in a nonlinear medium;  $\delta_j$  are the absorption coefficients;  $\gamma_j = 2\pi k_j \chi_j^{NL}$  are the nonlinear wave coupling coefficients;  $\chi_j^{NL}(\omega_j)$  is the atomic nonlinear susceptibility responsible for generation at the frequency  $\omega_j$ ;  $\Delta = k_1 - k_2 + k_3 - k_4$  is the phase mismatch of interacting waves.

The boundary conditions in this case are

$$A_j(z=0) = A_{j0} (j=1-3); A_4(z=0) = 0. \quad (2)$$

It is assumed that at the boundary of a nonlinear medium the coherent population trapping effect takes place.

Solving the system (1) in the constant intensity approximation with the boundary conditions (2), we obtain

$$A_3(z) = \frac{A_{30}}{4\lambda} \cdot e^{-\frac{\delta+2i\Delta-2\lambda}{4}z} [\delta - 2\delta_3 + 2\lambda + 2i\Delta + (2\delta_3 - \delta + 2\lambda - 2i\Delta)e^{-\lambda z}], \quad (3)$$

$$A_4(z) = i \frac{\gamma_4}{\lambda} A_{10} A_{20} A_{30} \cdot 2 \sinh \frac{\lambda}{2} z \cdot e^{-\frac{(\delta+2i\Delta)}{2}z}, \quad (4)$$

where

$$\delta = \sum_1^4 \delta_j; I_j = A_j \cdot A_j^*; \lambda = \sqrt{\left(\frac{\delta - 2\delta_4}{2} - i\Delta\right)^2 - 4\gamma_4(\gamma_1 I_{20} I_{30} - \gamma_2 I_{10} I_{30} + \gamma_3 I_{10} I_{20})}$$

Then, the formula for conversion efficiency  $\eta = I_4/I_{30}$  at the output of a nonlinear medium of the length  $l$  is obtained:

$$\eta = 4\gamma_4^2 I_{10} I_{20} \cdot l^2 \cdot e^{-\frac{\delta+2i\Delta}{2}l^2} \left| \frac{\sinh \frac{\lambda l}{2}}{\lambda l} \right|^2. \quad (5)$$

For  $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ , from (5) we obtain the result for the constant field approximation, ( $\delta_{1,2} = 0$ ) [3], where

$$\lambda = \sqrt{\left(\frac{\delta_3 - \delta_4}{2} - i\Delta\right)^2 - 4\gamma_3\gamma_4 I_{10} I_{20}}$$

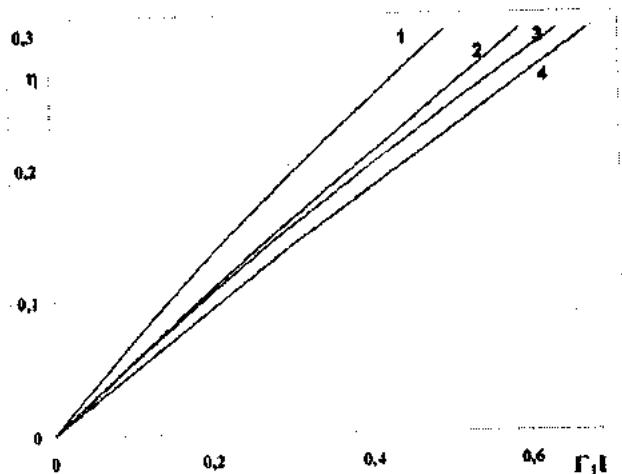


Fig. 2. The dependence of conversion efficiency  $\eta$  on pumping intensity for  $\Delta l = 1.5$ ;  $\delta_j = 0$ ;  $\gamma = 0.7$ ;  $\Gamma_2 l = 0.9$  and  $\Gamma_3 l = 0.8$  (1,2);  $\Gamma_2 l = 0.7$  and  $\Gamma_3 l = 0.6$  (3,4); 1, 3- in the constant field approximation; 2, 4- in the constant intensity approximation.

With a certain relationship of the frequencies  $\omega_j$ , the values  $4\gamma_4(\gamma_1 I_{20} I_{30} - \gamma_3 I_{10} I_{30})$  and  $4\gamma_4\gamma_3 I_{10} I_{20}$  can be of the same order. In this case, in Eq. (5) the term  $4\gamma_4(\gamma_1 I_{20} I_{30} - \gamma_3 I_{10} I_{30})$  in the parameter  $\lambda$  cannot be ignored, and therefore the use of the constant intensity approximation is more reasonable.

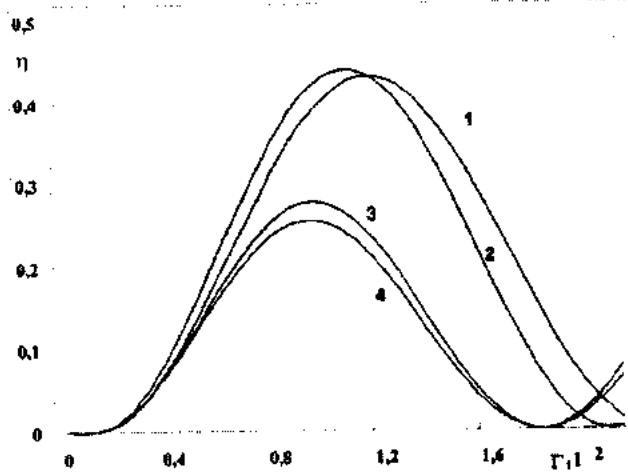


Fig. 3. The dependence of conversion efficiency  $\eta$  on the reduced length of the nonlinear medium  $\Gamma_1 l^2$  in the constant intensity approximation for  $\delta_{1,2} = 0$ ;  $\delta_3 = \delta_4$ ;  $\gamma = 0.8$ ;  $\Gamma_3/\Gamma_1 = 1$ ;  $\Delta/\Gamma_1 = 2$  (1, 2), 3 (3, 4);  $\delta_3/\Gamma_1 = 0.2$  (1-3), 0.6 (4);  $\Gamma_2/\Gamma_1 = 1$  (1, 3, 4), 1.2 (2).

From (5) follows, that the efficiency of conversion is periodic function of length of nonlinear medium. Optimal length  $l^{opt}$ , at which the efficiency reaches the maximal value is determined by expression ( $\delta_1 = \delta_2 = 0$ ;  $\delta_3 = \delta_4$ )

$$l^{opt} = \frac{1}{\lambda''} \operatorname{arctg} \frac{2\lambda''}{\delta_3}, \quad (6)$$

where

$$\lambda^* = \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \gamma_4 [(\gamma_3 I_{10} + \gamma_1 I_{30}) I_{20} - \gamma_2 I_{10} I_{30}]}.$$

According to (6) as against result in the constant field approximation ( $\gamma_{1,2}=0$ ) in the constant intensity approximation optimal length of a nonlinear medium depends besides intensity of waves pumping on intensity of a wave on frequency  $\omega_3$ .

The dependences of conversion efficiency on pumping intensity at different interacting wave intensity values are shown in Fig.2. As would be expected, the account of the phase effects at four-wave interaction leads to decrease in frequency conversion efficiency as compared to the efficiency value in the constant field approximation. Such behaviour of curves received in the constant intensity approximation, is connected as against constant field approximation by reverse pumping of power of a excited wave in exciting.

The dependences of conversion efficiency on the reduced length of the nonlinear medium are presented in Fig.3. As seen in Fig.3, the curves have a distinct maximum. With increase of the phase mismatch  $\Delta$  and the losses in the medium, the conversion efficiency decreases (curves 1,3 and 3,4). Moreover, as the value  $\Delta$ ,  $\delta$  increases, the optimal length value in the nonlinear medium corresponding to the maximum frequency conversion decreases.

As seen from the above dependences, with increase of the phase mismatch  $\Delta$  and the  $\gamma$  parameter, the difference in the results obtained in the constant intensity and constant field approximation decreases. Hence, at low  $\gamma$  and  $\Delta$  the use of the constant intensity approximation is more reasonable. By choice of optimal value  $10\%$  it is possible to achieve essential increase of efficiency of frequency conversion.

Authors would like to acknowledge prof. Azad Ismailov for helpful discussions and remarks.

- [1] B.D. Agapev, M.B. Gorny, B.G. Matisov, Y.V. Rojdestvenski. Uspehi Fizicheskikh Nauk, Moscow, 1993, v.163, № 9, p. 1-36.
- [2] E. Arimondo. Progress in Optics, 1996, v.35, p.257-354.
- [3] V.G.Arkhikpin, D.V.Manushkin, S.A.Myslivets, A.K. Popov. Kvantovaya Electron., Moscow, 1998, v.25, № 7, p.655-660.
- [4] A.Ch. Izmailov, M. Mahmudi, H. Tadjalli. Opt. i Spekt., Sanct-Peter., 1999, v.86,p.749-754.
- [5] V.G. Arkhipkin, S.A. Myslivets. Kvantovaya Electron., Moscow, 1995, v.22, № 9, p.933-935.
- [6] V.G. Arkhipkin, V.Y. Apanovich, S.A. Myslivets. Izvestiya Ros. Acad. Nauk, seriya fizicheskaya, 1996, v. 60, № 6, p.59-64.
- [7] Z.A. Tagiev, A.S.Chirkin.Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1997,v.73, 1271-1282 [Sov. Phys. JETP, 1977,v.46,p.669-680].
- [8] J.F. Reintjes. "Nonlinear optical parametric processes in liquids and gases", Washington, 1984, p.510.

Z.H. Tağıyev, R.C. Qasimova, N.V. Kərimova

## ENERJİ SƏVIYYƏLƏRİNİN KOHERENT DOLDURULDUĞU ŞƏRAİTDƏ DALĞALARIN QEYRİ-XƏTTİ QARŞILIQLI TƏ'SİRİ

Enerji seviyyələrinin koherent doldurulduğu şəraitdə dörd dalğanın qarşılıqlı tə'siri araşdırılmışdır. Burada mühitə düşən üç dalğadan ikisinin güclü olduğu nəzərdə tutulur. Sabit amplitud yaxınlaşmasından fərqli olaraq, generasiya olunan dalğanın əsas dalğanın fazasına göstərdiyi eks tə'siri də nəzəre alan sabit intensivlik yaxınlaşmasında baxılmışdır.

Sabit intensivlik yaxınlaşmasında qarşılıqlı tə'sirdə olan dalğaların udulması və fazalar fərqiinin qarşılıqlı tə'sir prosesine tə'siri nəzərə alınmışdır.

Müeyyən edilmişdir ki, belə prosesləri araşdırmaq üçün sabit amplitud yaxınlaşması ilə müqayisədə sabit intensivlik yaxınlaşmasından istifadə etmək daha meqsədə uyğundur.

З.А. Тагиев, Р.Дж. Касумова, Н.В. Керимова

## НЕЛИНЕЙНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЛН ПРИ КОГЕРЕНТНОМ ПЛЕНЕНИИ НАСЕЛЕНИОСТЕЙ

Проведено исследование четырех-волнового взаимодействия в условиях когерентного пленения населения, когда два из трех падающих на среду волн являются сильными. Рассмотрение ведется в приближении заданной интенсивности, которая в отличие от приближения заданного поля учитывает обратную реакцию возбуждаемых волн на фазу возбуждающих волн. Кроме того данное приближение позволяет одновременно учсть как фазовое рассогласование, так и затухание всех взаимодействующих волн.

Получено что, при определенных значениях параметров задачи целесообразно работать в приближении заданной интенсивности, чем в приближении заданного поля.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДА p-GaSe-n-InSe

А.Г. БАГИРОВ

Институт Физики АН Азербайджана  
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Методом сплавления получен гетеропереход (ГП) p-GaSe-n-InSe, и исследована ВАХ при 300 К. Коэффициент выпрямления полученных ГП при  $U=1$  В достигает  $10^3 \sim 10^5$ . Показано, что прямая ветвь ВАХ p-GaSe-n-InSe изменяется с напряжением экспоненциально, т.е.  $I \sim \exp(U/\beta kT)$ , где для данных образцов  $\beta = 1.83$ . Обратная ветвь с напряжением изменяется квадратично, т.е.  $I_{ob} \sim U^2$ . Полученные ГП при комнатной температуре чувствительны к свету. При 77 К при включении в прямом направлении наблюдается свечение в видимой области спектра.

Для получения инжекционного светодиода на основе монокристаллов  $A^{III}B^{VI}$  изготовлен гетеропереход (ГП) между GaSe и InSe. Гетеропереходы на основе полупроводников типа  $A^{III}B^{VI}$  получены в ряде работ [1-5]. Методика получения ГП между GaSe и InSe такая же, как описана в работе [4]. Следует отметить, что метод получения ГП p-GaSe-n-InSe отличается от методов, использованных в [1-3,5].

В данной работе сообщается о ВАХ гетеропереходов p-GaSe-n-InSe при 300 К. В качестве омических контактов на GaSe использована эвтектика InGa, а на InSe - In. Контакты InGa наносились смачиванием на свежесколотые поверхности, а In - напаиванием. Для изготовления ГП p-GaSe-n-InSe использованы монокристаллы p-GaSe и n-InSe, полученные методом Бриджмена. Все изготовленные гетероструктуры обладают значительными коэффициентами выпрямления при комнатной температуре.

Прямая ветвь соответствует положительному потенциалу на InSe. Коэффициент выпрямления ( $J_{np}/J_{ob}$ ) этих ГП при 300 К равен  $10^4$  при  $U=1$  В. При погружении образцов в жидкий азот коэффициент выпрямления значительно уменьшается и составляет 100. Это, по-видимому, связано с увеличением последовательного сопротивления р и п областей. Известно [6], что при уменьшении температуры от комнатной до жидкого азота, концентрация свободных носителей как в p-GaSe, так и в n-InSe уменьшается почти на 2-3 порядка. Полученные ГП при комнатной температуре чувствительны к свету. При 77 К они светятся при включении в прямом направлении. В обратном направлении образцы или не светятся, или же слабо светятся при высоких напряжениях.

Анализ экспериментальных результатов показал, что, при комнатной температуре, ВАХ изготовленных ГП при малых напряжениях подчиняется экспоненциальному закону, т.е.

$$J = J_0 \exp(eU/\eta kT),$$

где  $U$  - приложенное к ГП напряжение,  $J_0$  - предэкспоненциальный множитель, независящий от  $U$ ,  $T$  - абсолютная температура.

На рис. представлена ВАХ для двух ГП p-GaSe-n-InSe в масштабе  $\lg J \sim f(U)$ . При построении кривой мы считали, что все подаваемое напряжение падает в ГП. Падение напряжения в областях p-GaSe и n-InSe не учтено. Как видно из приведенных кривых, прямая ветвь ВАХ ГП-1 и ГП-12 в этих координатах выпрямляется при увеличении тока от  $10^{-9}$  А до  $5 \cdot 10^{-5}$  А через гетеропереходы.

Из наклона прямых участков определены значения  $J_0$  и  $\eta$ , которые, соответственно, равны  $10^{-11}$  А и 1,83 для обоих ГП.

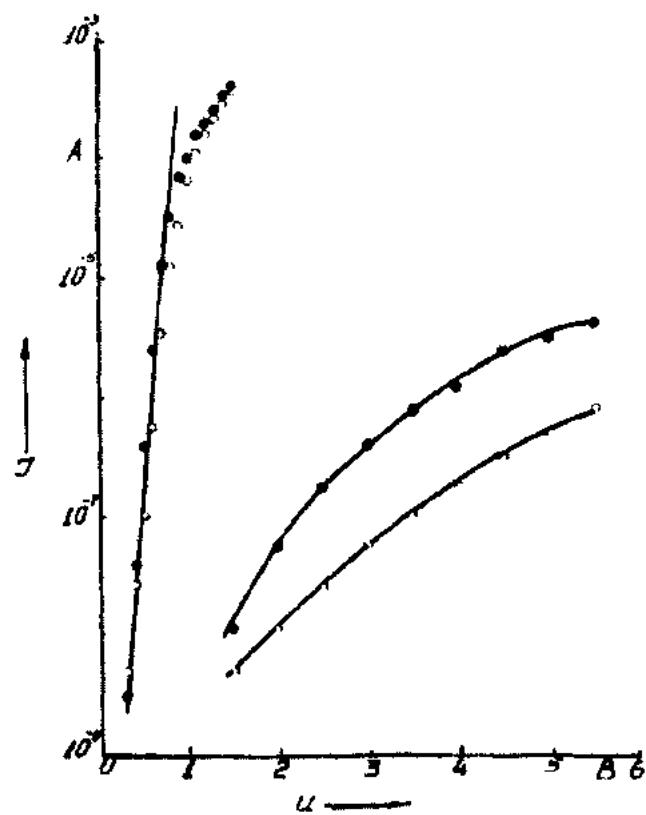


Рис. ВАХ ГП-1 и ГП-12 при 300 К.

● - ГП-1, ○ - ГП-12.

Токовые напряжения отсечки ( $U_{otc}^1$ ), определенные экстраполяцией линейного участка прямой ветви ВАХ, построенной в обычном масштабе, составляют  $0,65 \pm 0,75$  В при 300 К.

На этом же рис. даны обратные ветви ВАХ этих же ГП в полулогарифмическом масштабе. Как видно, в координатах  $\lg J_{ob} \sim f(U)$  кривые не выпрямляются. Обратные ВАХ, построенные в масштабе  $\lg J_{ob} \sim f(\lg U)$ , выпрямляются. Все экспериментальные точки хорошо ложатся на одну прямую. Из наклона кривой  $\lg J_{ob} \sim f(\lg U)$  найдено, что обратный ток растет с увеличением обратного напряжения квадратично, т.е.  $J_{ob} \sim U^2$ .

Известно, что, изучая ВАХ гетеропереходов, можно определить механизм токопрохождения через ГП. На основе полученных экспериментальных данных можно полагать, что в области напряжения от 0,3 до 1 В, где ВАХ подчиняется закону  $J=J_0 \exp(eU/\eta kT)$ , ток в прямом направлении обусловлен нацбарьерной эмиссией, вероятно, с рекомбинацией в области объемного заряда или на границе ГП. В пользу участия процессов рекомбинации в токопрохождении свидетельствует значение  $\eta$ , которое равно 1,83. Действительно, в работах [7,8] теоретически рассмотрено влияние поверхностных состояний на ВАХ реальных анизотропных ГП. В работе [8] для ВАХ, когда поверхностные состояния имеют высокие концентрации и достаточно большие сечения захвата для обоих типов носителей, т.е., когда токопрохождение связано, в основном, с рекомбинацией на них, получено следующее выражение

$$J = Se\sqrt{n_1 p_2 \mu_1 \mu_2 E_1 E_2} \exp\left(-\frac{eU_d^0}{2kT}\right) \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right),$$

- 
- [1] А.Г. Багиров. Электролюминесценция монокристаллов селенида галлия. Диссертация на соискание учёной степени канд. физ.-мат. наук, Баку, 1973, с. 157.
  - [2] C. Tatiyama, H. Mizukami and S. Ichimura. Jap. J. Appl. Phys., 1974, v.13, № 11, p. 1925-1926.
  - [3] В.Л.Бакуменко, З.Д.Коволюк, Л.Н.Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф.Чишко. ФТП, 1980, т. 14, в. 6, с. 1115-1119.
  - [4] А.Г.Багиров, С.Ю.Багиров, Э.Ю. Салаев. ФТП, 1982, т. 16, в. 6, с. 1099-1102.
  - [5] В.Л.Бакуменко, Л.Н.Курбатов, В.Г.Тагаев. ФТП, 1982, т.16, в. 7, с. 1145-1148.
  - [6] Г.А. Ахундов. Получение монокристаллов A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> и исследование их физических свойств. Диссертация на соискание степени докт. физ.-мат. наук, Баку, 1967, с. 355.
  - [7] H.G. Gard. J. Appl. Phys., 1979, v.50, № 4, p.2822-2825.
  - [8] А.Я.Шик, Ю.В.Шмарцев. ФТП, 1980, т.14, в.9, с. 1724.

Ə.H. Bağırov

### p-GaSe-n-InSe HETEROKEÇİDİNİN ELEKTRİK XASSƏLƏRİ

Əritmə üsulu ilə p-GaSe-n-InSe heterokeçidi (HK) alınıb və onun 300 K-də VAX-1 tədqiq olunub. Alınmış HK-in düzlendirmə əmsali  $U=1$  V-də  $10^3+10^5$  çatır. Müyyəyenləşdirilmişdir ki, p-GaSe-n-InSe HK-də VAX-ın düz istiqamətində cərəyan gerginlikdən eksponensial olaraq artır  $I \sim \exp(U/\beta kT)$ , burada  $\beta=1,83$ -dür. Əks istiqamətdə isə U-dan kvadratik asılıdır:  $I_{0,5} \sim U^2$ .

Alınmış HK otaq temperaturunda işığa hessasdırlar. Azot temperaturunda (77 K) HK düz istiqamətdə spektrin görünən oblastında işıqlanır.

Cərəyanın gerginlikdən eksponensial asılılığı yükdaşıyıcıların çəperi üstdən keçməsi və onların HK-də və ya hecmi yüklerin oblastında rekombinasiyası ilə izah olunur.

A.G. Bagirov

### ELECTRICAL PROPERTIES OF p-GaSe-n-InSe HETEROJUNCTION

p-GaSe-n-InSe heterojunction is obtained by fusion method and VAC is investigated at 300 K. Electron coefficient of obtained HJ at  $U=1$  V achieves for  $10^3+10^5$ . It is shown, that straight wing of VAC of p-GaSe-n-InSe changes exponentially with voltage, i.e.  $I \sim \exp(U/\beta kT)$ , where for the given samples  $\beta=1,83$ . Reverse wing changes with voltage quadratically, i.e.  $I_{0,5} \sim U^2$ . Obtained HJ are susceptible to light at room temperature. In case of direct switching at 77 K, the luminescence is observed in visible region of spectrum. Exponential dependence of charge versus voltage is explained with above-barrier emission of carriers and subsequent recombination in range of space charge or on the boundary of HJ.

# СТРИМЕРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$

Р.Б. ДЖАББАРОВ

Институт Физики АН Азербайджана  
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

В монокристаллах  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  впервые возбуждены и исследованы стримерные разряды при 77 и 300 К. Изучены условия возбуждения, влияние температуры на интенсивность спектра излучения стримерных разрядов. Наблюдались прямые одиночные разряды определенной кристаллической ориентации, локализованные в плоскости слоевого пакета, с выходом основной части светового потока вдоль канала.

В последнее время проводятся интенсивные исследования люминесценции редкоземельных ионов (РЗИ) в широкозонных полупроводниках. Этот интерес обусловлен возможностью эффективного возбуждения РЗИ через широкие полосы поглощения основы, что в свою очередь снижает порог возбуждения, увеличивая тем самым эффективность выхода люминесценции.

В этом аспекте перспективными являются монокристаллы  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ , кристаллизующиеся в ромбической сингонии с пространственной группой  $D_{2h}^{24}$  –  $Fd\bar{d}d$  с постоянными решетки:  $a=2.0087$ ;  $b=2.0087$ ;  $c=2.2112 \text{ \AA}$  которые являются высокоомными ( $\rho \sim 10^9 \text{--} 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) и проявляют ярковыраженную люминесценцию [1].

Для выращивания монокристаллов  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  применялся газотранспортный метод. В качестве переносчика использовали химически чистый йод ( $I_2$ ), трижды очищенный возгонкой. Полученные монокристаллы имели размеры  $\sim 6 \times 3 \times 3 \text{ мм}$  [2]. Соединения типа  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  обладают эффективной фотolumинесценцией (ФЛ) желтого, зеленого и голубого цветов. Они использованы нами для создания опытных люминесцентных ламп с яркостью  $10^4 \text{ кд}/\text{м}^2$  [3,4]. Существенная особенность указанных монокристаллов заключается в отсутствии сильного концентрационного тушения (до 7 мол.%) для ряда лазерных уровней, участвующих в генерации. На основе монокристаллов  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  созданы перестраиваемые лазеры желто-зеленого свечения [5,6].

Общий метод получения генерации света путем возбуждения однородного полупроводника импульсами электрического поля был предложен ранее в [7]. При достаточно высокой напряженности электрического поля вследствие ударной ионизации или туннельного эффекта в полупроводнике происходит быстрое увеличение концентрации неравновесных носителей тока, распределенных в широкой энергетической полосе. Получение стримерных разрядов в  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  открывает новый этап в изучении физических свойств, а также в изучении электрических явлений и их использовании для практических целей. Многократная воспроизводимость пробоя в одном и том же объеме кристалла, возникающая при этом люминесценция и, в некоторых случаях, стимулированное излучение позволяют получить дополнительную информацию о строении исследуемого материала и разработке новых приборов.

В настоящей работе изучены условия возбуждения, влияние температуры на интенсивность излучения стримерных разрядов в монокристаллах  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ . Для сравнения приведены некоторые данные ФЛ  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  при лазерном возбуждении.

Стримерный разряд возбуждался импульсами напряжения амплитудой  $\sim 50 \text{ кВ}$ , длительностью  $\sim 100 \text{ нс}$  через разрядный промежуток  $100 \pm 300 \text{ мкм}$  с помощью иглового электрода, изготовленного из меди [8]. Чтобы избежать полного пробоя и протекания через кристалл большого тока, второй электрод заземляется. В качестве диэлектрической жидкости был использован керосин. Стримерные разряды регистрировались фотографическими методами. При этом наблюдались одиночные прямые разряды в определенной кристаллической ориентации (101), локализованные в плоскости слоевого пакета, с выходом основной части светового потока вдоль канала (рис.1). Переход от 300 К к 77 К приводит к заметному увеличению



Рис. 1. Фотография стримерных разрядов в плоскостях (101) в монокристалле  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  при 300 К.

интенсивности разряда. При этом образуются одиночные разряды, и снижается общее число стримеров. Такие случаи наблюдались в пластинчатых кристаллах сульфида кадмия и объяснялись как взаимодействие электромагнитных волн микроволнового и видимого диапазонов инициированных разрядов [9-11]. Это соответствует представлению о стримерах как о самоорганизованных структурах [8].

Закономерности возникновения и распространения электрических разрядов в образце зависят от типа диэлектрической жидкости, в которую помещается образец и игловый электрод. Проводя многократные эксперименты в керосине и ацетоне, пришли к выводу, что интенсивность люминесценции в керосине намного больше, чем когда кристалл находится в ацетоне.

С целью установления природы свечения спектры стримерной люминесценции (СЛ) монокристаллов  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  сравнивались со спектрами (ФЛ) при возбуждении лазером ЛГИ-21 ( $\lambda=337,1$ ,  $t=10$  нс.).

Неактивированный  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  обладает слабой и широколосной ФЛ с максимумом эмиссии при 2.21 эВ. Однако, при активировании ионами  $\text{Eu}^{2+}$  данное соединение превращается в эффективный кристаллофосфор с высокой яркостью излучения. В спектре излучения  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  выявлен узкий пик с максимумом 2.23 эВ, и переход осуществляется между уровнями  $4f^65d$  и  $4f^7$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$  (рис.2). Проведенные эксперименты показали, что с увеличением температуры интенсивность максимума уменьшается в четыре раза и энергетическое положение не изменяется. Спектр возбуждения представляет собой экстремально-широкую полосу, простирающуюся вплоть до видимой области, перекрывааясь в широком интервале видимой области со спектром излучения. Наличие спектра возбуждения объясняется поглощением ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , так как неактивированный  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  в этой области спектра не поглощает. Необходимо отметить, что расположение максимума именно при 2.23 эВ обусловливает большое практическое значение данного соединения. Дело в том, что максимум кривой относительной чувствительности нормального человеческого глаза также находится на 2.23 эВ.

Стримерная люминесценция (СЛ) (рис.3) при 77 и 300 К появляется при максимумах 2.33 и 2.28 эВ соответственно. Полоса излучения стримеров при комнатной температуре (рис.3, кривая 2) смещена по отношению к полосе ФЛ (рис.2) в сторону низких длин волн и имеет асимметричную форму, что так же связано с сильным поглощением света СЛ в объеме кристалла, в отличие от ФЛ, возбуждаемой в тонком приповерхностном слое порядка одного микрона.

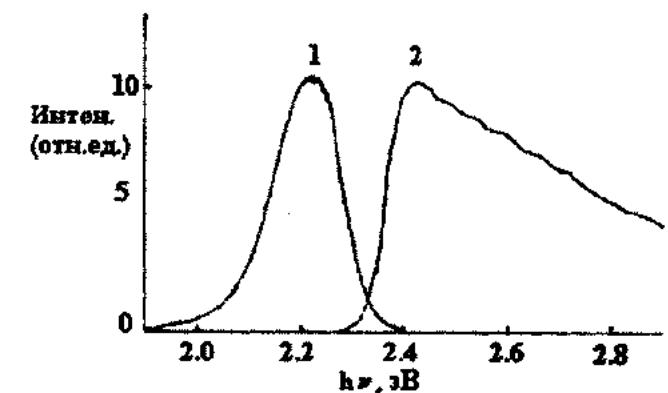


Рис.2. Спектры излучения (1) и возбуждения (2) кристаллов  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ .

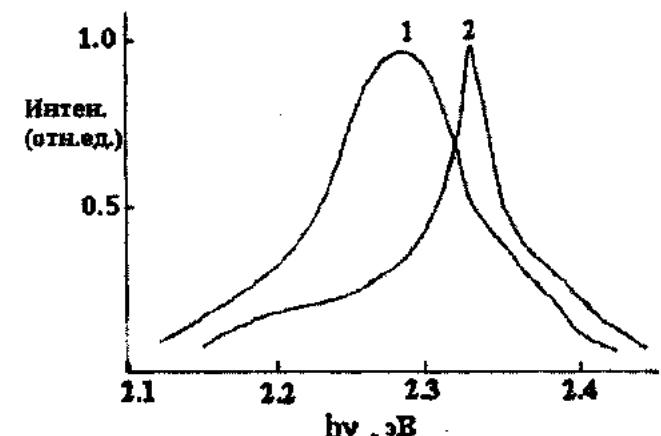


Рис.3. Спектры СЛ монокристаллов  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  при 77 (1) и 300 К (2).

По моему мнению, при возбуждении высоковольтными импульсами достигается более высокий уровень возбуждения. При этом возможно также сужение запрещенной зоны и соответствующее смещение полос люминесценции.

- [1] А.Н.Георгобиани, Б.Г.Тагиев, О.Б.Тагиев, Б.М.Иzzатов. Неорганические материалы, 1995, т.31, №1, с.19-22.
- [2] A.N.Georgobiani, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, B.M.Izzatov, R.B. Jabbarov. Cryst. Res. Technol. 31, 1986, p.849-852.
- [3] Б.Г. Тагиев, М.Г. Шахтахтинский, В.А. Джалилов, Т.А.Гюльмалиев, Б.М.Иzzатов, Г.К.Асланов, О.Б.Тагиев, Я.Г.Талыбов. Неорганические материалы, 1993, т. 29, № 10, с. 1392-1394.
- [4] Б.Г. Тагиев, А.Б. Абдуллаев, О.Б. Тагиев, Р.Б. Джаббаров, Н.Н. Мусаева. ЖПС, 1995, т.62, №3, с.145-151.
- [5] Tamao Matsumoto, S.Iida, N.T.Mamedov, Y.Mariyama, Gyejong An., A.I.Bayramov, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev and R.B.Dzhabbarov. 11<sup>th</sup> International Conference on

- Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11, University of Salford, 9-12 September 1997 pp.1001-1004.
- [6] Seishi Iida, Tamao Matsumoto, N.T.Mamedov, Gyejong An., Yosuke Mariyama, A.I. Bayramov, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev and R.B.Dzhabbarov. Jpn. J. Appl. Phys. vol. 36, 1997, pp. 857-859.
- [7] Н.Г.Басов, Б.М.Вул, Ю.М.Попов. ЖЭТФ, 37, 587, 1959.
- [8] В.П. Грибковский. Полупроводниковые лазеры. Минск: Университетское, 1988, с.234-264.
- [9] В.П. Грибковский, А.Н. Прокопеня, К.И. Русаков, В.В. Парашук. ЖПС, 60, 362-368, 1994.
- [10] В.В. Парашук, В.П. Грибковский. Доклады АН Белоруссии, 41, 3, 43-47, 1997.
- [11] В.В. Парашук, В.П. Грибковский. Доклады АН Белоруссии, 41, 1, 44-49, 1997.

Р.Б. ДЖАББАРОВ

R.B. Cabbarov

## **CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> MONOKRİSTALLARINDA STRİMER LÜMİNESSENSİYASI**

CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> monokristallarında ilk defa olaraq 77 ve 300 K temperaturlarında strimer boşalması tədqiq olunmuşdur. Strimer boşalmasında şüalanma intensivliyinə həyecanlanma şərtinin, temperaturun tə'siri bəyənilmişdir. Tebeqe paketi müstəvisində lokallaşmış, kristalloqrafik istiqamətlə tə'yin olunan, kanal boyu işıq selinin əsas hissəsinin çıxışı ilə müəyyən olunan tek düz boşalma müşahidə olunmuşdur.

R.B. Jabbarov

## **THE STREAM LUMINESCENCE IN CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> SINGLE CRYSTALS**

Firstly the streamer discharges are excited and investigated at 77 and 300 K in CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> single crystals. The conditions of excitation, influence of temperature on intensity of radiation spectrum of streamer discharges are investigated. The single direct discharges of the certain crystalline orientation located in a plane of layer packet, with the main part of a light stream yield along the channel are observed.

Дата поступления: 26.10.00

Редактор: С.И. Мехтиева

# RELATIONSHIP BETWEEN PIEZOELECTRIC, THERMOPHYSICAL PROPERTIES AND INTERPHASE PHENOMENA IN THE POLYMER-PIEZOELECTRIC COMPOSITES

A.I. MAMEDOV, M.A. KURBANOV, M.G. SHAKHTAKHTINSKY, S.N. MUSAeva,  
I.A. FARADZHHADE

*Institute of Physics and Special Design Office "Registr" of Academy of Sciences of Azerbaijan  
H. Javid, av. 33, Baku, 370143*

Thermal and piezoelectric properties of composites based on the polar and non-polar polymers and piezoceramics of different structure and researched. It is found that composites with high temperature conductivity, low thermal expansion coefficient and specific heat have the increased piezoelectric properties. Thermal and piezoelectric properties of composites were regulated by the change of the temperature-pressure regime of crystallization and piezophase structure.

Many new works are appearing in literature every year on study and use of the polymer-piezoelectric and polymer-semiconductor compositional systems, which have various properties [1-3]. The physico-chemical base of the obtaining of composite piezoelectric materials connected to volume electron-ionic, polarization and interphase phenomena and the formation of the supermolecular structure elements on the polymer-active filler phase boundary is considered very few today. Therefore, on the example of concrete composites obtained on the base of polar (polyvinylidene fluoride - PVDF) and non-polar (low density and high density polyethylene - LDPE, HDPE) polymers and piezoceramics of different structure (rhombohedral - PCR-3M and tetragonal - PCR-7M), we analyse the relationship between piezoelectric and thermo-physical properties and interphase phenomena.

The obtaining of composites, their polarization and measurement of thermal and piezoelectric properties and described in [4].

Temperature dependences of temperature conductivity ( $D$ ) of the composite components are presented in Fig.1 (a). It is shown that temperature conductivity of polymers and piezoceramics is quite differ and this difference remains in the all investigated temperature range. Temperature conductivity of composites substantially depends on a polymer phase (Fig.1, b). Composites based on HDPE have higher temperature conductivity than composites based on PVDF. Comparison a and b on Fig.1 shows that this difference of values of  $D$  of composites could not explained only by the difference of  $D$  in starting polymers - HDPE and PVDF. The phase boundary phenomena plays the main role here [2,5].

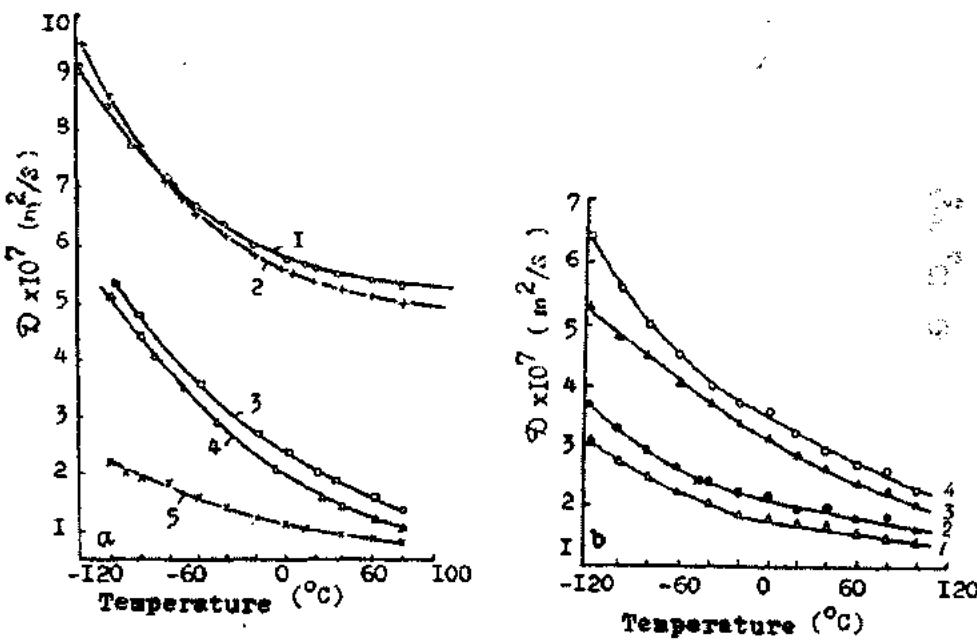


Fig.1. The temperature dependences of temperature conductivity ( $D$ ) of polymers, piezoceramics (a) and composites (b).

a) 1 - PCR-7M; 2 - PCR-3M; 3 - HDPE; 4 - LDPE; 5 - PVDF.

b) 1 - PVDF/PCR-7M; 2 - PVDF/PCR-3M; 3 - HDPE/PCR-7M; 4 - HDPE/PCR-3M. Volume fraction of the piezoceramics  $\Phi=60\%$

The parameter of  $D$  is sensitive to a relation of phases in composite. The value of temperature conductivity of PVDF/PCR-3M and PVDF/PCR-7M composites in dependence on volume fraction of piezoparticles with the size of 63+100  $\mu\text{m}$  are presented in Table 1. It is seen that the com-

posite based on PVDF and PCR-3M has a higher temperature conductivity in comparison with PVDF/PCR-7M composite. Noticeable spread of temperature conductivity of composites in dependence on the piezoceramics particles size are observed. Also, with the increase of the piezoparticle size this factor rai-

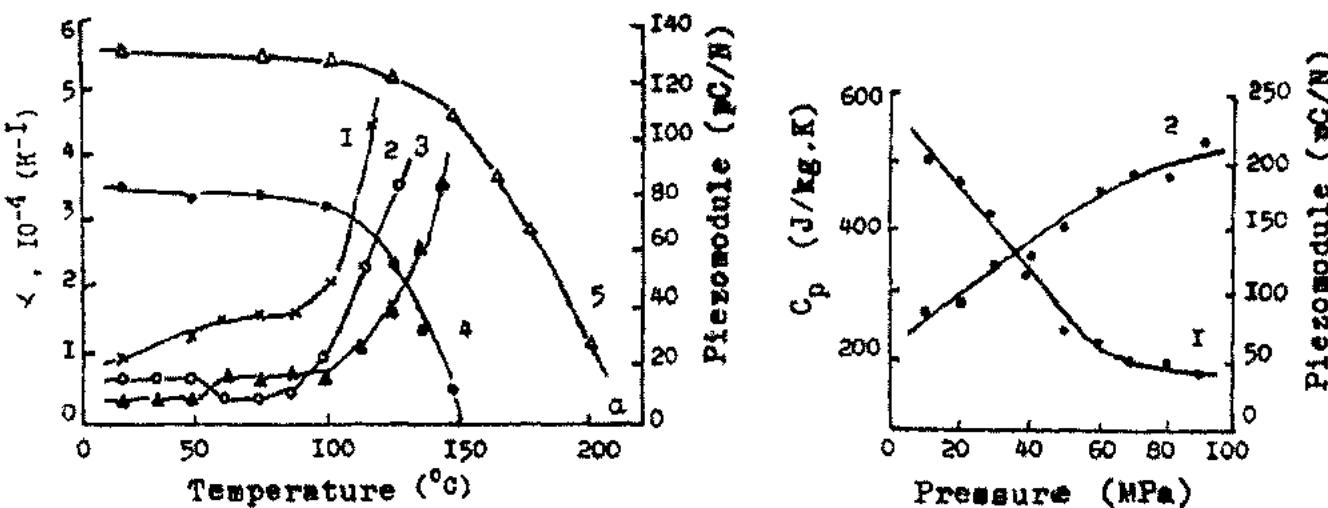


Fig.3. a) The temperature dependences of thermal expansion coefficient (1,2,3) and piezoelectric modulus (4,5) of composites based on HDPE.  
1 - HDPE; 2,4 - HDPE/PCR-3M; 3,5 - HDPE/PCR-7M.  $\phi = 50$  %vol.  
b) The dependences of specific heat (1) and piezoelectric modulus (2) on pressure for composite PVDF/PCR-3.  
Particle size 63+100  $\mu\text{m}$

also confirmed by the temperature conductivity of composites with PCR-3M is higher than with PCR-7M one. The results of measurement of specific heat and piezoelectric modulus ( $d_{33}$ ) of composites are found according to this. Really, the temperature of  $d_{33}$  relaxation and  $\alpha$  growth temperature practically coincide. Moreover,  $d_{33}$  of the composite with the small  $\alpha$  and high  $D$  is high, which is connected to the increase of the probable charges' flows in the polarization process to the polymer-piezofiller boundary, which is determined by the ordered structure of the polymer phase. As it is shown in [8], the composite specific heat is determined mainly by filler specific heat, polymer matrix and interphase layer. Investigations show that  $C_p$  and  $d_{33}$  of composites on the basis of LDPE, PVDF and PCR-3M, PCR-7M quite differ (Table 3).

The indicated factors substantially depend on the composite obtaining conditions, for example, on the obtaining pressure (Fig.3,b). It is seen that specific heat of PVDF/PCR-3M composite decreases with the increase of  $P$ , but piezoelectric modulus increases and tends to saturation.

Table 3. Specific heat and piezoelectric modulus of the composites.

Composites	Specific heat $C_p$ , J/kg·K	Piezoelectric modulus $d_{33}$ , pC/N
PVDF/PCR-3M	264	150
PVDF/PCR-7M	350	95
LDPE/PCR-3M	600	80

Thus, the increase of temperature conductivity, the decrease of thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) and specific heat with the increase of the obtaining pressure of the composite based on the piezoceramics of rhombohedral structure shows the interphase interaction increase favoring to the decrease of heat scattering on the phase boundary. The increase of piezoelectric modulus with the growth of thermal conductivity and the decrease of specific heat and  $\alpha$  also shows the amplification of interphase interaction favoring to an effective transmission of mechanical perturbation on the composite piezoparticle.

- [1] M.G. Shakhtakhtinsky, M.A. Kurbanov, F.I. Seidov, S.N. Musaeva, I.A. Faradzhade. Fizika, 1998, v.4, № 2, p. 61-64.
- [2] Kh.S.Aliev, M.A.Kurbanov, A.O.Orudzhev, M.G. Shakhtakhtinsky. Fizika, 1995, v. 1, № 4, p. 71-77.
- [3] H. Taunaumang, I.L. Guy, H.L.W. Chan. Journal of Applied Physics, 1994, v. 76, № 1, p. 484-489.
- [4] A.I.Mamedov, M.A.Kurbanov, M.A.Ramazanov, M.M. Kulliev, Kh.A. Sadigov, S.N. Musaeva. Preprint № 362, Baku, 1990, p. 28.
- [5] B.S. Lipatov. Interphase phenomena in polymers, Kiev: Naukova dumka, 1980, p. 259.
- [6] E.G. Fesenko, A.Ya Dantsiger, O.N. Razumovskaya. New piezoceramics materials, Rostov-na-Donu, RGU, 1983, p. 145.
- [7] M.A. Kurbanov, M.G.Shakhtakhtinsky, A.I.Mamedov, S.N.Musaeva, Kh.S.Aliev, I.A.Faradzhade, A.O. Orudzhev. Fizika, 1997, v. 3, №3, p. 23-26.
- [8] B.S. Kolupaev. Relaxation and thermal properties of the filled polymer system, Lvov: Vitsa shkola, 1980, p.200.

Ə.İ. Məmmədov, M.Ə. Qurbanov, M.H. Şahtaxtinski, S.N. Musayeva, İ. A. Farəczadə

## POLİMER-PYEZOELİKTRİK KOMPOZİTLƏRİN PYEZOELİKTRİK, İSTİLİK XASSƏLƏRİ VƏ FAZALAR ARASI HADISƏLƏR ARASINDA ƏLAQƏ

Polyar ve qeyri-polyar polimerlər və müxtəlif strukturlu pyezokeramikalar əsasında alınmış kompozitlərin istilik və pyezoelektrik xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yüksək temperaturkeçirme əmsali, alçaq termik genişlənmə əmsali və istilik tutu-

A.I. MAMEDOV, M.A. KURBANOV, M.G. SHAKHTAKHTINSKY, S.N. MUSAeva, I.A. FARADZHZADE

mu olan kompozitlər yüksək pyezoelektrik xassələrə malikdir. Kompozitlərin istilik və pyezoelektrik xassələri polimer-pyezoelektrik fazaların strukturunun və kristallaşmasının temperatur-təzyiq rejimini deyişməklə nizama salınmışdır.

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

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И МЕЖФАЗНЫМИ ЯВЛЕНИЯМИ В КОМПОЗИТАХ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК**

Исследованы теплофизические и пьезоэлектрические свойства композитов на основе полярных и неполярных полимеров и пьезокерамик различной структуры. Найдено, что композиты с высоким коэффициентом температуропроводности, низким коэффициентом термического расширения и теплоемкостью обладают повышенными пьезоэлектрическими свойствами. Теплофизические и пьезоэлектрические свойства композитов регулировались путем изменения температурно-барического режима кристаллизации и структуры фаз полимер-пьезоэлектрик.

*Дата поступления: 20.06.00*

*Редактор: А.М. Галимов*

# СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6.5\pm\delta}$ ( $M=Sn, Fe$ ).

Н.А. ЭЮБОВА

Сектор Радиационных Исследований АН Азербайджана  
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 31А

Методом твёрдофазного спекания синтезированы и исследованы сверхпроводящие керамические соединения в системе  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6.5\pm\delta}$  ( $M = Sn$ -0 ≤  $x \leq 0.4$ ;  $Fe$  - 0,01 ≤  $x \leq 0.1$ ). При замещении меди оловом при  $x=0$ -0,4 образцы являются сверхпроводниками с  $T_c=85$ -91 К. При  $x=0.2$  получена новая сверхпроводящая керамика  $YBa_2Cu_{2.8}Sn_{0.2}O_{6.5\pm\delta}$  с  $T_m=1493$  К;  $T_c=91$  К;  $\Delta T=3$  К;  $\rho_{100}=7 \times 10^{-3}$  Ом·см. При замещении меди железом  $T_c$  монотонно понижается с 87 К ( $x=0$ ) до 84 К ( $x=0.1$ ).

В настоящее время нельзя выделить лидирующее направление экспериментальных поисков в физике высокотемпературной сверхпроводимости. Тем не менее, наблюдается определенная концентрация усилий вокруг нескольких проблем. Одной из таких проблем является изучение роли замещения в слоях (или линии) медь - кислород. Хорошо известно, например, что именно в плоскости Cu-O осуществляется проводимость в иттриевых металлокерамиках. Поэтому представляется особенно важным проследить, как изменяются физические свойства сверхпроводящих оксидных систем при замещении меди различными металлами.

Возникновение сверхпроводящего состояния в системе  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6.5\pm\delta}$  ( $M=Sn, Fe$ ,  $x=0; 0.01; 0.1; 0.2$ ) связано с процессом упорядочения кислородных вакансий в цепочках Cu(1)-O-Cu(1) [1-3]. Сверхпроводящая орторомбическая фаза в образцах  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6.5\pm\delta}$  ( $M=Sn, Fe$ ,  $x=0; 0.01; 0.05; 0.4$ ), синтезированных нами [4,5] с критической точкой в области температур 85-91 К, наблюдалась при содержании кислорода  $\delta = 0.55$ -0.35, что достигалось отжигом образцов в атмосфере кислорода с последующим охлаждением ниже температуры фазовых превращений. Размеры зерен полученных образцов керамики  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6.5\pm\delta}$  были равны 5-15 мкм, а плотность составляла 4,5 г/см<sup>3</sup>. Для выяснения фазовых соотношений при синтезе керамики проведены дериватографические и рентгенофазовые исследования всех образцов. Кривые ДТА, ДТГ и ТГ показали, что для всех синтезированных составов ДТА-кривые имеют одинаковый вид: 2 экзотермических и 2-3 эндотермических эффекта на кривых нагревания и 1 или 2 экзотермических эффекта на кривых охлаждения (рис.1).

Как видно из рис.1, при замещении меди оловом в  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6.5\pm\delta}$  в области температур 633-733 К при  $x=0, 0.2$  и  $0.4$  наблюдается привес в среднем на 1,1-1,57 %. Начиная с 1243 К, происходит ступенчатая потеря массы образца при каждом эндотермическом эффекте и с различной скоростью. Последнее находит своё подтверждение и с данными, приведёнными в работе [6].

Так как в формульной единице исследуемых составов содержание кислорода составляет 6,5, а  $\delta=0$ , то по изменению массы образцов можно определить значение  $\delta$ , как в исходном составе  $YBa_2Cu_3O_{6.5\pm\delta}$ , так и в замещенных оловом составах при любых температурах.

Изменение массы во всех образцах состава  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6.5\pm\delta}$  ( $x=0.1$ -0.4) имеет полтермический характер. В температурном интервале 633-733 К изменение массы обусловлено изменением стехиометрии по кислороду  $\delta=0.1\pm0.27$ ; в

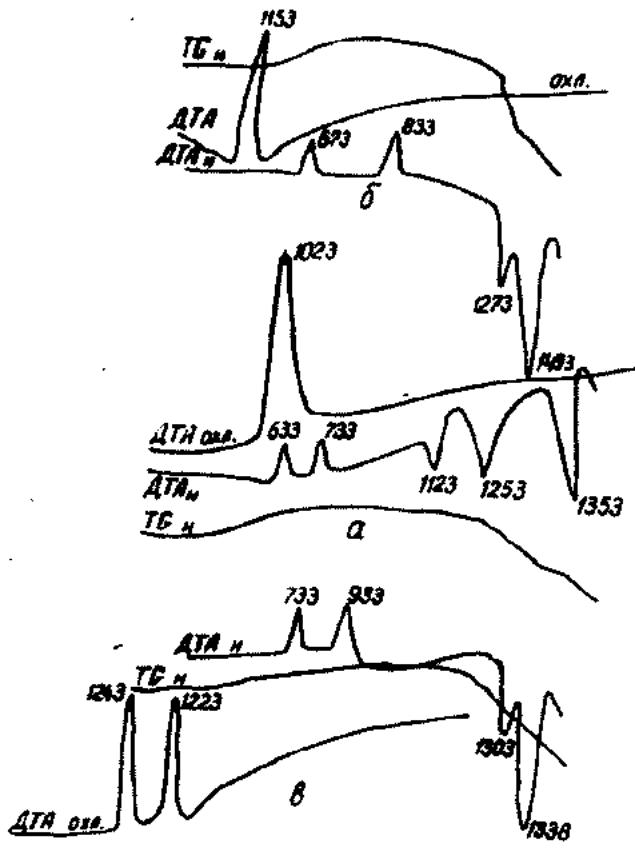


Рис.1. Дериватограммы сверхпроводников  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6.5\pm\delta}$ :  
а -  $x=0$ ; б -  $x=0.2$ ; в -  $x=0.4$ .

области более высоких температур (1253-1308 К)  $\delta$  принимает значение от 0,4 до 0,5. В диапазоне 1308-1358 К значения  $\delta$  соответствуют 0,96-1,0, соответственно, что свидетельствует о переходе ромбоздрической структуры в тетрагональную и, как следствие, это ведёт к потере сверхпроводящих свойств.

В системе  $(1-x) YBa_2Cu_3O_{6.5\pm\delta} - xSn_2O_2$  в области концентрации диоксида олова 20 масс.% получена новая сверхпроводящая керамика состава  $YBa_2Cu_{2.8}Sn_{0.2}O_{6.5\pm\delta}$ , которая плавится с диссоциацией при 1493 К [7,8] с  $T_c=91$  К;  $\Delta T=3$  К;  $\rho_{100}=7 \times 10^{-3}$  Ом·см.

Электросопротивление синтезированных образцов системы  $YBa_2Cu_{3-x}Sn_xO_{6.5\pm\delta}$  измерялось четырёхзондовым методом при токах 27-800 мА в интервале температур от гелиевой до комнатной. В качестве контактов использовался индий. Температура измерялась медь-константановой термопарой и стабилизировалась посредст-

вом регулятора напряжения РИФ-101 БС и РИФ-101 БР, погрешность измерения температуры не превышала  $\pm 0,5$  К. Допустимая погрешность измерения удельного электросопротивления в области сверхпроводящего перехода составляла 8-12 %, а в области температур  $\sim 100$  К - 2-3 % от измеряемой величины.

Аналитическая интерпретация температурной зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  синтезированных материалов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$  (рис.2) показывает, что при  $0.1 \leq x \leq 0.2$  температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  повышается на 5 К. Дальнейшее увеличение концентрации диоксида олова приводит к понижению  $T_c$  и при  $x=0.5$  происходит полная потеря сверхпроводящих свойств керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$ , что согласуется с данными термического анализа и кинетическими расчетами.

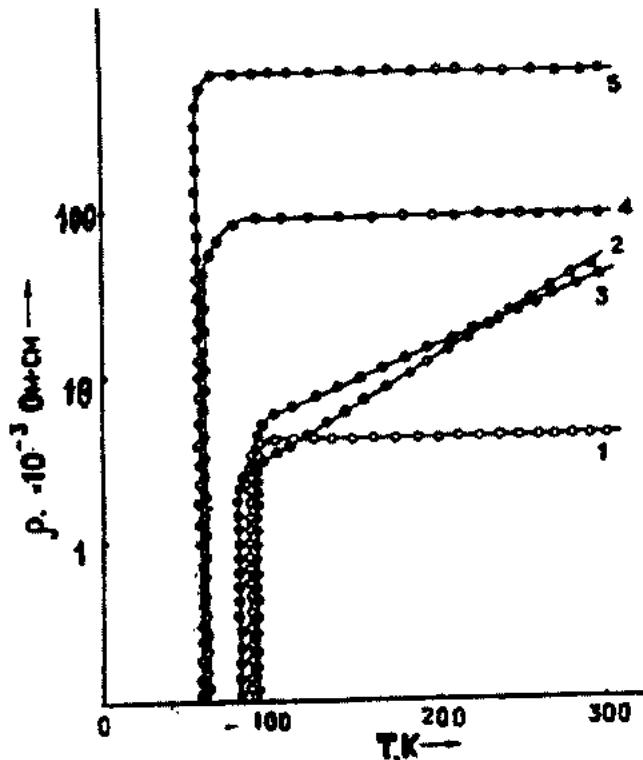


Рис.2. Температурная зависимость удельного электросопротивления для образцов состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$ : 1 -  $x=0.1$ ; 2 -  $x=0.2$ ; 3 -  $x=0.3$ ; 4 -  $x=0.4$ ; 5 -  $x=0.5$  (в логарифмическом масштабе).

Из температурной зависимости термоэдс, полученной нами для нового сверхпроводящего соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$  (рис.3) следует, что именно при приближении к температуре сверхпроводящего перехода  $T_c=91$  К кривая  $\alpha(T)$  круто падает и  $\alpha$  обращается в нуль при  $T_c$ , а это подтверждает наличие сверхпроводящих свойств в синтезированной нами новой сверхпроводящей керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$ . Значения  $\alpha$ , измеренные на только что синтезированном образце и на том же образце спустя 1 месяц, качественно не меняются. В области тем-

ператур выше  $T_c$  эти значения отличаются друг от друга в пределах 5 %.

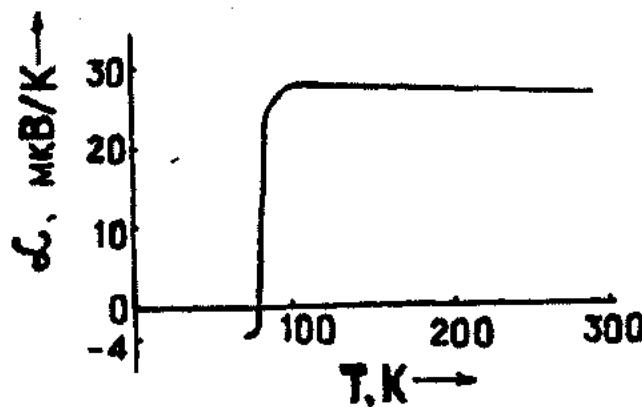


Рис.3. Температурная зависимость термоэдс соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$ .

При замещении меди железом в стехиометрическом составе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$  при концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 1 до 30 масс.% было установлено, что происходит внедрение ионов железа до 10 масс.% в катионную подрешетку меди. С помощью мессбауэровской спектроскопии [9,10] на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  исследованы свойства  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$  при  $x=0.01; 0.03; 0.05; 0.1$ . Из анализа ЯП-спектра  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$  при 300 К можно предположить, что атомы железа замещают в матрице барий-иттриевой керамики два кристаллографически отличных места атомов меди. Каждое из неэквивалентных положений дает вклад в спектр в виде дублета. С ростом концентрации  $\text{Fe}^{57}$  температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  монотонно понижается с 87 К ( $x=0$ ) до 84 К ( $x=0.1$ ). Сверхпроводящий переход в образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{6.5 \pm 0.5}$  сопровождается перераспределением интенсивности дифракционных максимумов в интервале углов  $2\theta: 37-38^\circ; 57-58^\circ; 66-68^\circ; 72-76^\circ$ , соответствующих отражениям от плоскостей типа (100); (200); (213); (206), соответственно.

В оксидных соединениях R-M-Cu-O ионы металла повышают валентность меди от двух до трех ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$ ). Это приводит к тому, что 3d-оболочки ионов меди поляризуются в комплексах Cu-O. Кроме того, в этих системах имеются вакансии кислорода, поэтому их можно замещать элементами, увеличивающими перекрытие оболочек.

Благодаря наличию разных слоев в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , почти пустых по кислороду, последний может достаточно быстро диффундировать и при сравнительно низких температурах. Это и позволяет получать образцы с высоким содержанием кислорода, высокой однородностью и эффектом Мейснера, близким к идеальному.

Вместе с этим выявление взаимосвязи и влияния замещающего металла на сверхпроводящие свойства керамик дает возможность управления физическими свойствами и расширяет области их применения.

- [1] Y. Nakazawa, M. Ishikawa. Physica C., 1989, v. 158, p. 381-384.
- [2] O.F.Lima, R.F.Gardinu, S.Gama, I.Torriani. IEEE Transactions on magnetics, 1989, v. 25, № 2, p. 2171-2174.

- [3] S.M.Sorgensen, M.D.Beno, O.G.Hinks et al. Phys. Rev. B., 1987, v.36, p.3608-3616.
- [4] X.M. Пашаев, Р.М. Сардарлы, Н.А. Эюбова и др. Ж. СФХТ, 1992, т.5, №4, с. 719-723.

- [5] R.M. Sardarly, N.A. Eyyubova, E.I. Mardukhaeva. "Physics of multicomponent semiconductors", Baku, 1992, Booklet of Abstracts, p.56.
- [6] M. Edward, A. Engler. R.Y. Chemistry, 1987, №7, p.8-32.
- [7] С.А. Панахзаде, Н.А. Эюбова, Ш.Х. Салманова. "Физико-химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов". Труды I Всесоюз. Сов. М., 1989, с. 164-165.
- [8] Х.М.Пашаев, М.А.Ладжсанов, С.Г.Гумбатов, А.И.Джабаров, М.Т. Касумов, С.А. Панахзаде, Ш.Х. Салманова, Н.А.Эюбова. Препринт №269, Баку, 1988, ИФАН Азерб. Респ., с.23.
- [9] К.Г. Буниатов, В.А. Алиев, И.Г. Намазов, Р.М. Сардарлы, Н.А. Эюбова, С.С. Алиев, Г.Г. Исфандияров, Р.Н. Шхалиев. Международный семинар "Применение ЯГРС в исследованиях аморфных сплавов и высокотемпературных сверхпроводящих материалов", Алма-Ата, 1990, с. 35-39.
- [10] B.B. Boiko, F.P. Korshunov, G.V. Gatalskii. Phys. Stat. Sol. (a), 1988, v. 107, p. K139-K144.

N.A. Eyyubova

### **YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>6.5±δ</sub> (M = Sn, Fe) SİSTEMİNDE İFRATKEÇİRİCİ FAZALARIN XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

Bərk faza bişirmə üsulu ilə ifratkeçirici  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{6.5\pm\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sn}$  -  $0 \leq x \leq 0.4$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$  -  $0.01 \leq x \leq 0.1$ ) birləşmələr alınmış və təqiq edilmişdir. Misi qalayla əvez etdikdə nümunelər  $x$ -in 0-dan 0,4 qiymətinə qədər ifratkeçiricidirlər və onların faza keçidi temperaturu  $T_c = 85-91$  K intervalindədir.  $X$ -in 0,2 qiymətində yeni ifratkeçirici  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{6.5\pm\delta}$  keramikası alınmışdır:  $T_c = 91$  K;  $\Delta T = 3$  K;  $\rho_{100}=7 \times 10^{-3}$  Om·sm.  $T_{\alpha}=1493$  K-ə berabərdir. Misi demirle əvez etdikdə faza keçidi temperaturu 87 K-dən ( $x=0$ ) 84 K-ə ( $x=0.1$ ) qədər monoton olaraq azalır. Messbauer spektrine esasən  $x \leq 0.05$  olduqda aşkar atomun yaxınlığında bir neçə klaster əmələ gelir.

N.A. Eyyubova

### **THE SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF PHASES IN THE YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>6.5±δ</sub> (M = Sn, Fe) SYSTEM**

The ceramics compositions of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{6.5\pm\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sn}$  -  $0 \leq x \leq 0.4$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$  -  $0.01 \leq x \leq 0.1$ ) were prepared by solid state reaction. The substitution of Cu by Sn at  $x=0$  to  $x=0.4$  the obtained samples are superconductors with  $T_c = 85-91$  K. The new superconductive ceramic compound  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{6.5\pm\delta}$  with  $T_c = 91$  K;  $\Delta T = 3$  K;  $\rho_{100}=7 \times 10^{-3}$  Om·sm  $T_{\alpha}=1493$  K has been found. It is noted that the temperature of superconducting transitions monotone decreases at the substitution of Cu by Fe from 87 K ( $x=0$ ) to 84 K ( $x=0.1$ ). In accordance to spectra of the Messbauers at  $x \leq 0.05$  the atom impurity has been formed some regions of clusters.

## THREE-JET DECAYS OF HIGGS-BOSON

V.Z. MUSTAFAYEV

*Baku State University*

*Z. Khalilov st. 23, 370148, Baku, Azerbaijan*

The 3-jet decay of the neutral Higgs-boson has been discussed on the basis of  $H^0 \rightarrow q\bar{q}g$  Subprocess. The general expression for the differential decay width has been obtained in the lowest QCD order, which was analysed for the case, when one of the jets (Quark) is a leading one. It has been shown that contribution of an additional Gluon component into the 2-jet decay amounts to several percent.

1. At present the non-abelian gauging theory with spontaneous broken vacuum symmetry, put forward by Glashow, Weinberg and Salam (1), is considered to be the Standard Model of electroweak interaction. The model describes brilliantly the data in particle physics up to the experimentally obtained energies  $\sim 200$  GeV cms. Such predictions of the model as availability of weak neutral currents, presence of heavy vector bosons  $W^\pm$ ,  $Z^0$ , etc. have been confirmed (2). However, the model can not be considered perfectly reliable until such important component as Higgs sector has been experimentally discovered and studied. As known, it is required to have, at least, one massive neutral scalar boson, i.e. Higgs particle, in the Standard Model. The mass of the particle is not fixed in the model, being its free parameter. A number of consideration allows for establishing quite broad limits for this mass:  $7 \text{ GeV} \leq m_H \leq 1 \text{ TeV}$  (3). The existence of such a particle (or particles) has not yet been confirmed by experiments. To find it, is the main direction of studies in the big laboratories of the world.

Accordingly, the theoretical analysis of various reactions with Higgs bosons, specifically all possible decays of the particle outline the topical problem of today.

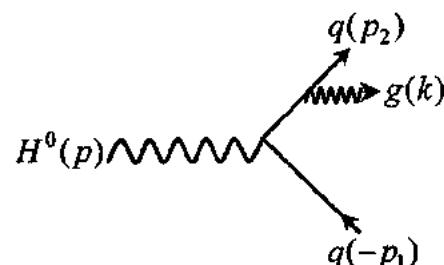
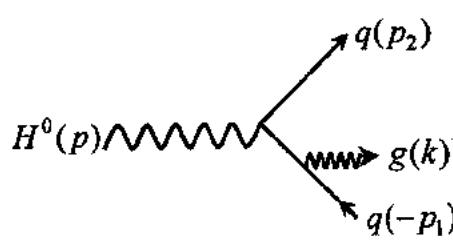
2. The paper reports on the 3-jet hadronic decay of neutral Higgs boson that develops as a result of the fundamental subprocess:

$$H^0(p) \rightarrow \bar{q}(p_1) + q(p_2) + g(k) \quad (1)$$

where  $q\bar{q}$  is a pair of quark-antiquark and  $g$  is gluon (4 momentum of particles is indicated in brackets). This is the fragmentation of final particles into hadrons that leads to the formation of jets.

In the lower order of QCD, process (1) can be described by the following diagrams:

The matrix element which fits the above mentioned diagrams has the following form



$$M = ig_s g_H \phi(p) \bar{u}(p_2) \left\{ \hat{e}^a \frac{\lambda^a}{2} \frac{i(\hat{p}_2 + \hat{k}) - m}{(p_2 + k)^2 + m^2} - \frac{i(\hat{p}_1 + \hat{k}) - m}{(p_1 + k)^2 + m^2} \frac{\lambda^a}{2} \hat{e}^a \right\} u(-p_1) \quad (2)$$

Here  $\phi(p)$ ,  $\bar{u}(p_2)$ ,  $u(-p_1)$  are the wave functions of particles  $H^0$ ,  $q$ ,  $\bar{q}$ , respectively;  $\hat{e}^a \equiv e_\mu^a \gamma_\mu$ , were  $e_\mu^a$  is 4-vector of gluon polarization,  $\lambda^a$  are Gell-Mann's matrices ( $a = 1, 8$ ),  $m$  is the quark mass, and  $g_s$  is QCD constant of the quark-gluon bond. The coupling constant of Higgs boson

and fermion is proportional to the fermion mass:  $g_s = (\sqrt{2G})^{1/2} m$ , where  $G$  is the Fermi constant.

The summing over polarization of final particles yields the following expression for the square of the matrix element

$$|M|^2 = 64 g_H^2 g_s^2 F \quad (3)$$

$$F = \left( 2m^2 - \frac{m_H^2}{2} \right) \left( \frac{m^2}{x_1^2} + \frac{m^2}{x_2^2} + \frac{2m^2 - m_H^2 - 2kP}{x_1 x_2} \right) + \frac{(kP)^2}{x_1 x_2}, \quad (4)$$

where  $x_i = kP_i$ .

The differential width of decay for the boson in rest can be expressed with the help of square of matrix element by the well-known method:

$$d\Gamma = (2\pi)^4 \frac{|M|^2}{2m_H} \delta^4(p - p_2 - k - p_1) \frac{d^3 p_1}{(2\pi)^3 2E_1} \frac{d^3 p_2}{(2\pi)^3 2E_2} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3 2\omega}, \quad (5)$$

where  $m_H$  accounts for the mass of Higgs boson.

Let us analyze this expression for a condition when one of jets, say, a quark one, is leading. As well known, this takes place if other two particles move together in the opposite direction. Assuming that  $\vec{k}$  and  $\vec{p}_1$  vectors are collinear and integrating with respect to all parameters, except for the energy of the leading quark, we obtain:

$$d\Gamma = \frac{2\sqrt{2}G\alpha_s m^2}{\pi^3 m_H} \frac{p_1^2 p_2}{\omega(m_H - E_2 - p_2)} F dE_2, \quad (6)$$

Here  $\alpha_s = \frac{g_s^2}{4\pi}$ , energies of antiquark and gluon are expressed through the quark energy:

$$E_1 = \frac{(m_H - E_2 - p_2)^2 + m^2}{\omega(m_H - E_2 - p_2)}, \quad \omega = \frac{m_H(m_H - 2E_2)}{2(m_H - E_2 - p_2)}, \quad (7)$$

Let us assume that mass of the Higg boson is very big, i.e.  $m_H \gg m$  (this supposition will be discussed further below). Then, neglecting where possible the quark mass, we obtain the following for the total width of decay into this channel:

$$\Gamma = \frac{\sqrt{2}G\alpha_s}{4\pi^3} m_H m^2 \quad (8)$$

And, at last, summing over the quarks colors with factor  $N_c = 3$  and by their flavors we will obtain finally for the width of jet decay

$$\Gamma = \frac{\sqrt{2}G\alpha_s}{4\pi^3} N_c m_H \sum_q m_q^2 \quad (9)$$

For an observer the decay discussed above will look as 2-jets. Therefore, it is interesting to compare the obtained formula with the width of an ordinary 2-jets decay on the basis of  $H^0 \rightarrow q\bar{q}$  reaction:

$$\Gamma = \frac{\sqrt{2}G}{8\pi} N_c m_H \sum_q m_q^2 \left( 1 - 4m_q^2/m_H^2 \right) \quad (10)$$

The summation in (9) and (10) includes all quarks with masses  $m_q < \frac{m_H}{2}$ . Since Higgs boson has not been found at energies  $< 200$  GeV, this condition is obviously true for  $u, d, s, c, b$  ( $m_q < m_H$ ) quarks. However, it is disputable for  $t$ -quark with estimated mass of  $m_t \sim 170$  GeV. If  $m_t < 2m_H$  then  $t$ -quark is not included in the sum and, therefore,

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{q\bar{q}}} \approx \frac{2\alpha_s}{\pi^2} \sim 0.05. \text{ Provided the mass of Higgs boson lies}$$

in the range of few  $m_t$ , this relation increases twice. Higher values of  $m_H > 6m_t$  are beyond of 1 TeV, and there is no sense to consider them. By this means the contribution of invisible gluon component into 2-jets decay amounts to several percent.

- [1] L. Glashow. Nucl. Phys. - 1961. v.22, p.579.
- [2] S. Weinberg. Phys. Rev. S. Lett. - 1967, v.19, p.1264.
- [3] Salam. Elementary Particle Theory. Ed. N. Svartholm-Almquist and Wiksell, 1968.- p.367.
- [4] G. Armison et al. (UA1-Collaboration), Phys. Lett. 1983, v.122B, p.103.

- [5] M. Banner et al. (UA2-Collaboration), Phys. Lett. 1983, v.122B, p.476.
- [6] G. Armison et al. (UA1-Collaboration) Phys. Lett. 1983, v.126B, p.398.
- [7] P. Bagnaia et al. (UA2-Collaboration), Phys. Lett. 1983, v.129B, p.310.
- [8] L.B. Okun. Leptons and Quarks. - M.: Nauka, 1990.

V.Z.Mustafayev

## HİQQS-BOZONUN ÜÇ SIRNAQLI PARÇALANMASI

Işde nəçərəl Higgs-bozonun  $H^0 \rightarrow q\bar{q}g$  altprosesi əsasında üç şırnaqlı paçalanmasına baxılır. KXD nəzəriyyəsinin əsas yaxınlaşmasında parçalanmanın differensial eni üçün ümumi döstur hesablanır, alinan ifadə yüksək enerjili kvark halı üçün araşdırılır. Gösterilir ki, qlüonun iki şırnaqlı parçalanmaya verdiyi əlavə bir neçə faizdir.

В. З. Мустафаев

## ТРЕХСТРУЙНЫЙ РАСПАД ХИГГС-БОЗОНА

В работе рассматривается трехструйный распад нейтрального Хиггса-бозона на базе подпроцесса  $H^0 \rightarrow q\bar{q}g$ . В низшем порядке КХД получено общее выражение для дифференциальной ширины распада, которая проанализирована в случае, когда одна из струй (квартовая) является лидирующей. Показано, что вклад дополнительной глюонной компоненты в двухструйный распад составляет несколько процентов.

Дата поступления: 21.11.2000

Редактор: ИГ. Джасаров

# FREE -CARRIER ABSORPTION IN SIZE-CONFINED SYSTEMS IN A QUANTIZING MAGNETIC FIELD

**H.B. IBRAHIMOV**

*Institute of Physics, Academy of Sciences,  
Azerbaijan Republic, Baku-143. Pr. H.Javid 33.*

The theory of free-carrier absorption is developed for size-confined systems in a quantizing magnetic field for the case where the carriers are scattered by acoustic phonons via the deformation potential coupling and the radiation field is polarized perpendicular to the plane of the layer. The free-carrier absorption coefficient is found for the case nondegenerate electron gas. The free-carrier absorption is found to be an oscillatory function of the magnetic field. The obtained results are compared with those of the theory of free-carrier absorption in the absence magnetic field.

In the last years the size-confined systems in the presence of a magnetic field have been the subject of numerous experimental and theoretical investigations [1,2]. In quasi - two-dimensional systems magnetic field, which is perpendicular quantum well, transforms the continuum electron and hole energetic spectrum to discrete spectrum. Appearance of discrete level should essentially influence on optical properties of quantum well structures. The theory for free-carrier absorption in size-confined systems is well developed, when the absence magnetic fields [3-6]. In these papers the case when the radiation field is polarized parallel to the layer plane is considered. The theory free-carrier absorption in *n*-type GaAs films has been investigated [7] for two special cases: the radiation field polarized parallel to the layer plane and the radiation field polarized perpendicular to the layer plane. The theory free-carrier absorption in semiconductors in the presence of a quantizing magnetic field has been studied [8] and it was found that the free-carrier absorption coefficient depends upon the polarization of the radiation field relative to the direction of the magnetic field. When the radiation field is polarized perpendicular to the applied magnetic field, then cyclotron-resonance absorption of the radiation occurs. We are interested here in extending the theory of free-carrier absorption in nondegenerate semiconductors in quantizing magnetic fields developed in [8] to the case of quasi-two-dimensional semiconducting systems.

In this paper, we will present a calculation of free-carrier absorption for longitudinally polarized radiation in size-confined systems in the presence of a quantizing magnetic field with acoustic phonon scattered via deformation potential coupling as the dominant scattering mechanism for the carriers.

For the size-confined systems we assume quantum well-like structure with an infinite quantum well in the *z*-direction. The magnetic field *H* is applied in a direction perpendicular to quantum-well layer (i.e., perpendicular to the interfaces). Adopting a single-band spherical effective mass model for

electrons, the one electron eigenfunctions  $\psi_{nlk_y}$  and energy eigenvalues  $E_{nl}$  are given by

$$E_{nl} = \left( n + \frac{l}{2} \right) \hbar \omega_c + l^2 E_0 \quad E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2} \\ \psi_{nlk_y} = \left( \frac{2}{L_y d} \right)^{1/2} \Phi_n(x - x_0) e^{ik_y y} \sin\left(\frac{l\pi z}{d}\right) \quad (1)$$

where  $n=0, 1, 2, \dots$ ,  $l=1, 2, 3, \dots$   $d$  is the thickness of the layer and  $m^*$  is the effective mass of the electron.  $\Phi_n$  represents the harmonic oscillator wave function centered at  $x_0=R^2 k_y$ , with  $R=(\hbar c/eH)^{1/2}$  being the cyclotron radius, and  $\omega=eH/m^*c$  the cyclotron frequency.  $n$  denotes the Landau level index and  $l$  denotes level quantization in the *z* direction.

The free-carrier absorption coefficient can be related to the quantum-mechanical transition probability for the absorption of photons [8]

$$\alpha = \frac{\epsilon^{1/2}}{n_0 c} \sum_i W_i f_i \quad (2)$$

Here  $\epsilon$  is the dielectric constant of material,  $n_0$  the number of photons in the radiation field,  $f_i$  is the free carrier distribution function and the sum goes over all the possible initial states of the system. The transition probabilities  $W_i$  can be calculated using the standard second-order Born golden rule approximation:

$$W_i = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \sum_a \left( \frac{\langle f | H_R | \alpha \rangle \langle \alpha | V_s | i \rangle}{E_i - E_a - \hbar \omega_a} + \frac{\langle f | H_R | i \rangle \langle i | V_s | \alpha \rangle}{E_i - E_a - \hbar \Omega} \right) \right|^2 \times \delta(E_f - E_i - \hbar \Omega - \hbar \omega_q) \quad (3)$$

Here  $E_i$ ,  $E_a$  and  $E_f$  are the initial, intermediate and final state energies of the electron,  $H_R$  is the interaction Hamiltonian

between the electrons and the radiation field,  $V_s$  is the scattering potential due to the electron-phonon interaction, and

$\hbar\Omega$  and  $\hbar\omega_q$  are the energies of the photon and phonon, respectively.

The matrix elements of the electron-photon interaction Hamiltonian using the wave functions are

$$\langle k_y n' l' | H_R | k_y n l \rangle = - \frac{ie\hbar}{m^*} \left( \frac{2\pi\hbar n_0}{e\Omega\Omega_0} \right)^{1/2} \frac{l}{d} \left[ \frac{1 - \cos[\pi(l' - l)]}{l' - l} + \frac{1 - \cos[\pi(l' + l)]}{l' + l} \right] \delta k_y \delta k_y \delta n n' \quad (4)$$

Here the radiation field is polarized perpendicular to the plane of the layer.

The electron-phonon scattering potential when deformation potential coupling is the dominant interaction mechanism is [8]

$$V_s = \left( \frac{k_B T}{2\rho g_s^2 \Omega_0} \right)^{1/2} \varepsilon_d \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (5)$$

Here  $\vec{q}$  is the phonon wave vector,  $\varepsilon_d$  is the deformation potential constant,  $\rho$  is the density of material,  $v$  is the sound velocity,  $T$  is the absolute temperature and  $\Omega_0$  is the volume of the crystal.

The matrix elements of the electron-phonon interaction Hamiltonian, using the wave function of  $E_g$  (1), are

$$\langle k_y n' l' | V_s | k_y n l \rangle = \left( \frac{k_B T}{2\rho g_s^2 \Omega_0} \right)^{1/2} \varepsilon_d \delta k_y \delta k_y + q_y J_{n'n}(q_x, q_y) \Lambda_w(q_z) \quad (6)$$

Here

$$\Lambda_w(q_z) = \frac{2}{d} \int_0^\infty dz \exp(iq_z z) \sin\left(\frac{l' \pi z}{d}\right) \sin\left(\frac{l \pi z}{d}\right)$$

$$J_{n'n}(q_x, q_y) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(iq_x x) \Phi_{n'}(x - R^2 k_y - R^2 q_y) \Phi_n(x - R^2 k_y)$$

$$\int_0^\infty |\Lambda_w(q_z)|^2 dq_z = \frac{2\pi}{d} \left( 1 + \frac{1}{2} \delta_{ll'} \right)$$

using  $E_{gs}$ , (3)-(6) in (2) and also the following properties of the integrals [9]

$$\int_0^\infty \left| J_{m'n}(q_x, q_y) \right|^2 q_\perp dq_\perp = \frac{1}{R^2}$$

we obtain the following expression for the free-carrier absorption coefficient for acoustic phonon scattering

$$\alpha(H) = \frac{2k_B T \varepsilon_d^2 e^2 n_e \omega_c \operatorname{sh}(\hbar\omega_c / 2k_B T)}{c\rho g_s^2 m^* \varepsilon^{1/2} d^3 \hbar \Omega^3 \gamma} \sum_{n_f} \sum_{l_f} \sum_{l_i} (l')^2 \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} \left[ \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + E_0 l_i^2 \right]\right\} \cdot g_{l_f l_i l'} \times \delta((n_f - n_i) \hbar\omega_c + (l_f^2 - l_i^2) E_0 - \hbar\Omega) \quad (7)$$

(7)

where

$$g_{l_f l_f'} = \left[ \frac{1 - \cos \pi(l_f - l_f')}{l_f - l_f'} + \frac{1 - \cos \pi(l_f + l_f')}{l_f + l_f'} \right]^2 \left( 1 + \frac{1}{2} \delta_{l_f} l_f' \right) + \left[ \frac{1 - \cos \pi(l_f' - l_i)}{l_f' - l_i} + \frac{1 - \cos \pi(l_f' + l_i)}{l_f' + l_i} \right]^2 \left( 1 + \frac{1}{2} \delta_{l_i} l_f' \right)$$

Where we have used distribution function for a quasi-two-dimensional nondegenerate electron gas in the presence of the magnetic field

$$f_{nl} = 2\pi n_e dR^2 \operatorname{sh}(\hbar\omega_c / 2k_B T) \gamma^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + E_0 l^2 \right] \right\}$$

Where  $\gamma = \sum_l \exp(-E_0 l^2 / k_B T)$ ,  $n_e$  is the concentration of the electrons and  $E_0 = E_0 / \hbar\Omega$

In the quantum limit, the free-carrier absorption coefficient takes the particularly simple form

$$\alpha(H) = \frac{k_B T \epsilon_d^2 e^2 n_e \omega_c'}{c \rho g_s^2 m^* \epsilon^{1/2} d^3 \hbar^2 \Omega^3} \sum_{n_f l_f} \sum_{l_f'} (l_f')^2 g_{l_f l_f'} \frac{\Gamma_s' / 2\pi}{\left[ n_f \omega_c' + (l_f'^2 - 1) E_0' - 1 \right]^2 + (\Gamma_s' / 2)^2} \quad (8)$$

$$\text{where } \Gamma_s' = \frac{\Gamma_s}{\hbar\Omega}, \quad \omega_c' = \frac{\omega_c}{\Omega}$$

We replace the Dirac delta function in  $E_g$  (7) by a Lorentzian of width  $\Gamma_s$ .

From  $E_g$  (7) and  $E_g$  (8), it can also be seen that the free-carrier absorption coefficient decreases with increasing photon frequency and increases with increasing temperature. The free-carrier absorption coefficient show oscillatory behavior with magnetic field and decrease with increasing well width. The magnetic field dependence of the free-carrier absorption is From expression (8) and (9) we can express our results in terms of the dimensionless ratio of the free-carrier absorption

explained in terms of phonon assisted transitions between the various Landau levels of the carriers.

Using the zero-field expression for the free-carrier absorption coefficient longitudinally polarized radiation in  $n$ -type GaAs films for the carriers, which are scattered by acoustic phonons [7]

$$\alpha(0) = \frac{2\pi e^4 n_e k_B T \epsilon_d^2}{\Omega^3 \epsilon^{1/2} \rho g_s^2 m^* c d^3} \sum_{nm} F_{nm}(\Omega, T, E_0) \quad (9)$$

coefficient in the presence of the magnetic field to that in the absence of the field

$$\frac{\alpha(H)}{\alpha(0)} = \frac{1}{(2\pi)^4} \omega_c \sum_{n_f l_f} \sum_{l''} (l'')^2 g_{l_f l''} \frac{\Gamma_s^{'} / 2\pi}{\sum_{nn'} F_{nn'}(\Omega, T, E_0)}$$

$$\left[ n_f \omega_c^{'} + (l_f^2 - 1) E_0^{'} - 1 \right]^2 + \left( \Gamma_s^{'} / 2 \right)^2$$
(10)

In this form, the ratio depends only upon the magnetic field, absolute temperature and photon frequency and does not depend upon such material parameters as the values of the deformation potential, sound velocity, or density of the

material, although, of course, the absolute value of the absorption coefficient does depend upon the numerical values of these parameters.

- [1] A.H. Mac.Donald. Solid State Commun. 102, 1997, 143.
- [2] E.P. Sinbyvski, E.I. Crebenschicova. Jh.Eksp.Teor.Fiz. T.116, №6 (12), 1999, 2069.
- [3] H.N.Spector. Phys.Rev.B v.28, №2 1983, 971.
- [4] H. Adamska and H.N. Spector. J.Appl. Phys.56, №4, 1984, 1123.
- [5] T. Giner and C.M.Anton. Phys.Stat.Sol. (b), v.133, №2, 1986, 563.
- [6] V.L.Gurevich, D.A.Parshin and K.E.Shtengel. Fiz. Tverd. Tela. (Leningrad) 30, 1988, 1468.
- [7] Wu. Chhi-Chong and Chou-Jy Lin. J.Phys: Condens: Matter 6, 1994, 10147.
- [8] E.R. Generazio and H.N Spector. Phys.Rev.B. v.20. №12, 1979, 5162.
- [9] P.Vasilopoulos. Phys.Rev.B. v.33, №12, 1986 8587.

H.B. İbrahimov

## MAQNİT SAHƏSİNDE MƏHDUD ÖLÇÜLÜ SİSTEMLƏRDƏ SƏRBƏST YÜ KDAŞIYICILARINDAN İŞİĞİN UDULMASI

Ölçülü kvantlanma istiqamətində yönələn maqnit sahəsində yerleşən məhdud ölçülü sistemlərdə qəfəsin akustik rəqslerindən səpilen halında serbest yüksəkdaşıyıcılarından işığın udulması tədqiq edilmişdir. Elektronların cırlaşmamış hər hansı sistemlərdə udulma əmsalı üçün ifade alınmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, udulma əmsalının maqnit sahəsindən asılılığı ossillasiya xarakteri daşıyır. Alınmış netice maqnit sahəsi olmayan halda olan nticələrlə müqayisə olunmuşdur.

Г.Б. Ибрагимов

## ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА СВОБОДНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ В РАЗМЕРНО-ОГРАНИЧЕННЫХ СИСТЕМАХ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Исследовано поглощение инфракрасного электромагнитного излучения свободным квазидвумерным электронным газом, рассеяние которых происходит на акустических колебаниях решетки в размерно-ограниченных системах в магнитном поле, направленном параллельно оси пространственного квантования. Получены выражения для коэффициента поглощения в такой системе в случае невырожденной статистики электронов. Найдено, что зависимость коэффициента поглощения света от магнитного поля носит осцилляционный характер. Проведено сравнение полученных результатов с имеющимися для случая без магнитного поля.

## РОЛЬ ЗАРЯЖЕННЫХ ОСТАТКОВ В ПРОСТРАНСТВЕННОМ СТРОЕНИИ ПЕНТАПЕТИДА ИММУНОГЛОБУЛИНА Е ЧЕЛОВЕКА.

Г.А. АГАЕВА

Бакинский Государственный Университет им. М.Э. Расулзаде,  
370145, г. Баку, ул. З.Халилова, 23.

Методом теоретического конформационного анализа исследовано пространственное строение пентапептида Asp-Ser-Asp-Pro-Arg, включающего активный центр иммуноглобулина E человека, и четырех его структурных аналогов [Asn<sup>1</sup>], [Asn<sup>3</sup>], [Arg<sup>5</sup>] и [Asp<sup>1</sup>, Asp<sup>3</sup>, Arg<sup>5</sup>]. Было показано, что этот пентапептид в физиологических условиях способен формировать две похожие изоэнергетичные квазициклические структуры. Конформационный анализ аналогов пентапептида иммуноглобулина E определил, что для образования стабильной квазициклической структуры природной молекулы необходимо наличие всех заряженных остатков.

Иммуноглобулины E (*IgE*) являются основным классом иммуноглобулинов, отвечающих за аллергические реакции. Поэтому большой научный интерес представляют синтетические пептидные препараты, способные блокировать функциональные возможности *IgE*. Определение функциональных и конформационных свойств таких пептидных соединений может способствовать созданию на их основе более эффективных лекарственных препаратов как терапевтическое средство против аллергии.

В работе [1] был синтезирован пентапептид Asp-Ser-Asp-Pro-Arg, включающий активный центр *IgE*. Результаты биологического тестирования в виде усредненного процента ингибирования реакции гиперчувствительности показали, что этот пентапептид в свободном состоянии способен взаимодействовать с комплементом тучных клеток и предотвращает связывание *IgE* с этими клетками [1,2]. Было показано, что этот пентапептид не только может ингибировать или предотвращать связывание *IgE* с тучными клетками, но также может смещать уже связанный *IgE* с тучной клетки. Предполагается, что своеобразие аминокислотной последовательности этого пентапептида обеспечивает формирование пространственно-го строения комплементарного рецептору, находящемуся на тучной клетке. Целью настоящего исследования было определение конформационных особенностей пентапептида *IgE* человека, возможно необходимых для проявления его ингибиторной активности. Данное конформационное исследование пентапептида *IgE* предполагало также определение роли каждого из составляющих его заряженных аминокислотных остатков в укладке стабильной структуры этой молекулы. Для этой цели были рассмотрены конформационные особенности четырех структурных аналогов пентапептида *IgE* [Asn<sup>1</sup>], [Asn<sup>3</sup>], [Arg<sup>5</sup>] и [Asp<sup>1</sup>, Asp<sup>3</sup>, Arg<sup>5</sup>], в которых заряженные аминокислотные остатки были замещены на похожие, но нейтральные остатки.

### МЕТОД РАСЧЕТА

Исследование пространственного строения пентапептида *IgE* проводилось методом теоретического конформационного анализа с использованием стандартной геометрии. При конформационном расчете пептидов учитывались невалентные и электростатические взаимодействия, водородные связи и торсионные потенциалы. Невалентные взаимодействия оценивали по потенциальну

Леннарда-Джонса с параметрами Скотта и Шераги [3]. Электростатическую энергию рассчитывали в монопольном приближении по закону Кулона с использованием зарядов, предложенных в работе [4]. Параметризация потенциальных функций была аппроксимирована к условиям полярной среды: величина диэлектрической проницаемости принята равной 10 [5], а водородные связи, оцениваемые по потенциалу Морзе [5], предполагались ослабленными (максимальная энергия при  $r_0 = 1,8\text{\AA}$  составляла -6.2 кДж/моль). Торсионные потенциалы и величины барьеров взяты такими как в работе [5].

При обсуждении результатов расчета были использованы понятия "форма" и "шейп" пептидной цепи [6]. Под формой основной цепи молекулы подразумевается последовательность форм остатков, определяемых низкоэнергетическими областями R, B, L и P на конформационной карте по двугранным углам основной цепи  $\phi$ - $\psi$ . Разнообразные формы, в свою очередь, определены по шейпам пептидного остова, определяющим направленность хода основной цепи. В случае фрагмента из двух аминокислотных остатков все формы основной цепи могут быть сгруппированы в два класса – шейпы *e* и *f*. Символом *e* обозначаются формы с развернутой основной цепью (BB, BR, RL, PR, LR, PL, LB и PP), а *f* – со свернутой (RR, RB, BL, BP, PB, LL и LP). В качестве начальных приближений при расчете конформаций отдельных молекул послужили известные значения двугранных углов основной  $\phi$ ,  $\psi$  и боковых цепей  $\chi$  ( $60^\circ = 1,180^\circ = 2, -60^\circ = 3$ ), соответствующих низкоэнергетическим состояниям моно肽ptides. Отчет двугранных углов проводился согласно общепринятой номенклатуре [7]. В расчетах были использованы программа и техника расчета, разработанные и использованные авторами в работах [8,9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Поиск наиболее стабильных конформаций пентапептида Asp-Ser-Asp-Pro-Arg осуществлялся на основе фрагментарного анализа путем перебора всех комбинаций локальных минимумов, образующих фрагменты остатков. Присутствие остатка пролина (Pro) в последовательности пептида значительно ограничивает его конформационные возможности. В отличие от других остатков пролин (Pro), благодаря жестко фиксированной связи N-C<sup>α</sup>, не может реализовать L-состояние. Кроме того, для

остатка предшествующего пролину, стерически разрешена лишь В форма основной цепи [10].

Сначала были рассчитаны стабильные конформации С - концевого трипептида: Asp-Pro-Arg. Из четырех возможных шейпов для трипептида, в данной последовательности возможны только два: *ee* и *ef*. Поскольку у пролина нет бокового радикала, практически, варьировались положения боковых цепей аспарагиновой кислоты (Asp) и аргинина (Arg). Оба этих остатка имеют заряженные функциональные группы на концах своих боковых цепей. У аспарагиновой кислоты это отрицательно заряженная карбоксильная группа, а у остатка аргинина – положительно заряженная гуанидиновая группа.

Результаты расчетов показали, что низкоэнергетические конформации шейпа *ee* более чем на 2 ккал/моль стабильнее лучших конформаций шейпа *ef*. В низкоэнергетических конформациях шейпа *ee* реализуется наиболее эффективное трипептидное взаимодействие между остатками Asp и Arg. В этих конформациях образуется водородная связь между атомом кислорода карбоксильной группы Asp и атомом водорода Н° гуанидиновой группы Arg. Благодаря водородной связи в низкоэнергетических конформациях трипептида формируется квазициклическая структура. В качестве исходных приближений для следующего фрагмента Ser-Asp-Pro-Arg использовались стабильные конформации трипептида и монопептида серина (Ser). Расчет конформаций тетрапептида показал, что для этого пептида энергетически предпочтительными оказались структуры, включающие глобальную полностью развернутую конформацию трипептида: *fee*.

Расчет стабильных конформаций пентапептида проводился на основе низкоэнергетических структур тетрапептида и монопептида Asp. Энергетически предпочтительными и изоэнергетичными для пентапептида оказались две конформации с похожими формами основной

цепи: *BRBBB* и *RRBBB*. Фрагментарный конформационный анализ показал, что в пентапептиде сохраняется преемственность глобальных конформаций предыдущих пептидов, т.е. самая низкоэнергетическая конформация трипептида реализуется в глобальной конформации тетрапептида, в свою очередь, глобальная конформация тетрапептида сохраняется в двух глобальных конформациях пентапептида. В таблице 1 приведены энергетические вклады всех межостаточных взаимодействий, реализуемые в оптимальных конформациях восьми шейпов пентапептида. В глобальной конформации *B<sub>2</sub>R<sub>1</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>32</sub>* наряду с эффективным взаимодействием между остатками Asp<sup>3</sup> и Arg<sup>5</sup>, реализуется эффективное пентапептидное взаимодействие между остатками Asp<sup>1</sup> и Arg<sup>5</sup>. В отдельных конформациях двух глобальных форм пентапептида в результате эффективного пентапептидного взаимодействия образуется еще одна водородная связь между атомами карбоксильной группы Asp<sup>1</sup> и атомами гуанидиновой группы Arg<sup>5</sup>. Наличие остатка Pro в позиции 4 последовательности пентапептида способствует формированию различных  $\beta$ -изгибов. В двух глобальных конформациях расстояние между атомами C<sup>α</sup> первого и четвертого остатков оказалось меньше 7 Å, что характерно для пространственного строения, соответствующего  $\beta$ -изгибу. Формирование  $\beta$ -изгиба в двух похожих низкоэнергетических конформациях пентапептида и образование в них водородных связей типа I-3 и I-5 свидетельствует о том, что этот пептид может реализоваться в компактную квазициклическую структуру, которая может рассматриваться как вероятная "ингибирующая" конформация, т.е. необходимая для связывания пептида с рецептором на тучной клетке. В таблице 2 приведены величины двугранных углов двух глобальных конформаций пентапептида.

Таблица 1.

Энергетические вклады межостаточных взаимодействий в стабильных конформациях пентапептида

Конформация	Энергетические вклады межостаточных взаимодействий в стабильных конформациях пентапептида Asp <sup>1</sup> -Ser <sup>2</sup> -Asp <sup>3</sup> -Pro <sup>4</sup> -Arg <sup>5</sup> , (ккал/моль)									
	Asp <sup>1</sup> Ser <sup>2</sup>	Ser <sup>2</sup> Asp <sup>3</sup>	Asp <sup>3</sup> Pro <sup>4</sup>	Pro <sup>4</sup> Arg <sup>5</sup>	Asp <sup>1</sup> Asp <sup>3</sup>	Ser <sup>2</sup> Pro <sup>4</sup>	Asp <sup>3</sup> Arg <sup>5</sup>	Asp <sup>1</sup> Pro <sup>4</sup>	Ser <sup>1</sup> Arg <sup>5</sup>	Asp <sup>1</sup> Arg <sup>5</sup>
<i>B<sub>2</sub>R<sub>1</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>32</sub></i>	4.6	-5.4	-14.2	-6.9	-5.0	-2.1	-40.2	-1.2	-2.1	-28.5
<i>R<sub>1</sub>R<sub>1</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>32</sub></i>	-6.3	-7.1	-13.0	-6.3	-10.3	-1.7	-39.0	-0.8	-4.2	-21.8
<i>B<sub>2</sub>L<sub>1</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>32</sub></i>	0.8	1.7	-14.2	-6.9	-10.0	-1.7	-30.6	-0.4	-1.2	1.2
<i>B<sub>2</sub>B<sub>3</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>12</sub></i>	-9.2	-2.1	-14.2	-6.3	-10.5	-1.7	-28.9	0.0	-1.7	-1.2
<i>R<sub>1</sub>R<sub>3</sub>B<sub>1</sub>RR<sub>32</sub></i>	-6.3	-4.2	-13.4	-10.3	-12.6	-2.5	2.0	-1.2	-0.4	-2.9
<i>R<sub>1</sub>B<sub>1</sub>B<sub>1</sub>RR<sub>12</sub></i>	-5.4	-4.2	-14.2	-10.5	-13.4	-1.3	-2.5	0.0	-0.4	1.2
<i>B<sub>1</sub>R<sub>1</sub>B<sub>1</sub>RR<sub>12</sub></i>	-7.9	-7.9	-14.2	-10.5	-5.0	-1.7	0.0	-3.7	-0.4	0.0
<i>B<sub>1</sub>B<sub>3</sub>B<sub>1</sub>RR<sub>12</sub></i>	-8.4	-2.5	-14.7	-12.2	-7.1	-2.1	0.0	-0.4	-0.4	0.8

Таблица 2.

Величины двугранных углов (град) двух глобальных конформаций пентапептида *IgE*.

Остаток/Конформация	<i>B<sub>2</sub>R<sub>1</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>32</sub></i>	<i>R<sub>1</sub>R<sub>1</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>32</sub></i>
Asp	-96, 152, 172, 182, 86	-155, -46, 171, 58, 111
Ser	-32, -61, 183, 55, 179	-74, -63, 176, 55, 179
Asp	-110, 151, 174, 56, 95	-118, 146, 176, 56, 97
Pro	125, 176	122, 168
Arg	-132, 103, -58, 178, 183, 179	-127, 103, -60, 178, 183, 180
Eотн (ккал/моль)	0,0	0,0

Примечание: Величины двугранных углов даны в последовательности -  $\phi, \psi, \omega, \chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ .

Как показал конформационный анализ пентапептида IgE в формировании стабильных квазициклических структур этой молекулы основополагающую роль играют противоположно заряженные остатки. Именно благодаря специфическим взаимодействиям между этими остатками происходит стабилизация и квазициклизация в конформациях пентапептида. Для исследования влияния каждого из заряженных остатков пентапептида на его конформационные возможности был проведен расчет стабильных конформаций исходной молекулы с аминокислотными заменами в ее последовательности. Представленные в данной работе структурные аналоги предлагались, главным образом, исходя из своеобразия аминокислотной последовательности пентапептида. Отрицательно заряженные остатки аспарагиновых кислот в позициях 1 и 3 заменялись на структурно похожие, но нейтральные остатки аспарагина, а положительно заряженный аргинин в позиции 5 на нейтральный остаток метионина, обладаю-

щий также длинной линейной боковой цепью. Эти модификации не касаются основной цепи молекулы, а сосредоточены только на боковых радикалах остатков. Предлагаемые замены позволяют определить и оценить вклад каждого из заряженных остатков в стабилизацию молекулы в целом. В конформационном анализе структурных аналогов пентапептида IgE в качестве начальных приближений использовались наиболее оптимальные конформации всех восьми шейпов пентапептида.

Для оценки влияния первого отрицательно заряженного остатка Asp<sup>1</sup> были проанализированы конформационные особенности структурного аналога [Asn<sup>1</sup>]. Эта замена в целом заметно снижает стабильность всех низкоэнергетических конформаций исходного пентапептида. На 6 ккал/моль снижен вклад электростатических взаимодействий в отдельных конформациях. Однако энергетически предпочтительными остались самые стабильные формы исходного пентапептида (таблица 3).

Относительная энергия стабильных конформаций пентапептида IgE и его аналогов.

Таблица 3.

	Шейп	Конформация	Величина относительной энергии стабильных конформаций исходной молекулы и его аналогов (кдж/моль).			
			Молекула	[Asn <sup>1</sup> ]	[Asn <sup>3</sup> ]	[Met <sup>5</sup> ]
1.	<i>epee</i>	<i>B<sub>2</sub>R<sub>1</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>32</sub></i>	0.0	0.0	2.5	16.3
2.	<i>ffee</i>	<i>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>32</sub></i>	0.0	7.7	13.7	13.0
3.	<i>feee</i>	<i>B<sub>2</sub>L<sub>1</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>32</sub></i>	23.0	16.7	16.3	15.9
4.	<i>eeee</i>	<i>B<sub>2</sub>B<sub>3</sub>B<sub>1</sub>BB<sub>12</sub></i>	23.9	20.1	16.7	29.9
5.	<i>ffef</i>	<i>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>B<sub>1</sub>RR<sub>32</sub></i>	24.7	7.5	7.5	0.0
6.	<i>seef</i>	<i>R<sub>1</sub>B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>RR<sub>12</sub></i>	37.3	14.7	13.7	13.7
7.	<i>efef</i>	<i>B<sub>1</sub>R<sub>1</sub>B<sub>2</sub>RR<sub>12</sub></i>	39.4	20.9	0.0	18.8
8.	<i>eeef</i>	<i>B<sub>1</sub>B<sub>3</sub>B<sub>2</sub>RR<sub>12</sub></i>	46.5	10.9	2.9	23.4

Во втором аналоге [Asn<sup>3</sup>] исследуется роль отрицательно заряженного остатка в позиции 3. Расчет для этого аналога показал что, оптимальные конформации всех восьми шейпов одинаково стабилизируются и величины их относительной энергии входят уже в интервал 0-4 ккал/моль. В связи с этой заменой энергетически равновероятными становятся конформации четырех шейпов: *epee*, *eeef*, *efef* и *ffef*. Как видно из таблицы 3 при замене Asp<sup>3</sup> на Asn изменяется шкала предпочтительности стабильных конформаций по относительной энергии. Таким образом можно сделать вывод, что остаток Asp<sup>3</sup> в пентапептиде IgE играет особую формообразующую роль в низкоэнергетических конформациях. Замена остатка Arg<sup>5</sup> на Met в структурном аналоге [Met] значительно снижает энергетический вклад электростатических взаимодействий и невалентных взаимодействий.

Таким образом можно сделать вывод, что остаток Asp<sup>1</sup> в пентапептиде IgE играет особую формообразующую роль в низкоэнергетических конформациях. Замена остатка Arg<sup>5</sup> на Met в структурном аналоге [Met] значительно снижает энергетический вклад электростатических взаимодействий и невалентных взаимодействий. По всей видимости остаток Met не восполняет тот энергетический вклад, реализуемый боковой цепью остатка Arg в исходном пентапептиде. Здесь, как и в случае аналога [Asn<sup>3</sup>], происходит перераспределение стабиль-

ных конформаций по шкале относительной энергии, что свидетельствует о важной формообразующей роли остатка Arg в последовательности пентапептида.

Следующий аналог [Asn<sup>1</sup>,Asn<sup>3</sup>,Met<sup>5</sup>] является комбинированием предыдущих замен. Как показал расчет, энергетические вклады электростатических взаимодействий в конформациях этого аналога совершенно незначительны. Конформации этого аналога стабилизируются только благодаря невалентным взаимодействиям. Комбинирование всех точечных замен в одном аналоге привело к еще большой дестабилизации и перераспределению низкоэнергетических конформаций исходного пентапептида.

В результате проведенных расчетов можно прийти к заключению, что все вышеперечисленные замены не эффективны в конформационном аспекте, но это исследование позволило выявить конформационную необходимость того или иного заряженного остатка в последовательности пентапептида. Для этих структурных аналогов более предпочтительными становятся неупорядоченные компактные конформации, а не квазициклические структуры, реализующиеся благодаря наличию заряженных остатков в природной последовательности пентапептида IgE.

- [1] R.N. Hamburger. Science, 1975, V.189,P.389-391.  
[2] G.S. Hahn. Nature, 1986, V.324,P.283-285.  
[3] R.A. Scott., H.A. Scheraga. J.Chem.Phys., 1966, V.45,  
P.2091-2098.  
[4] F.A. Momany , McGuire, A.W. Burgess , H.A. Scheraga. J.Phys.Chem., 1975, V.79, P.2361-2368.  
[5] Г.М. Липкин, С.Ф. Архипова, Е.М. Попов. Молек. биол., 1970, Т.4, С.331-336.  
[6] Е.М. Попов Int. J.Quant. Chem., 1979, V.16, P.707-720.  
[7] IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature// Biochim. Biophys.Acta, 1971,V.121, P.121.  
[8] Н.М. Годжаев, И.С. Максумов, Л.И. Исмаилова. Ж.Структ.хим.,1983, Т.24.,с.147.  
[9] Г.А Агаева , И.Б. Болотина , В.О. Чехов. Биофизика, 1989,Т.XXXIV, вып.1, С.14.  
[10] P.R.Schimmel. P.Flory // J.Mol.Biol.,1968, v.226,p.542-543.

G.A. Ağayeva

## İNSANIN E İMMUNOQLOBULİNİN PENTAPEPTİDİNİN FƏZA QURULUŞUNDA YÜKLÜ QALIQLARIN ROLU

İnsanın E immunoqlobulininin pentapeptidin ve onun dörd analoqlarının  $[Asn^1]$ ,  $[Asn^3]$ ,  $[Arg^5]$  və  $[Asn^1, Asn^3, Arg^5]$  fəza quruluşları nəzəri konformasiya üsulu ilə tədqiq olunmuşdur. Gösterilmişdir ki, bu pentapeptid yalnız iki oxşar kvazitsiklik konformasiya eməle getirir. Analoqların konformasiya analizi isə müəyyən etdi ki stabil kvazitsikl quruluşunu formalasması üçün yüksək qalıqların rolü vacibdir.

G.A. Agayeva

## THE ROLE OF CHARGED RESIDUES IN THE SPATIAL STRUCTURE OF THE HUMAN IMMUNOGLOBULIN E PENTAPEPTIDE

The spatial structure of the human immunoglobulin E pentapeptide Asp-Ser-Asp-Pro-Arg and four of its analogs  $[Asn^1]$ ,  $[Asn^3]$ ,  $[Arg^5]$  and  $[Asn^1, Asn^3, Arg^5]$  have been investigated by theoretical conformational analysis method. It is shown that this pentapeptide form only two very similar quasicyclic conformations. Conformational analysis of these IgE pentapeptide analogues determined that for formation of the native stable quasicyclic structure all charged residues are important.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ СТАРЫХ НОВЫХ HR DeI

**М.Б. БАБАЕВ, М.С. ГАДЖИЕВ, Л.Х. САЛМАНОВА**

*ШАО АН Азербайджана,*

*373243, Шемаха, Пиркулу, пос. Ю. Мамедалиева.*

По спектрограммам старой Новой HR DeI, полученным в 1985-1986 гг. обсуждаются изменения профилей линий водорода и запрещенного кислорода [ОIII].

В спектре Новой HR DeI в очень поздней стадии у водородных линий наблюдается абсорбционная компонента (которая раньше не наблюдалась). Наблюдаются кратковременные изменения соотношения центральных интенсивностей (особенно крайних) эмиссионных компонентов линий [ОIII]  $\lambda\lambda 4959$  и  $5007 \text{ \AA}$ ; HeII  $\lambda 4686 \text{ \AA}$ ; H $_B$  и др.

Сделан вывод о том, что все эти наблюдаемые изменения, прежде всего, зависят от спектрального класса звезды и от двойственности, а также от неоднородностей экваториальных и полярных областей оболочек Новой HR DeI.

Известно, что всю основную информацию о физических условиях в Новой несет спектр ее излучения. В течение вспышки этот спектр претерпевает поразительные изменения, проходя совершенно определенные, хорошо выделенные стадии. Основные спектральные стадии эволюции Новой теснейшим образом связаны с ее фотометрическими стадиями.

До вспышки спектр большинства Новых известен. Долгое время Новая Орла 1918 была единственной Новой с известным спектром до вспышки, полученным с недостаточной экспозицией, и детали ее поэтому выявить было трудно. В целом он напоминал спектр горячей звезды спектрального класса A. Было видно несколько очень узких и слабых линий поглощения.

В 1963 г. С. Стефенсон и Р.Херр [1] нашли в коллекции спектров обсерватории Уорпер и Суззе спектр до вспышки для Новой Геркулеса 1963, полученный в июне 1961 г. Они отметили, что в спектре нет ни линий поглощения, ни линий излучения. Общий вид спектра напоминал горячую звезду спектрального класса O или B.

С.Стефенсон [2] обнаружил также спектр, полученный за 7 лет до вспышки медленной Новой HR DeI. По распределению энергии в непрерывном спектре будущая Новая была похожа на горячую звезду спектрального класса O или B, линий не было видно. Звезда была очень голубая с крайне интенсивной ультрафиолетовой частью спектра.

Таким образом, до вспышки Новая похожа по непрерывному спектру на горячую звезду или, более точно, на спектр белого карлика, у которого спектральные линии мелкие, и поэтому плохо видны при недостаточном разрешении спектрограммы.

У повторных Новых спектры до вспышки изучены несколько лучше, чем у типичных Новых, но они мало чем отличаются от них. Такие наблюдения показали, что спектр Новой после возвращения звезды в спокойное состояние является практически таким же, как до вспышки. Это, прежде всего, показывает, что вспышка Новой не оказывает существенного влияния на физические характеристики звезды.

В последние годы спектры Новых в минимуме блеска были изучены Д.. Гринстейном [3] и М.Хьюманом [4]. Они показали, что все Новые в минимуме обладают высокой температурой. Некоторые Новые имеют абсорбционные спектры, другие содержат эмиссионные линии водорода, гелия, углерода. У некоторых Новых нет в спектрах ни линий поглощения, ни линий излучения. Общей особенностью спектра в минимуме является его переменность. Спектры медленных и быстрых Новых в минимуме не различаются между собой. В минимуме Новые имеют разные светимости, однако не замечено различий их спектральных характеристик в зависимости от светимости. Как видно изучение спектров Новых звезд в постновой стадии дают сведения о спектральном классе, классе светимости и общем виде спектра до вспышки. Поэтому с целью изучения изменения спектра Новой HR DeI в минимуме, дошедшей до постновой в период 13-14 августа 1986 г. на 2-х метровом телескопе ШАО АН Азербайджана была получена одна спектрограмма в области  $\lambda\lambda 3700 - 5100 \text{ \AA}$  с дисперсией  $94 \text{ \AA/mm}$  в фокусе Кассегрена. Спектр снимался призменным спектрографом "Канберра" на пластинке Kodak 103 а-0 при экспозиции 2,4 часа. Спектр был записан на микрофотометре "Лирефо" в плотностях с увеличением в 50 раз.

Как показали наблюдения, проведенные в ШАО АН Азербайджана, на спектрограммах, охватывающих период 1981 – 1986 гг., помимо эмиссионных линий, присущих поздней небулярной стадии и стадии постновой, в спектре Новой HR DeI видны также линии поглощения, которые, очевидно, образуются в атмосфере звезды. Видно, что оболочка до такой степени удалена и рассеяна, что излучение самой звезды свободно проходит сквозь окружающую оболочку Новой.

На спектрограммах Новой HR DeI, полученных в 1985 и 1986 гг., в поглощении видны в основном линии He, C, N, O, Si и др., как было показано в 1981 г. [5]. Это свидетельствует о присутствии в этой системе горячей звезды раннего спектрального класса B или позднего O.

На записях спектра Новой HR DeI, полученных в 1985 и 1986 гг. в водородных линиях также наблюдаются

абсорбционные компоненты (см. рис. 1). Такие профили водородных линий наблюдали только в 1985 г. и, по-видимому, после этого Новая *HR Del* полностью перешла на основное состояние постновой. Профили водородных линий, полученные в 1985 и 1986 гг. напоминают профили линий звезды Be. Это хорошо заметно в линиях  $H_{\gamma}$ ,  $H_{\delta}$ ,  $H_{\epsilon}$ ,  $H_{\zeta}$  и т.д., что, прежде всего, зависит от интенсивности эмиссионных компонент этих линий. Так как в линии  $H_{\beta}$  эмиссионная компонента очень интенсивная, по этой причине абсорбционная компонента почти не видна.

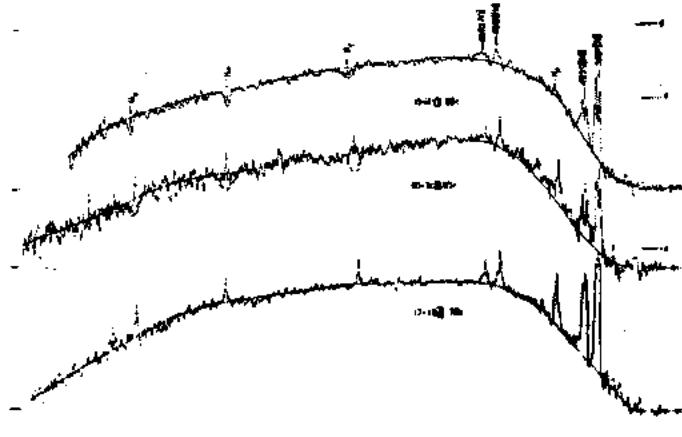


Рис. 1. Регистрограммы спектра Новой *HR Del*, полученные 12-13.VI.1978, 30-31.VIII 1985 и 13-14.VIII 1986 г., с увеличением в 50 раз

Спектрограммы, полученные в 1986 г., показывают, что действительно в спектре Новой *HR Del* произошло сильное изменение в профилях линий, особенно водородных. На спектрах, полученных в 1985 г., интенсивности линий  $H_{\beta}$  были сравнимы с линией  $\text{He II } \lambda 4686$ , а в 1986 г. линия  $H_{\beta}$  очень ослабла и почти не видна в эмиссии, но хорошо видна абсорбционная компонента линий  $H_{\gamma}$ ,  $H_{\delta}$ ,  $H_{\epsilon}$  и т.д.

В спектре Новой *HR Del*, полученному в 1986 г., видны только в эмиссии линии [OIII]  $\lambda\lambda 4959, 5009$  (очень интенсивная),  $\lambda 4363$  (очень слабая, почти не видна в записях),  $\text{He II } \lambda 4686$ ,  $\text{NIII } \lambda 4640$  и  $H_{\beta}$  (очень слабая) (см. рис. 1). Если не учитывать присутствие линии [OIII], появившейся после вспышек, то спектры, полученные в 1986 г., напоминают спектр *HR Del* до вспышки, (характеры спектров, полученных за 7 лет до вспышки) которые были описаны в [4].

Спектральный материал, полученный в период 1968 – 1986 гг. дает нам возможность проследить за изменениями некоторых параметров ( $W_{\lambda}$ ,  $I_{\nu}$ ,  $V_r$  и др.) эмиссионных линий, а также временное изменение профилей этих линий в очень поздней небулярной стадии, почти в минимуме блеска.

На рисунке 2 показаны изменения эквивалентных ширин эмиссионных линий  $H_{\beta}$ ,  $\lambda 4959$  и  $\lambda 5007$  [OIII] по развитию спектра Новой *HR Del*.

Из рис. 2 видно, что средние значения эквивалентных ширин линий  $H_{\beta}$  и  $\text{He II } \lambda 4686$  (начиная с конца 1968 г. после вспышки) во время первичного максимума сильно возросли. После этого значение эквивалентной ширины линий  $H_{\beta}$  ослабло в начале 1968 г., а уже в конце этого года оно достигло своего максимума и, начиная с 1969 г. намечается его сильное уменьшение. В спектре, полученном в 1986 г., интенсивности линий  $H_{\beta}$  почти выравниваются с уровнем непрерывного спектра. Получается минимальное значение эквивалентных ширин линий  $H_{\beta}$  (в эмиссии  $W = 1,2 \text{ \AA}$ ). Такой характер изменения эквивалентных ширин линий водорода хорошо согласуется с изменением блеска самой Новой *HR Del*.

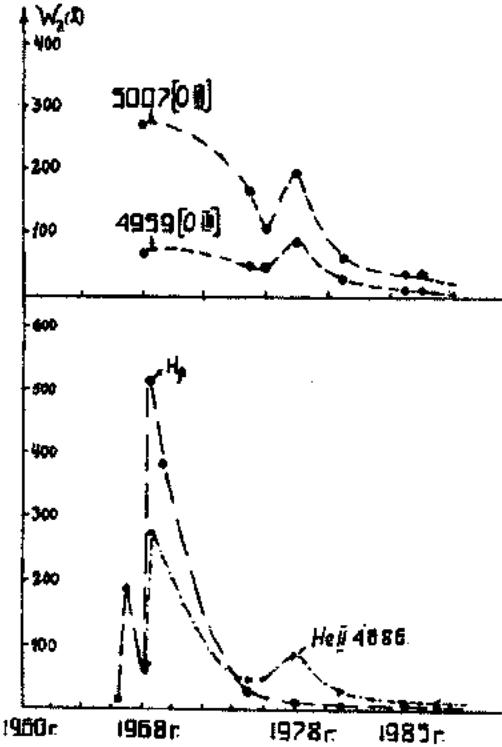


Рис. 2. Изменение эквивалентных ширин линий [O III]  $\lambda\lambda 4959, 5007$ ,  $H_{\beta}$  и  $\text{He } \lambda 4686$  от фазы.

На рис. 2 можно заметить, что ход изменения эквивалентных ширин линий [OIII]  $\lambda 4959$  и  $\lambda 5007 \text{ \AA}$  иной, у них наблюдается два максимума, независящие от блеска Новой. Он наблюдается уже в 1969 г. в начале небулярной стадии и в 1978 г. В 1986 г. профили этих линий сильно изменились. Если до 1978 г. были интенсивнее центральные компоненты, то, уже начиная с 1978 г. интенсивнее становятся крайние компоненты [5-6]. После 1978 г. наблюдается уменьшение эквивалентных ширин линий [OIII]  $\lambda 4959$  и  $\lambda 5007 \text{ \AA}$ . В 1986 г. значение эквивалентных ширин линий [OIII] доходило до минимального значения, поскольку сама Новая дошла до своего минимума.

Спектральные материалы, полученные в период 1981 – 1986 г. дают нам возможность проследить за изменением центральных интенсивностей некоторых эмисси-

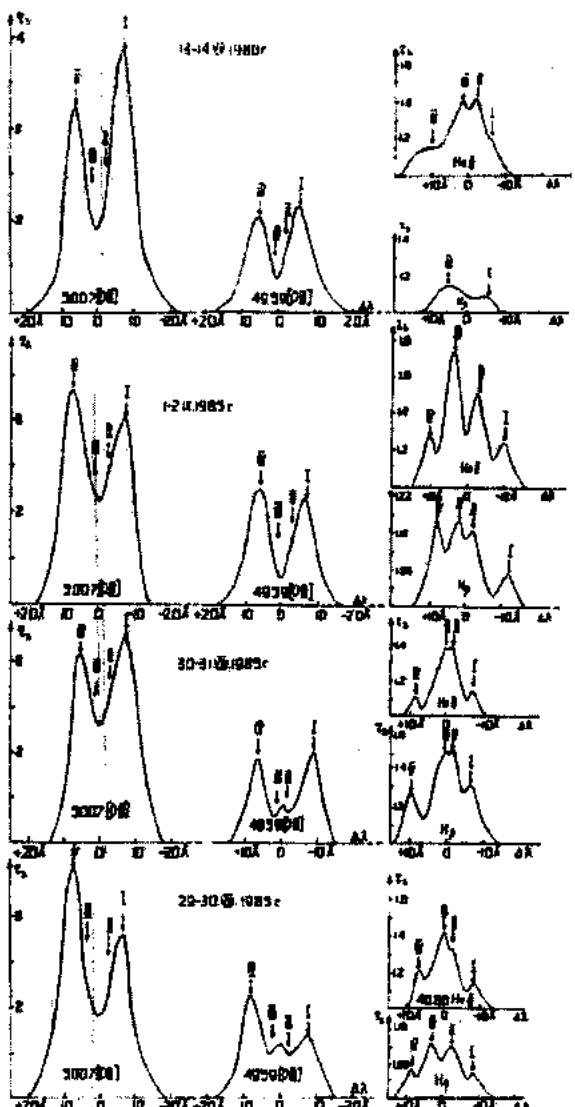


Рис. 3. Профили линий [O III]  $\lambda\lambda$ 4959, 5007, HeII 4686 и  $H_{\beta}$  в спектре Новой HR Del в четыре разные даты.  
Дисперсия спектрограмм 94  $\text{\AA}/\text{мм}$  у  $H_{\beta}$ .

Известно, что характерной особенностью Новых звезд на небулярной стадии является наличие линий [OIII]  $\lambda\lambda$  4363, 4959 и 5007  $\text{\AA}$  водородных, гелиевых, азотных и др. На рис. 3 показаны профили некоторых линий, состоящих в основном из двух компонент. Раньше они имели четыре компоненты. В записях уже внутренние компоненты линий [OIII]  $\lambda$  4959 и  $\lambda$  5007  $\text{\AA}$  не заметны. На всех спектрограммах линий [OIII]  $\lambda$  4959 и  $\lambda$  5007  $\text{\AA}$  по интенсивности сильнее, чем водородные, гелиевые и азотные (рис. 3).

На рис. 3 видно, что относительная интенсивность компонент у разных линий также различна. Такая картина наблюдалась и в 1981 г. [5] и в 1985 году [7]. У линий [OIII] на всех спектрах наиболее интенсивными яв-

ляются крайние компоненты, которые образуются на экваториальных поясах оболочки Новой, а у водородных и гелиевых линий более интенсивными являются внутренние компоненты, которые относятся к полярной шапке оболочки Новой. Так как усилилась абсорбция этих линий, у водородных линий такое соотношение в 1986 г. не наблюдается. Наблюдаются также некоторые изменения компонент со временем. Это, прежде всего, происходит вследствие изменения условий видимости отдельных конденсаций и сильного уменьшения плотности в оболочке Новой HR Del.

Помимо этих изменений в спектре Новой HR Del, полученных в 1985 – 1986 гг., хорошо наблюдаются и другие особенности в изменении профилей эмиссионных линий, а именно, наблюдаются кратковременные изменения отношения эмиссионных компонент в линиях [OIII]  $\lambda$  4959 и  $\lambda$  5007  $\text{\AA}$ . Этот эффект хорошо наблюдается для крайних компонент (утренние компоненты у этих линий стали в последние годы 1985 и 1986 незаметными), которые образуются в экваториальном поясе в оболочке Новой HR Del (см. рис. 3). По-видимому, такой характер изменения зависит, прежде всего, от двойственности самой Новой [7]. А двойственность этой Новой звезды уже обнаружена и даже вычислен период [5, 8, 9]. Все наблюдатели предполагают, что система состоит из очень горячего белого карлика ( $T \sim 35000^{\circ}$ ) и очень холодной звезды ( $S_p K$ ) [10], причем система затмленная [11].

Мы, исследуя характер изменения профилей эмиссионных линий и интенсивностей центральных компонент в течение продолжительного времени с 1967 по 1985 гг., показали, что изменения спектра и соотношения эмиссионных компонент у Новой HR Del зависят, прежде всего, от формы и динамики оболочки [5, 6, 12], различия физических условий в отдельных сгустках и видимостей отдельных областей оболочки [13], а также от двойственности Новой [7].

Все эти наблюдательные особенности должны привлечь внимание наблюдателей к имеющимся фактам, а именно: появлению абсорбционных компонент водородных линий и минимума блеска, изменению профилей эмиссионных линий и изменению соотношения эмиссионных компонент (особенно в линиях  $\lambda\lambda$  4959 и 5007  $\text{\AA}$  [OIII]) со временем в спектре Новой HR Del.

- [3] J.I. Greenstein. *Astrophys. J.*, 1957, v.126, 23.
- [4] M.I. Humason. *Astrophys. J.*, 1938, V. 88, 228.
- [5] М.Б. Бабаев. Письма в АЖ, 1983, т. 9, №4, 235.
- [6] М.Б. Бабаев. Письма в АЖ, 1983, т. 7, №7, 422.
- [7] М.Б. Бабаев. Письма в АЖ (в печати).
- [8] J.B. Hutchings. *Astrophys. J.*, 1979, v. 232, 176.
- [9] L. Kohoutek and R. Pauls. 1981, IB. V.S. №1971, Bruch. Mitt. Astron. Ges., 1982, №57, 328.
- [10] L. Rosino, A. Biachini, P. Rafanelli. *Astron and Astrophys.*, 1982, v.108, №2, 243
- [11] М.Б. Бабаев. Письма в АЖ, 1979, т. 5, №5, 537.
- [12] М.Б. Бабаев. Астрон. Циркуляр, 1986, №1420. I.

M.B. Babayev, M.C. Haciyev, L.X. Salmanova

## KÖHNƏ YENİ HR DELFİNİN SPEKTRAL MÜŞAHİDƏSİ

Köhnə Yeni HR Del 1985-1986-ci illarde alınmış spektrleri esasında hidrogen ve qadağan olunmuş oksigen [O III] xəttlerinin profilləri tədqiq edilmişdir.

Bu Yeninin çox gec tekamül mərhələsində alınmış spektrlerinde hidrogen xəttlərində evvəller aşkar edilmişmiş ədulma komponenti müşahidə olunub. [O III]  $\lambda$  4959, 5007, Hell  $\lambda$  4686,  $H_{\beta}$  və s. xəttlerinin şüalanma komponentlərinde, mərkəzi intensivliklərin (xüsusən kənar komponentlərdə) nisbetlərinde qısa müddətli deyişkənliliklər müşahidə edilir.

Müşahidə olunmuş deyişkənliliklər ulduzun spektral sinfindən, onun qoşalığından və elecə de ulduz örtüyünün ekvatorial və qütb oblastlarının bircinsli olmamasından asılıdır.

M.B. Babayev, M.S. Gadgiyev, L.Ch. Salmanova

## SPECTRAL OBSERVATIONS OF OLD NOVA HR DEL

The variations of profiles of hydrogen and forbidden oxygen [OIII] lines are discussed using the spectrograms of old Nova HR Del obtained in 1985-1986.

In the spectrum of HR Del at the latest stage in the hydrogen lines the absorption component is observed (which has not been observed earlier). Also the short period variations of the ratio of the central intensities particularly extreme of the emission line components [OIII]  $\lambda$  4959, 5007, Hell  $\lambda$  4686,  $H_{\beta}$  are observed.

A conclusion is made that all these variations depend first of all on the star spectral class and on the inhomogeneities of the equatorial and polar regions of the Nova HR Del envelopes.

# ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ И ГЕЛЕОБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АГАРА И АГАРОЗЫ

**Э.А. МАСИМОВ, А.А. ГАСАНОВ, Р.Н. ИСМАИЛОВА**

*НИЛ «Физхимия растворов макромолекул» физического факультета*

*Бакинского Государственного Университета,*

*370148, г. Баку, ул. Акад. З.Халилова 23*

Как известно, агар и агароза являются гелеобразующими полимерами даже при очень низких концентрациях. Гелеобразующая способность полимеров и степень структурированности их водных растворов, по всей видимости, должны быть взаимосвязаны. Последнее из этих параметров характеризуется структурной температурой растворов. Поэтому определение структурной температуры низкоконцентрированных водных растворов агара и агарозы представляет определенный интерес.

Полученные результаты показывают, что с введением в воду агара или агарозы структурная температура растворов растет от 147 К (значение для чистой воды) до ~270 К, т.е., процесс структурообразования начинается еще до критической концентрации гелеобразования. Этот вывод подтверждается изменением термодинамических параметров ( $\Delta H$  и  $\Delta G$ ) вязкого течения.

В данной работе также изучено влияние мочевины с концентрацией 5М/л в системе на структурирующую способность агара и агарозы в воде. Полученные результаты подтверждают предполагаемую взаимосвязь между структурной температурой раствора и структурой, которая создается за счет водородных связей.

**Ключевые слова:** агар, агароза, структурированность, структурная температура, водные растворы, термодинамические свойства.

Впервые понятие «структурная температура» растворов было использовано Берналом и Фаулером в начале XX веках [1]. По их определению, структурная температура данного водного раствора определяется как температура, при которой структура чистой воды и ее физические свойства (вязкость, плотность, показатель преломления и т. д.) соответствуют структуре и свойствам данного раствора при данной температуре. Действительно, изменение структуры и соответственно физических свойств раствора может происходить либо за счет изменения температуры, либо за счет растворенного вещества. Однако, изменение структуры воды за счет этих двух разных механизмов, приводящее к одинаковым значениям физических параметров, может быть не всегда адекватным.

Попытка к изучению структуры водных растворов с помощью структурной температуры была сделана Уберрейтером [2] в 70-х годах. Он придал структурной температуре совсем иной смысл, который рассматривается ниже. Дело в том, что более точные измерения вязкости воды и некоторых других жидкостей показали, что температурная зависимость вязкости отклоняется от экспоненциальной зависимости, описанной формулой Френкеля – Эйнинга - Андраде:

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (1)$$

где  $\eta(T)$  – вязкость жидкости при температуре  $T$ ,  $\Delta G$  – активационная энергия вязкого течения в исследуемом температурном интервале, а  $\eta_0$  – вязкость раствора при очень больших температурах, т. е., вязкость паров жидкости.

Для того, чтобы уложить экспериментальные результаты в экспоненту, Уберрейтер воспользовался эмпирической формулой Богеля (2), известной еще с 20-х годов. Таким образом, по Уберрейтеру зависимость вязкости от температуры выражается формулой:

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{B}{T-T_{csp}}} \quad (2)$$

где  $B$  – параметр, связанный с  $\Delta G$ , а  $T_{csp}$  – величина, постоянная для данной жидкости и имеющая определенный физический смысл, заключающийся в том, что она характеризует температуру, при которой вязкость становится бесконечно большой, т.е. жидкость полностью структурируется. В этом смысле  $T_{csp}$  называется структурной температурой. В данном случае под структурированием подразумевается замораживание степеней свободы поступательных движений молекул жидкости. По всей видимости, структурная температура является фиктивным параметром, но может определенно играть роль показателя структурированности данного раствора: если с введением в воду растворенного вещества  $T_{csp}$  изменяется в сторону увеличения, то раствор по отношению к чистой воде является более структурированным и, наоборот.

Определение  $T_{csp}$  путем каких-то графических обработок или вычислений при трех неизвестных ( $T_{csp}$ ,  $\eta_0$  и  $B$ ) из уравнения (2) является непростой задачей. Поэтому, авторы использовали параметр  $\eta_0$  как заранее известный, равный вязкости газов:  $10^{-4} - 10^{-5}$  Па·сек. [2, 4, 10].

В настоящей работе для определения структурной температуры впервые применен метод оптимизации параметров, не требующий предварительного присвоения значения параметру  $\eta_0$ . Вычисления проводили на ПК Pentium II, с применением программы Origin 5 фирмы Microcal Software Inc.

Полученные указанным методом значения для структурной температуры чистой воды ( $T_{csp} = 147 \pm 3$  К) при норм. атм. дав. и предэкспоненциальном множителе ( $\eta_0 = 2,78 \cdot 10^{-5}$  Па·сек) достаточно хорошо согласуются со значениями, найденными и использованными ранее нами [4] и другими авторами [2, 10].

Как показывают результаты экспериментов, структурная температура воды изменяется и при изменении давления. В зависимости от направления этих изменений, можно судить о структурировании или о деструктурировании

воды под давлением. В данной работе вычислены  $T_{csp}$  воды при изменении давления от 0,1 МПа (норм. атм. дав.) до 100 МПа. Значения вязкости воды при различных давлениях были взяты из литературы [3] и обработаны вышеуказанным методом.

Как видно из рис.1 под влиянием давления сначала структурная температура растет до 155 К при 5 МПа, т.е. вода еще более структурируется, что объясняется уплотнением упаковки молекул. А затем структура воды постепенно разрушается, вследствие разрыва водородных связей между молекулами, о чем свидетельствует неуклонное уменьшение структурной температуры воды до 133 К при 100 МПа.

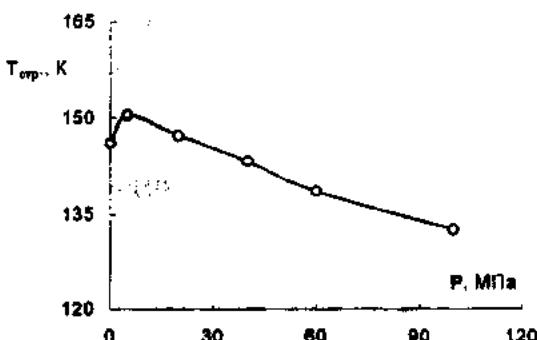


Рис.1. Зависимость  $T_{csp}$  воды от давления

В данной работе этим методом также определены структурные температуры водных растворов полисахаридов – агара и агарозы. Как известно, агар и агароза являются полимерами, имеющими практическое применение в биотехнологии, фармакологии и пищевой промышленности. В упрощенном представлении агар – это смесь двух полисахаридов – агарозы и агаропектина [5]. В действительности же, агар представляет собой сложную смесь полисахаридов, включающую в себя как нейтральные, так и заряженные участки [6-7].

Агар и агароза отличаются от других полисахаридов и, вообще, от других высокомолекулярных соединений прежде всего тем, что их водные растворы являются сильно гелеобразующими даже при очень низких концентрациях полимера. С другой стороны, эти полимеры характеризуются очень высокими способностями модифицировать воду, т.е. их водные растворы отличаются высокими значениями относительной гидрофобности [8]. Оба эти свойства связаны с изменением структуры воды под влиянием растворенного вещества. Поэтому возникает естественный интерес определить структурные температуры низкоконцентрированных водных растворов агара и агарозы, что и было предпринято в данной работе.

Из-за того, что критические концентрации гелеобразования для агара и агарозы соответственно равны 0,12 и 0,15 вес. %, эксперименты проводились лишь при более низких концентрациях.

Полученные результаты, представленные на рис.2, показывают, что сразу после введения в воду полимера, структурная температура воды (147 К) незначительно уменьшается или в пределах экспериментальной ошибки остается постоянной. В дальнейшем структурная температура увеличивается с ростом концентрации почти до комнатной температуры при концентрации полимера ~ 0,07-0,10%.

Обращает на себя внимание тот факт, что агар структурирует воду с большей скоростью, чем агароза, что хорошо согласуется с данными о значениях критических концентраций гелеобразования, а также прочностными свойствами гелей агара и агарозы [7].

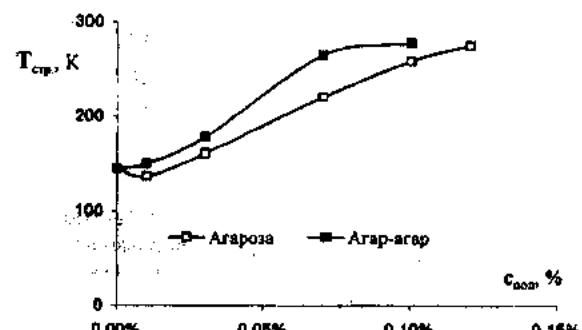


Рис.2. Концентрационные зависимости  $T_{csp}$  для водных растворов агара и агарозы

Первоначальное «постоянство» структурной температуры при введении полимера в воду можно объяснить тем, что при таких низких концентрациях макромолекулы еще не склеиваются друг с другом и не создают надмолекулярные комплексы, которые можно назвать «островками» структурированности.

Относительно поведения термодинамических параметров вязкого течения результаты показывают, что параметр  $B$  связан с термодинамическими параметрами вязкого течения ( $\Delta H$  и  $\Delta G$ ). Эту связь можно легко выяснить, если исходить из того, что предэкспоненциальные множители в уравнении (2) и в уравнении Френкеля–Эйринга (!) равны. Найденная таким образом связь между термодинамическими параметрами  $\Delta H$  и  $\Delta G$  и параметром  $B$  выражается формулами (3) и (4):

$$\Delta H = \left( \frac{T}{T - T_{csp}} \right)^2 RB \quad (3)$$

$$\Delta G = \left( \frac{T}{T - T_{csp}} \right) \quad (4)$$

С помощью формул (3-4) и термодинамического уравнения

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5)$$

определялись  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$ . Вычисленные таким образом, значения энергетических величин отображены в таблицах 1 и 2.

Как видно из таблицы 1, для всех растворов с увеличением температуры все энергетические параметры уменьшаются, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярных связей или о деструктуризации в результате влияния температуры. Этим общизвестным фактом можно воспользоваться при интерпретации результатов, полученных при изучении концентрационного влияния на термодинамические параметры.

# ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ И ГЕЛЕОБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ...

Таблица 1

Термодинамические параметры ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$ ) вязкого течения водных растворов агарозы при разных температурах

$c$ , вес.%	$T, K$	$\Delta H, \frac{кДж}{моль}$	$\Delta G, \frac{кДж}{моль}$	$\Delta S, \frac{Дж}{моль \cdot К}$
Чистая вода	293	17,4	8,7	29,4
	313	15,6	8,2	23,6
	333	14,0	7,8	18,7
	353	12,6	7,5	14,6
0,01	293	17,5	9,1	28,5
	313	15,6	8,6	22,3
	333	14,2	8,2	17,9
	353	13,1	7,9	14,7
0,07	293	24,5	6,1	63,0
	313	17,2	5,1	38,7
	333	13,1	4,4	26,2
	353	10,6	4,0	18,9
0,10	293	44,3	5,1	133,6
	313	20,0	3,4	52,9
	333	12,0	2,7	28,1
	353	8,4	2,2	17,4
0,12	293	83,5	5,1	267,6
	313	21,1	2,5	59,4
	333	10,2	1,8	25,4
	353	6,4	1,4	14,0

Таблица 2

Термодинамические параметры ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$ ) вязкого течения водных растворов агара при разных температурах

$c$ , вес.%	$T, K$	$\Delta H, \frac{кДж}{моль}$	$\Delta G, \frac{кДж}{моль}$	$\Delta S, \frac{Дж}{моль \cdot К}$
0,03	293	20,1	7,9	41,7
	313	16,6	7,2	30,3
	333	14,3	6,6	22,9
	353	12,6	6,2	18,0
0,07	293	56,0	5,3	173,3
	313	21,5	3,3	58,1
	333	12,0	2,4	28,8
	353	8,1	2,0	17,2
0,10	293	112,2	5,8	363,2
	313	23,7	2,7	67,4
	333	10,9	1,8	27,3
	353	6,6	1,4	14,7

Сравнение значений  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  для разных концентраций при одинаковых температурах дает нам возможность утверждать, что при низких и при высоких температурах концентрация влияет по-разному: если при низких температурах с увеличением концентрации прочностные свойства растворов увеличиваются (раствор структурируется), то с увеличением температуры этот рост постепенно исчезает и, наоборот, при высоких температурах, с введением полимера в воду раствор деструктурируется.

Противоречие между выводами, сделанными на основе определения структурной температуры и на основе анализа термодинамических параметров объясняется тем, что структурная температура не характеризует структуру при данной температуре, а связана со структурой раствора данного состава и является показателем влияния вещества на структуру раствора, тогда как, энергетические парамет-

ры связаны со структурой именно при данной температуре [10].

В данной работе также рассмотрено влияние карбамида (мочевины) на студнеобразующую способность агара и агарозы. Количественно это влияние оценено путем определения изменения структурной температуры трехкомпонентных растворов полимер-вода-мочевина.

Как известно, мочевина разрушает структуру воды, увеличивая долю воды в мономолекулярном состоянии, тем самым, способствует росту ее активности как растворителя [6]. Естественно, разрушение структуры воды под влиянием мочевины и изменение структурной температуры полимерно-водных растворов должны быть взаимосвязаны.

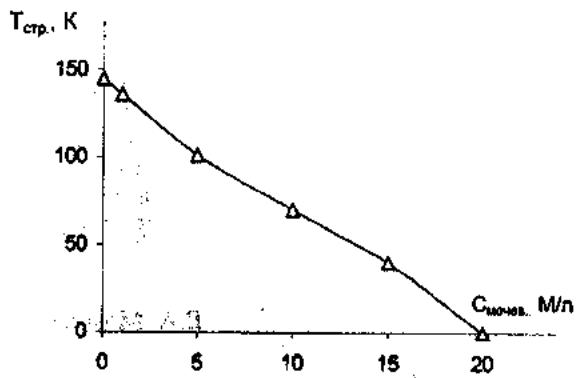


Рис.3. Влияние мочевины на структурную температуру чистой воды

На рис.3 показано влияние мочевины на структурную температуру чистой воды. Как и ожидалось, структурная температура неуклонно уменьшается до 0 К при концентрации мочевины 20 М/л, что свидетельствует о полном разрушении структуру воды мочевиной.

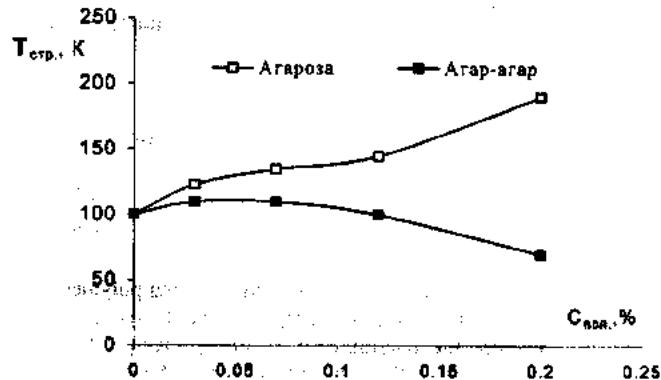


Рис.4. Влияние мочевины ( $C_{\text{мочев.}} = 5 \text{ M/l}$ ) на структурирующую способность агара и агарозы в воде

На рис.4 показано влияние мочевины ( $C_{\text{мочев.}} = 5 \text{ M/l}$ ) на структурирующую способность агара и агарозы в воде. Следует отметить, что под действием такой высокой концентрации мочевины, критическая концентрация гелеобразования увеличивается, и поэтому эксперименты проводились и при более высоких концентрациях полимеров по сравнению с тем, когда это было в случае без мочевины.

Как видно из графика, мочевина действуют на агар в большей степени чем на агарозу. На это указывает то, что во-первых: у водных растворов агарозы значения струк-

турной температуры более высокие; во-вторых: под действием мочевины с концентрацией 5 М/л, у агарозы все же сохраняется структурообразующая способность, т.е., с повышением концентрации полимера структурная температура растворов увеличивается, у агар-агара же этой

способности уже нет и мочевина полностью проявляет свое разрушительное свойство.

Авторы выражают благодарность проф. С.А. Абасову за полезные обсуждения.

- [1] Дж. Бернал, Р. Фаулер. Структура воды и ионных растворов. Усп. физ. наук, 1934, т. 14, с. 586-644
- [2] K. Überreiter. Change of water structure by solvents and polymers. -Colloid Polim.Sci, 1982, 260, N1, p.37-45.
- [3] Таблицы стандартных справочных данных. Вода. Динамическая вязкость в диапазоне давлений от 0 до 100 МПа и температур от 0 до 800 °C. ГССД 6 -78, М.; Издание официальное, 1979, 8 с.
- [4] Е.А. Масимов, А.А. Гасанов, М.Г. Новрузов, Б.Г. Пашаев. Определение структурной температуры некоторых органических растворителей и водных растворов этанола. Материалы Республиканской Научной Конференции "Биофизика клетки", Баку, 1996.
- [5] Б.Н. Степаненко. Химия и биохимия углеводов (полисахариды). М.; Высшая школа, 1978., 256 с.
- [6] Watase Mineo and Arakawa Kyushu. Rheological properties of hydrogels of agar-agaro Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v.41, №8, p.1830-1834.
- [7] С.А. Гаджиев, В.В. Прудько, Э.А. Масимов. Структурообразование в водных растворах агарозы. Изв. Вузов СССР «Физика», 1979, №10, с.108.
- [8] Masimov A.A., Prudko V.V., Gasanov A.A. Relative hydrophobicity of agarose aqueous solutions. 1<sup>st</sup> Azerbaijani-Turkey Polymer Symp., Baku, 1991, p. 228-229.
- [9] Масимов Э.А., Гасанов А.А., Исмаилова Р.Н. К определению структурной температуры воды. Вестник Бакинского Университета, 2000, № 2
- [10] Тагер А.А., Ботвинник Г.О. Высокомол. соед., 1974, А, т. 16, с. 1284.

**E.A. Mesimov, A.A. Hesenov, R.N. Ismailova**

### **AQAR VƏ AQAROZANIN SULU MƏHLULLARININ STRUKTUR TEMPERATURU VƏ GELƏMƏLƏĞƏTİRMƏ QABİLİYYƏTİ ARASINDA QARŞILIQLI ƏLAQƏ**

Me'lumdur ki, aqar və aqarozanın, hətta kiçik konsentrasiyalarda belə geləməle getirən polimerlərdir. Çox güman ki, polimerlərin geləməle getirme qabiliyyəti ilə onların sulu məhlullarının strukturu arasında əlaqə mövcuddur. Axırıncı isə öz növbəsində məhlulun struktur temperaturu ilə xarakterizə olunur. Ona görə də aqar və aqarozanın kiçik konsentrasiyah sulu məhlullarının struktur temperaturunun tə'yin edilməsi müəyyən maraq kəsb edir.

Ahəmmiyyətli neticələr göstərir ki, suya aqar və ya aqarozanın daxil edilməsile mehlulun struktur temperaturu 147 K-dən (temiz su üçün olan qiymət) ~270 K-ə qədər artır, struktur yaranma prosesi geləməle getirmənin kritik konsentrasiyasından xeyli əvvəl başlayır. Bu nticə hem də, özlü axının termodinamik parametrlərinin ( $\Delta H$  və  $\Delta G$ ) deyişməsi ilə təsdiq olunur.

Təqdim olunmuş işdə suda aqar və aqarozanın strukturlaşma qabiliyyətinə 5M/l konsentrasiyalı karbamidin tə'siri öyrənilmişdir. Ahəmmiyyətli neticələr hidrogen əlaqələri hesabına yaranmış strukturun və məhlulun struktur temperaturu arasında fərəz olunmuş qarşılıqlı əlaqəni təsdiq edir.

**E.A.Masimov, A.A.Gasanov, R.N.Ismailova**

### **RELATION BETWEEN STRUCTURE TEMPERATURE AND GELFORMATION ABILITY OF WATER SOLUTIONS OF AGAR AND AGAROSE**

As it is known, agar and agarose are gellforming polymers even at very low concentrations. Gellforming ability of polymers and degree of structuredness of their water solutions, must be interconnected. The last of these parameters is characterized by the structure temperature of solutions. Therefore, the determination of structure temperature of low concentrated water solutions of agar and agarose is the certain interest.

Obtained results show that with the addition of agar or agarose into water, the structure temperature of solutions rise from 147 K (value for clean water) to ~270 K i.e., process of structurization begins before critical concentrations of gellformation. This conclusion is confirmed by changing of thermodynamic parameters ( $\Delta H$  and  $\Delta G$ ) of viscous current.

Influence of urea with the concentration 5M/l in the system on structurization ability of agar and agarose in water has also been studied in this work. Obtained results confirm a supposed interconnection between the structure temperature of the solution and the structure, which is created due to hydrogen bonds.

## RECOMBINATION OF HOLES IN DISLOCATION CENTRES IN AN ELECTRIC FIELD

Z.A. VELIEV, N.A. KARDASHBEKOVA

*Nakhchivan State University,*

*The Azerbaijan Republic, Nakhchivan, University campus*

Recombination of holes in an electric field in the semiconductors with edge charged dislocations is studied in the paper. It is shown that the effective cross section of the capture decreases with growth of the strength of the electric field.

The cross section of capture of holes by charged edge dislocations in the presence of external strong electric field is considered with allowance for interaction of carriers with acoustical phonons [3].

However, in the presence of strong electric fields interaction of holes with optical phonons begins to take the most important role in the recombination process. The presented work is devoted to the process of recombination of holes interacting with both acoustical and optical phonons in the presence of strong external electric fields.

The question is investigated with the method developed in [1-3]. The temperature of the lattice is considered considerably low ( $kT \ll \hbar\omega_0$ ,  $T$  is the thermodynamical temperature of the crystal,  $\hbar\omega_0$  is the energy of the optical phonon). Therefore, only the processes with radiation of an optical phonon can be taken into account. We shall suppose that the potential fields do not cross, i.e. each center acts as an isolated center. As in pure semiconductors the function of distribution of charge carriers is formed in the result of their collision with the oscillations of a lattice. The energy gained with minority carriers per length of free running in a weak electric field is small, i.e.  $e\xi l \gg \hbar\omega_0$ , formation of the function of distribution is realized with collision of holes with acoustical phonons.

The method of calculation of distribution function in such fields has been described in [4]. If the intensity of the electric field increases, then the energy  $e\xi l$  becomes comparable with  $\hbar\omega_0$ . Non-elastic collisions of charge carriers

accelerated by the field with the lattice when optical phonons are emitted begin to take a great role in the formation the distribution function. As the result of these collisions of the distribution function becomes asymmetrical and it is pulled along the field and the growth of the average energy carriers decelerates with growth of the field intensity. In very strong electric fields ( $e\xi l \gg \hbar\omega_0$ ), collisions of minority carriers with the oscillations of the lattice get an elastic character again [4].

The cross section of the capture in radiation of an optical phonon by a hot carrier is calculated from the general formula

$$\sigma = \frac{\int W(E, E') f(E) \rho(E) \rho'(E') dE dE'}{N_D < v > \int f(E) \rho(E) dE} \quad (1)$$

Here  $W(E, E')$  is the probability of transition of a free carrier with the energy  $E$  to the bound state to the dislocation center with the energy of bound  $E'$  per unit of time in the result of radiation of an optical phonon  $\hbar\omega_0$  ( $E' = E - \hbar\omega_0$ ),  $f(E)$  is the distribution function of hot holes in the valence band. The functions  $\rho(E)$  and  $\rho'(E')$  describe the full density of the state in the band and in the dislocation center, respectively.

The magnitude is determined with the formula

$$\rho(E) = \int \rho(\varepsilon) \delta\left(E' - \varepsilon + U_0 \ln \frac{r}{R}\right) d\varepsilon d^3\vec{r} = \left(\frac{\pi U_0}{2kT}\right)^{1/2} R^2 L \rho(T) e^{-\frac{|E|}{U_0}} \quad (2)$$

Here  $\rho(E)$  is the density of the state in the valence band,  $\rho(T) = \rho(E)$  at  $E = kT$ ;  $L$  is the length of the dislocation,  $R$  is the Read radius of the edge dislocation,  $U_0 = e^2 f / 4\pi \epsilon \epsilon_0 a$ ,  $f$  is the coefficient of filling of dislocations of electrons,  $e$  is an elementary charge,  $a$  is the distance between atoms along the dislocation line,  $\varepsilon$  is the dielectric constant of the crystal,  $\epsilon_0$  is the electric constant.

We carry the calculations in the limiting cases of week and strong electric fields. In weak electric fields when  $kT_h \ll \hbar\omega_0$ , transitions occur in the bound state with the energy  $E' \sim \hbar\omega_0$ .

In this case

$$\rho'(E') \approx \rho'(\hbar\omega_0)$$

$$\sigma_{op.} = \frac{5\pi\sqrt{\pi}A}{2} \cdot \frac{m^2 r_D^2 E_{on}^2 \epsilon^2}{\rho_0 \hbar^2 e^2} \cdot \frac{\hbar\omega_0}{mS^2} (kT)^2 \cdot \rho'(\hbar\omega_0) \cdot \frac{\alpha^2 \exp(-1/\alpha)}{\mu^{3/2} U\left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2} + \mu, \mu\right)} \quad (3)$$

Here  $\alpha = e^2 f / 4\pi \epsilon \epsilon_0 a k T$ ,  $\mu = (\xi / \xi_{char})^2$ ,  $\xi$  is the intensity of the electric field

$$\xi_{char} = (6m k T)^{1/2} \cdot (m E_c)^2 k T / \pi e \rho_0 S^2 \hbar^4,$$

$A$  is the numeral multiplier of unit order,  $U(x, y, z)$  is the Cummer degeneracy hypergeometric function.

In strong electric fields when  $kT_h \geq \hbar \omega_0$  the main contribution to  $\sigma_{op}$  is given by captures of carriers the higher excited levels of the dislocation centre with the bound energy  $E' = \Delta$  ( $\Delta$  determines the position of the discrete levels in the dislocation well, i.e. in the dislocation well the discrete energy levels correspond to the negative values of the total energy  $|E| \leq \Delta$ ). The magnitude of  $\Delta$  is determined from the condition  $|\text{grad } E| = 0$  at  $z = R_0(\xi)$ , where

$$A = 2akT \cdot \begin{cases} 1 + \ln(e\xi R_0 / 2akT), & \text{at } a/f \leq r \leq R_0 \\ \sqrt{\frac{\pi}{2}} \ln\left(\frac{3akT}{er_b \xi} \sqrt{\frac{\pi}{2}}\right) + \frac{er_b \xi}{2akT} \ln\left(\frac{3akT}{e\xi r_b} \sqrt{\frac{\pi}{2}}\right), & \text{at } r \geq R_0 \end{cases} \quad (4)$$

$$R_0 = \begin{cases} 2akT/e\xi, & \text{at, } a/f \leq r \leq R_0, \\ r_0 \ln(3akT/er_b \xi), & \text{at } r \geq R_0. \end{cases} \quad (5)$$

After the not complicated calculations we have the following expression for  $\sigma_{op}$ .

$$\sigma_{op}(\xi) = \frac{5\sqrt{2D}}{\pi} \cdot \frac{kT}{mS_0^2} \cdot \left(\frac{\hbar\omega_0}{A}\right)^{3/2} \cdot \frac{E_{op}^2 m^3 r_b^2}{\hbar^4 r_b} \alpha^2 \exp(-1/\alpha) \quad (6)$$

Here  $D$  is the numerical multiplier of unit order. The limits of strong and weak electric fields are determined with the expression  $\mu \approx 1$ , so that for the crystal n-Ge when  $m \sim 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $\epsilon = 16$ ,  $n_d \sim 10^{19} \mu^3$ ,  $10^{-2} \leq f \leq 1$ ,  $S \sim 10^3 \text{ m/S}$ , the magnitude  $\xi_{char} \sim 10^5 \text{ V/m}$ . It means that in the fields  $\xi_{char} < 10^5 \text{ V/m}$  the formula (3) takes place, but in the fields  $\xi_{char} > 10^5 \text{ V/m}$  the formula (6) does.

The temperature dependences of the cross section of the capture are described with formulae

$$\sigma_{op}(\xi) / \sigma_{op}(0) \sim (kT)^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta}{2kT} + \frac{1}{\alpha}\right)$$

$$\sigma_{op}(\xi) / \sigma_{op}(0) \sim \Delta^{-3/2} \exp\left(-\frac{\Delta}{2kT}\right)$$

As is seen from these formulae the cross section of the capture intensely decreases with growth of the electric field strength.

- [1] Z.A. Veliev FTP. 1983, v.17, N7, p.1351-1353.
- [2] Z.A. Veliev FTP. 1999, v.33, N11, p.1300-1302.
- [3] Z.A. Veliev FTP. 1983, v.17, N12, p.1436-1437.

- [4] V.N. Abakumov, V.I. Perel, I.N. Yassiewich. FTP, 1978, v.12, N1, p.3-32.

Z.Ә. Veliyev, N.A. Qardaşbəyova

## ELEKTRİK SAHƏLƏRİNDƏ DISLOKASIYA MƏRKƏZLƏRİNDE DEŞİKLƏRİN REKOMBİNASİYASI

İşdə kənar yüklü dislokasiyalı yarımkəcərıcıerde xarici elektrik sahelerində deşiklərin rekombinasiyası öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, elektrik sahəsinin intensivliyinin artması ilə zəbt oluşmasının effektiv kəsiyi azaltır.

З.А. Велиев, Н.А. Гардашбекова

## РЕКОМБИНАЦИЯ ДЫРОК НА ДИСЛОКАЦИОННЫХ ЦЕНТРАХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В данной работе изучена рекомбинация дырок в дислокационных центрах во внешних электрических полях. Показано, что с ростом напряженности электрического поля эффективное сечение захвата дырок уменьшается.

Дата поступления: 20.11.2000

Редактор: Ф.М. Гашимзаде

# CERTAIN PECULIARITIES OF THICKNESS AND TEMPERATURE DEPENDENCES OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ AMORPHOUS FILMS

M.M. PANAKHOV

*Physics Department, Baku State University,  
Academian Z. Khalilov street 23, Baku 370148*

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  amorphous films have been obtained by dc magnetron sputtering. The electro-physical properties of the films have been investigated in a wide temperature range. In the range of low temperatures ( $100 - T_c$ ) K the charge transfer in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  amorphous films takes place due to the variable range of hopping. In the range of high temperatures the activation energy gradually varies with a successive change of three different mechanisms of the charge transfer: the hopping electrical conductivity with a constant length of hopping; the activation of holes to the edge of the valence band followed by their motion through hoppings to the mobility edge. The thickness dependence of conductivity is explained by hopping mechanism of the charge carrier transfer and by structural transformations of the amorphous films (polymorphism).

**Keywords:**  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  amorphous films, temperature dependence, electrical conductivity.

## 1. Introduction

The increasing interest in studying the complex disordered systems is primarily due to certain peculiarities of their physical properties not found in crystalline states. The ternary compound  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BTO) belongs to the compounds with perovskite structure formed by perovskite-like layers obtained on section of cubic perovskite lattice parallel to (001) plane alternating with bismuth-oxygen layers [1]. Besides, significant differences in atomic masses and ionic radii of constructive ions in BTO are responsible for the tendency to structural disorder.

BTO has useful properties for electro-optic, piezoelectric and memory applications [2,3]. For the memory applications, electrical properties on the BTO thin films should be investigated thoroughly [4-7]. In the thin film structure, high electric fields cause non-linear electrical behaviors. The practical application of films with a complex chemical composition is in many respects restricted by poor reproducibility of their electro-physical properties. There appears to be no definitive report of the measurement and interpretation of the dielectric response function in bulk nanocrystalline ferroelectric BTO; the difficulty relates to the fabrication process by which a stable and reproducible material can be obtained. The Raman spectrum in the nanocrystalline BTO is different from that in the nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ , etc. [8], which suggests some important values of this material. Thus it is necessary to find a proper technique to synthesize the BTO nanoparticles.

Unlike one-component thin-film substances, a large-scale potential relief leading to the strong dependence of electro-physical properties on the film thickness is realized in the disordered complex compounds [9]. Earlier investigation of the crystal structure showed that  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  is characterized by bismuth oxide  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  layers positioned between the perovskite-like  $(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  layers [10]. Cubic  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is known as a fast-ion oxygen conductor, [12] the high conductivity might happen in the internal  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  layer, which has been proven in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics, [11] whereas the ion conductivity between the  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  layers is very weak due to low

conductivity in the perovskite-like  $(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  layers. Therefore, the first dielectric peak in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  in fact originates from the induced polarization of the ions in the  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  layers across the potential barrier of the perovskite-like  $(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  layers. The ionic polarization has a strong dependence on the external electric field frequency and shows a dispersion in the dielectric response.

The crystal lattice of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  with the perovskite layered structure shows an increased distortion with decreasing grain size [12,13], the lattice distortion affects the ionic conductivity in the  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  layers, and increases the potential barrier of the perovskite-like layers. As a result of this, the first peak in the curve of temperature dependence of  $\epsilon$  (dielectric constant) shifts to a higher temperature with decreasing grain size [13].

Leakage current behaviors in some ferroelectric thin films have been investigated, and various conduction models, including oxygen vacancy diffusion, grain boundary potential barrier height, tunneling space-charge-limited (SCL) emission, Poole-Frenkel (PF) emission, and Schottky emission, have been proposed [14,15]. Moreover, different physical origin, such as electrode kinds, charge injection, film composition, and microstructures were suggested [16,17]. Therefore, studies of thickness and temperature dependence of electrical conductivity in amorphous  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  film are important for most electrical application.

## 2. Experimental

The  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films obtained by dc magnetron sputtering were used for investigation [18]. Before sputtering the pressure in the chamber was about  $1.2 \times 10^{-6}$  Torr. Then the sputtering was carried out in argon-oxygen atmosphere of  $1.2 \times 10^{-2}$  and partial pressure of Ar 95% and O<sub>2</sub> 5 %. The structure of the deposited films was investigated using electron diffractometer EP-100 and electron microscope EM-14. The chemical composition of the films was determined by local X-ray spectral method on scanning electron microscope REM-101 M by comparison of spectral line intensity relation for films and standard sample. The glass ceramics plates cooled to 250 K with the chromium-copper-silver contacts were used as substrates. Three layers of contacts provide their strong electrical conductivity, heat conduction and adhesion. The

investigation of the current flow through the contact areas and amorphous films revealed a linear character of the dynamic current-voltage characteristics for the currents of 25 mA confirming the ohmicity of the contacts. The reproducibility of the shape and mutual positions of contacts and amorphous films were achieved using bimetallic masks obtained by photolithographic techniques. The electrical conductivity was measured by the two-probe method. In a previously published series of articles, difference can arise from the use of different electrode materials. A relative error of the electrical conductivity measurements without taking into account a systematic error due to the definition film thickness was  $\pm 1.5\%$ .

The relationship between current and voltage for a space charge limited system is well known (as the Langmuir-Child Law). In vacuum the space charge current  $J$  is given by

$$J = (-4/9) \epsilon_0 (2e/m)^{1/2} Ad^{-2} V^{3/2} \quad (1)$$

Where  $\epsilon_0$  is the permittivity of free space;  $A$  - the area of the capacitor cell;  $d$  - its thickness; and  $V$  - the applied voltage. However, in a solid Eq.(1) is significantly modified. As discussed in detail in, for example, Tredgold's monograph [17-19]

$$J = a(V/d) + b(V/d)^2 \quad (2)$$

in solids that have a low trap density and a high dielectric constant.

In Eq. (2) the coefficient  $a$  is a constant independent of the electrode materials, but the coefficient  $b$  depends strongly on the nature of the cathode material. At very high current densities the dependence upon films thickness becomes  $d^{-3}$ , rather than the  $bV^2d^{-2}$  dependence shown in Eq.(2); but for the low leakage current values appropriate to our films, the inverse square dependence on thickness given in Eq.(2) is correct.

The presence of such a work function mismatch at the electrode interface can in principle result in several different kind of electron emission and leakage current: Schottky emission, Frenkel-Poole emission, and tunneling (field) emission can be identified by their voltage and temperature dependencies, which are, respectively,  $T^2 \exp(hV^{1/2T-1/2} - eF/kT)$ ,  $V \exp(2hV^{1/2T-1/2} - eF/kT)$ ,  $V^2 \exp(-m/V)$ . In general it is not easy to distinguish among these three mechanisms and that of space-charge limited currents Eq.(2); one must measure current  $I$  versus temperature  $T$  and thickness  $d$ , in addition to voltage to separate out each contribution. At high fields ( $10^6$  V/cm) and high temperatures (above ambient) the dominant process is expected to be Frenkel-Poole emission. At slightly lower fields and temperatures (300 K and  $10^4$ - $10^5$  V/cm), Schottky emission should dominate [20,21]. The Schottky emission and space-charge limited current are not independent of each other, as Sze emphasizes explicitly, "For large space charge effect, the tunneling characteristic is found to be very similar to the Schottky-type emission". The space-charge limited current results from carriers injected into the

insulator where no compensating charge is present. (A Schottky barrier may or may not exist at the interface.) At high voltages this is almost indistinguishable from Schottky emission, for which a plot of  $\ln(I/T^2)$  versus  $1/T$  yields a straight line with slope given by the effective dielectric constant of the ferroelectric film.

### 3. Results and discussions

The behavior of the temperature dependence of electrical conductivity of the BTO amorphous film is shown in Fig.1. The activation energy continuously decreases temperature. It is typical of the variable range of hopping mechanism of the charge transfer.

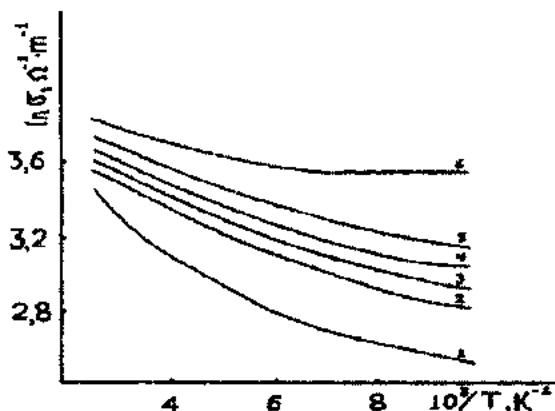


Fig.1. The temperature dependence of electrical conductivity of BTO amorphous films for different thickness  $d$ : 1- 0.006  $\mu m$ ; 2- 0.13  $\mu m$ ; 3- 0.4  $\mu m$ ; 4- 0.9  $\mu m$ ; 5- 1.6  $\mu m$ ; 6- 2.4  $\mu m$ .

Initial dielectric investigations in single crystal of  $Bi_4Ti_3O_{12}$  revealed that there are two dielectric maxima at about 300°C and 500°C in the direction of the  $c$  axis, besides a dielectric jump at the Curie temperature (676°C) [22]. Later, Ehara could not repeat the peak at 300°C and attributed the difference to the surface charge due to nonohmic contact of electrodes [23]. The peak at 500°C shows a strong dielectric dispersion and disappears as the frequency increase to 5 MHz, the origin considered by Fousová is related to the intrinsic charge polarization [22]. The temperature dependence of the dielectric constant indicates that there are three peaks in most samples with different grain sizes. The peak at 30°C, as reported by Fousová and Cross in single crystal  $Bi_4Ti_3O_{12}$  [22], disappears from the curves due to the difference in the nature of the electrical contact [23].

As is known, in materials with the Fermi level in the range of the localized states, a low-temperature dc conductivity is established by the carrier hopping through the states in the energy and above the Fermi level and decreases with decreasing temperature [24]. Such a conductivity is characterized by so-called "moving" activation energy and is determined by the distribution of the states (in coordinate-energy space).

Three additional nonlinear conduction theories that may be observed in thin-films materials can be described with

$$J=J_0 \exp(\beta E^{1/2}/kT) \quad (3)$$

Included among these conduction theories are Schottky-barrier-controlled conduction, Poole-Frenkel hopping conduction, and Poole-Frenkel hopping conduction with shallow traps. In Eq.(3), and  $J_0$  is a constant and  $\beta$  is a constant that changes value with changes in the conduction mechanism [16,25]. The constant  $\beta=\beta_s$  is given by

$$B_s = (e^3 / 4 \pi \epsilon_0 K \infty)^{1/2} \quad (4)$$

For Schottky-barrier-controlled conduction;  $\infty$  is the high frequency dielectric constant.

Poole-Frenkel hopping conduction and Poole-Frenkel hopping conduction with shallow traps are represented by using  $\beta=\beta_{PF}=2\beta$  and  $\beta=\beta_{PFS}=4\beta_s$  for Poole-Frenkel conduction and Poole-Frenkel conduction with shallow traps, respectively. Since all three of these conduction methods are described by Eq.(3), the dominant conduction mechanism is differentiated by determining the slope of the  $\ln(J) - V^{1/2}$  curve. The refractive index of the material may be calculated from the slope by using the relation  $n=K^{1/2}\infty$ ; comparison of the calculated refractive index to a measured value of the refractive index reveals which conduction mechanism is operative.

The conclusions of laws for hopping conductivity [26] are strongly simplified in the assumption of the energy independence of localization radius. In this approximation, the conductivity is described in terms of the distribution of the density of the localized states, by possible correlation effects such as the large-scale fluctuations decreasing in some cases the effective dimensionality of the coordinate space, by the interaction of carriers decreasing the density of states near the Fermi level, or by the nearest narrow (defect) bands responsible for decrease of the density of states, on average, through the narrowing energy band of hoppings. Taking into account these effects for the conductivity  $\sigma$  when  $\sigma(E)=g_0|E|^n$  ( $E$  is the energy from the Fermi level) in the case of the arbitrary dimension  $\delta$ , we have

$$\sigma=\sigma_0 \exp(-T_0/T)^x \quad (5)$$

$$x=n+1/(n+\delta+1)$$

Where  $\sigma_0$  is the constant,  $T_0$  is the value depending on the density of electron states near the Fermi level,  $\delta$  is the dimensionality of space,  $n$  is the index of power dependence of the electron density of states near the Fermi level on the change carrier energy [26]. In the lack of correlation, i.e. at the chaotic distribution of states  $n=0$ ,  $\delta=3$ ,  $x=0.25$  and the expression (5) transforms to the well-known Mott law [24]. Due to correlations, the temperature dependence becomes stronger leading to the large values of  $x$ . The Exp.(5) is usually confirmed experimentally by a satisfactory "linearization" of a low-temperature region the curve of  $\log \sigma$  as a function of  $T^{-x}$ .

For analysis the Zabrodski method was used [27]. According to this method, the expression (5) is given in the form of the equation system:

$$\begin{aligned} \log \omega &= A - x \log(T), \\ \omega &= 1/T [\partial \log \sigma] / \partial (1/T) \end{aligned}$$

Where  $A$  is constant [28]. Then, by the graphical method, the  $x$  value is determined using the depending on the density of electron states near the  $\log(\omega) = f(\log(T))$  dependence. Figure 2 shows the graphs of  $\log(\omega) = f(\log(T))$  corresponding to the temperature dependence of electrical conductivity of BTO amorphous films given in Fig.1.

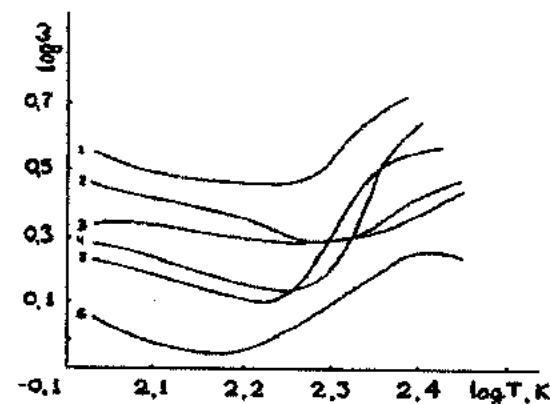


Fig.2. The  $\log \omega = f(\log T)$  dependence of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{13}$  amorphous films with different thickness  $d$ : 1-0.006  $\mu\text{m}$ ; 2-0.13  $\mu\text{m}$ ; 3-0.4  $\mu\text{m}$ ; 4-0.9  $\mu\text{m}$ ; 5-1.6  $\mu\text{m}$ ; 6-2.4  $\mu\text{m}$ .

The linear part of the diagram (Fig.1.) indicates the hopping mechanism of electrical conductivity determining the temperature dependence of the activation energy. The linear regions pronounced form films of large thickness are also observed in the above diagrams at  $x=(0.26-0.28) \pm 0.02$ . With decreasing film thickness the relation (5) does no longer describe the temperature dependence of the activation energy of the electrical conductivity. In the temperature dependence of the electrical conductivity in the range from  $T_d$  ( $T_d$  is the temperature of the deviation of the  $\log(\sigma) \sim T^{-x}$  dependence) to 300 K continuous decrease of activation energy with decreasing temperature takes place. Due to a total reproducibility of the temperature reverse behavior of electrical conductivity, one can assert that there is a lack of irreversible processes of film crystallization in the above temperature region. Therefore to explain, a continuous change of activation energy at  $T > T_d$  an additional analysis of possible mechanisms of the current transfer typical of the disordered systems is needed.

The probability of hopping from one localized states to another one is determined according to [29] by the relationship

$$P=V \exp(-2aL-\Delta/KT) \quad (6)$$

where  $V$  is the value depending on the phonon spectrum,  $a$  determines radius of a localized state,  $L$  is the hopping length,  $\Delta$  is the difference in energies of the two states between which the hopping takes place.

At temperature of  $T > T_d$  in the exponent of (2) the summand  $\Delta/KT$  determining the temperature dependence of the activation energy dominates. At  $T > T_d$  the summand  $\Delta/KT$  becomes negligible and the probability of hopping is independent of temperature. In this case, at temperature close to  $T_d$  the hopping length will be constant and the hopping electrical conductivity is determined by the following expression

$$\sigma = \sigma_1 \exp(-\Delta W_1 / KT) \quad (7)$$

where  $\sigma$  is a constant,  $\Delta W_1$  is the activation energy of hopping [28].

Hence,  $T > T_d$  just near  $T_d$  the linear regions with  $x=1$  should be observed. However as seen in Fig.2, such regions near the  $T_d$  are lacking for the thin films that can be due to energy position of the active centers [28]. At  $T_d$  the sign of thermal shift in films is positive [30] and the conductivity can be realized due to the change of state of holes at the edge of the valence band  $E_{va}$ , followed by hopping to the mobility edge [28]. Then,

$$\sigma = \sigma_2 \exp(E_F - E_V - \Delta W_1) / KT \quad (8)$$

Where  $\sigma_2$  is a constant,  $\Delta W_1$  is the activation energy of hoppings through the localized states as the holes move from  $E_V$  to  $E_c$ . In the range of high temperature ( $T \sim 300$  K) a charge transfer is determined by the holes excited to the mobility edge  $E_c$  separating the localized states from the nonlocalized ones. In this case

$$\sigma = \sigma_{min} \exp(E_F - E_c) / KT \quad (9)$$

where  $\sigma_{min}$  is a minimum metallic conductivity [28]. Hence,  $T > T_d$  three electrical conductivity mechanism determined by the expressions (7)-(9) are possible, and the smearing of temperature limits of the transition from one charge transfer mechanism to another one leads to a principal change of activation energy.

As the investigation show, electrical conductivity of BTO amorphous films was found not to be saturated up to the thickness of  $2.6 \mu m$  that is the major peculiarity of such films. A similar result can be explained by the effect of two factors. First, as the film thickness increases, a structural transition from one amorphous state to another (polymorphism) is possible [31]. Secondly, the dependence of electrical conductivity on thickness can be due to a hopping mechanism of the charge transfer when the following relationship is fulfilled:

$$\ln \sigma(\infty) / \sigma(d) \approx (L/d)^{1/v} \quad (10)$$

where  $\sigma(\infty)$  is the electrical conductivity of infinitely thick films,  $\sigma(d)$  is the electrical conductivity of films with the thickness  $d$ ,  $L$  is the hopping length  $v$  is three dimensional index of correlation radius [31].

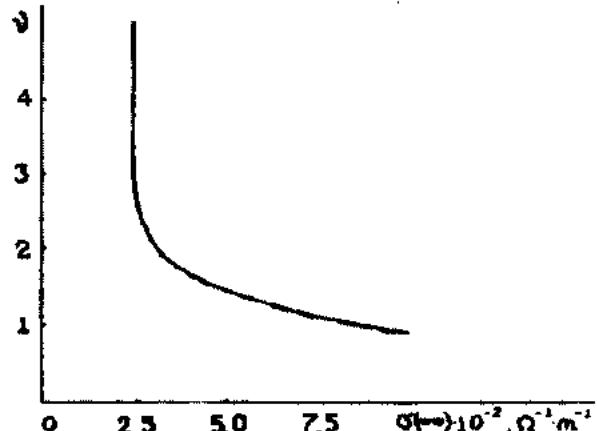


Fig. 3. The dependence of the correlation radius index  $v$  on  $\sigma(\infty)$  of BTO amorphous films

If the polymorphism in films of different thickness can be reduced to minimum by specific technological methods, then the hopping mechanism of the charge transfer is a necessary and a sufficient condition for the presence of the thickness dependence of electrical conductivity obtained from the relationship (10). As the  $v$  in (10) is independent of the film composition and numerically is equal to  $\sim 0.9$  [31] one can determine a three dimensional index of correlation radius by studying the dependence  $\log \log [\sigma(\infty) / \sigma(d)] \approx f(\log d)$ . The dependence  $v \approx f[\sigma(\infty)]$  is shown in fig. 3. As seen in fig. 3,  $v=0.9$  at  $\sigma(\infty)=10^3 \Omega^{-1} m^{-1}$ . A similar numerical value of  $\sigma(\infty)$  is typical of thickness of  $\sim 0.6 \mu m$ .

Hence, the saturation of hopping conductivity with increase of the thickness should be observed at  $d \sim 0.6 \mu m$ , and the deviation from the dependence (10) can be explained by the short-range order structural variations of films with the change in their thickness.

#### 4. Conclusion

Thus, in the range of low-temperatures ( $100-T_d$ ) K the charge transfer in BTO amorphous films takes place due to the variable range of hopping. In the range of high temperatures the activation energy gradually varies with successive change of three different mechanisms of the charge transfer: the hopping electrical conductivity with a constant length of hopping; the activation of holes to the edge of the valence band followed by their motion through hoppings to the mobility edge. The dependence of thickness is explained not only by the hopping mechanism of the charge transfer but also by particular short-range order structural variations.

- [1] I.G. Ismailzade. Akademicheski Khimicheski Zhurnal, N 5,91 (1961).
- [2] S.A.Keneman, A.Miller and G.W.Taylor. Ferroelectrics 3, 131 (1972).
- [3] S.Y.Wu, W.J.Takei, M.H.Francable and S.E.Cummins. Ferroelectrics 3, 217 (1972).
- [4] K.Sugibuchi, Y.Kurogi and N.Endo. J.Appl.Phys. 46, 2877 (1975).
- [5] N.Maffei and S.B.Krupandhi. J.Appl.Phys.Lett. 72, 3617 (1992).
- [6] P.C.Joshi and S.B.Krupandhi. J.Appl.Phys.Lett. 62, 1928 (1993).
- [7] H.C.Cho, W.Jo, and T.W. Noh. Appl.Phys. Lett, 65,1525,(1997)
- [8] J.Meng and H.Yabin. Solid State Commun.97,887 (1996)
- [9] M.G. Hapese, V.B. Tare, and A.B.Biswas. Indian J.Pure Appl. Phys.5,401 (1967)
- [10] B.Aurivillius. Ark. Kemi 1,499 (1949)
- [11] I.K. Yoo, S.B.Desu and J.Xing. In Mater. Res.Soc.Symp.Proc.310, 165 (1993)
- [12] P.C. Joshi and S.B. Desu. J.Appl. Phys.80, 2349 (1996)
- [13] A.Q.Jiang, G.H. Li, L.D. Zhang. J.Appl.Phys.83,N 9, 4878 (1998)
- [14] I.K.Yoo, S.B. Desu, and J.King. In Mater.Res.Soc.Symp.Proc.310, 165 (1993)
- [15] K.C.Kao and W.Hwang. Electrical Transport in Solids (Pergamon, Oxford, 1981)
- [16] G.R. Fox and S.B.Krupanidhi. J.Appl.Phys., 74, N 3, 1949 (1993)
- [17] J.F. Scott, C.A.Araujo, B.M.Melnick, L.D.McMillan, and R.Zuleeg. J.Appl.Phys., 70,382, (1991)
- [18] A.A.Agasiev, V.I.Orbukh and M.Z.Mamedov. J.Phis.III, 4, 2521, (1994)
- [19] R.H.Tredgold. Space Charge Conduction in Solids (Elsevier, Amsterdam,1966), especially pp. 75-79
- [20] J.Bardeen. Phys.Rev.71, 717 (1947); S.M.Sze, Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York, 1981) pp.262 and 404; R.Ghez, A.Primer of Diffusion Problems (Wiley, New York, 1988), pp. 90-95. See also C.Hamman, H.Burgardt and T.Frauenheim, Electrical Conduction Mechanisms in Solids (VEB, Berlin, 1988); D.Y.Wang and K.Umeya, J.Am.Ceram. Soc. 73, 1574 (1990)
- [21] A.Fouscova and L.E.Cross. J.Appl.Phys. 41, 2834 (1970)
- [22] S.Ehara, K.Maramatsu, M.Shimaza, J.Tanaka, M.Tsukioka, Y.Mori, T.Hatori, H.Tamura. Jpn. J.Appl.Phys. part 1. 120, 877 (1981) 41, 2834 (1970)
- [23] N.F.Mott. Phil. Mag. 19, 835, (1969).
- [24] G.Simmons.In Handbook of Thin Film Technology, edited by L.I. Maissel and R.Glang (McGraw-Hill, New York, 1970), p.14
- [25] E.M.Hamilton. Phil. Mag. 26, 1043 (1972)
- [26] A.G.Zabrodski. Fiz.Tekhn. Poluprov. 11, N 3 (1977) 595.
- [27] N.F.Mott and E.A. Davis. Electronic processes in non-crystalline materials. Clarenoon Press. Oxford. 1971, 571 p.
- [28] B.I. Shklovskii, I.S.Shlimak. Fiz. Tekhn. Poluprov. 6, N 1, 129, (1972)
- [29] V.M.Gurevich. Electrical conductivity of ferroelectrics (Moscow, 1969) p. 383
- [30] L.S.Palatnik, Yu.A.Bykovski. Doklady Akad. Nauk SSSR 254, N 3, 682, (1980).

M. M. Panahov

## AMORF $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ TƏBƏQƏLƏRİNİN ELEKTRİK KEÇİRİCİLİKLƏRİNİN TEMPERATUR VƏ QALINLIQDAN ASILILIĞININ BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  amorf nazik təbəqəsi sabit cərəyanında məqnetron tovlaması ilə alınmışdır. Onların elektrofiziki xasseleri geniş temperatur oblastında tədqiq olunmuşdur. Aşağı temperatur oblastında ( $100-T_d$ ) K amorf  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  təbəqələrinde yüksəlməsi sıçrayış mexanizmi ilə baş verir. Yüksek temperatur oblastında aktivləşmə enerjisinin dəyişməsi, yüksəlmənin üç mexanizminin göstərilən dəyişməsi ilə baş verir: sabit uzunluqlu sıçrayış elektrik keçiriciliyi, deşiklərin valent zonasının kənarına doğru aktivləşməsi və onların sıçrayışla keçirici zonanın kənarına keçidi.

Keçiriciliyin qalılıqdandan astılılığı yüksəlmənin sıçrayış mexanizmi ilə və amorf təbəqələrin struktur dəyişməleri ilə izah olunur.

M. M. Panahov

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ

Аморфные пленки  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  были получены магнетронным распылением на постоянном токе. Электрофизические свойства были исследованы в широком температурном интервале. В области низких температур ( $100-T_d$ ) К перенос заряда в аморфных пленках  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  происходит благодаря прыжкам. В области высоких температур энергия активации значительно изменяется следующими изменениями трех различных механизмов переноса заряда: прыжковая электрическая проводимость с постоянной длиной прыжка; активация дырок на край валентной зоны с последующим их прыжковым переходом на край зоны проводимости. Зависимость проводимости от толщины объясняется прыжковым механизмом переноса заряда и структурными изменениями аморфных пленок (полиморфизм).

Дата поступления: 09.11.2000

Редактор: С.И. Мехтиева

# СТАРЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ С ЗЕЛЕНЫМ СВЕЧЕНИЕМ

О.Б. ТАГИЕВ

*Институт Физики АН Азербайджана  
370123, Баку, пр. Джавида, 33*

С.Э. ГАСАНОВА

*Азербайджанский Медицинский Университет,  
370022, Баку, ул. Бакиханова, 23*

В данной работе наблюдается старение электролюминофоров на основе  $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Co}$ . Со в течение 30 часов при напряжении 250 В и частоте 1,1 кГц. Показано, что старение электролюминофоров связано с электродиффузионными процессами.

Интенсивность электролюминофоров, работающих на переменном или постоянном напряжении, постепенно уменьшается. Это явление связано старением люминофоров (1-3). Старение порошкообразных электролюминофоров имеет две основные составляющие, которые в разной мере проявляются в случае сухих и влажных электролюминофоров.

Старение сухих люминофоров определяется электродиффузионными процессами в областях сильного поля. В результате дрейфа положительно заряженных доноров, образующих пространственный заряд, падает напряженность поля и ток инжектируемых электронов, т.е. со временем уменьшается интенсивность излучения электролюминофора. Старение электродиффузного происхождения убывает по мере увеличения напряжения и температуры (4).

Вторая компонента старения связана с потемнением люминофора, работающего в присутствии влаги. Проникновение влаги в диэлектрик приводит к увеличению его средней диэлектрической проницаемости и к соответствующему увеличению переменного напряжения, приходящего на зерна люминофора, что приводит к быстрому снижению интенсивности излучения.

В данной работе рассматривается процесс старения электролюминофоров на основе поликристаллических образцов  $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Co}$ .

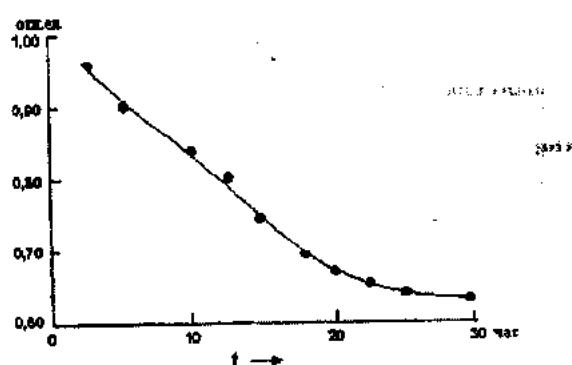


Рис. 1. Старение люминофора с зеленым свечением

Поликристаллические образцы измельчались в гравиметре с размером зерен 20 Мкм. Суспензия, изготовленная из порошка поликристалла  $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Co}$  и изолирующего органического материала, наносилась на прозрачное проводящее ( $\text{SnO}_2$ ) стекло. После тщательной сушики термическим напылением на активный материал

наносился металлический электрод. Для наблюдения электролюминесценции (ЭЛ) использовались различные контактные материалы (In, Cu, In-Ga, Al). Несмотря на то что, величина тока не зависит от полярности приложенного напряжения и контактного материала, наибольшая яркость наблюдается, когда контактным материалом одного электрода служит алюминий, а другого  $\text{SnO}_2$ .

В качестве источников синусоидального напряжения использован генератор сигналов низкой частоты типа ГЗ-56 через повышающий трансформатор. Регистрация спектров эмиссии осуществлялась на спектрометре СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ-39А при температуре 293К в вакууме.

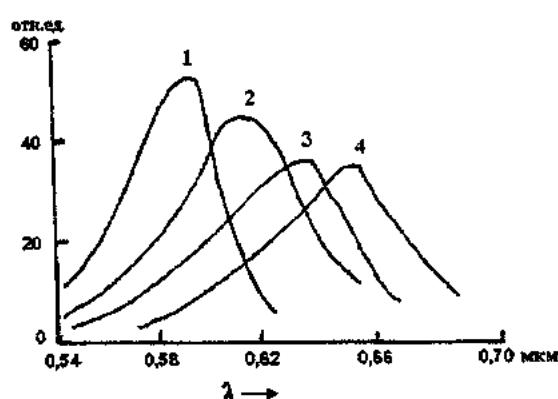


Рис. 2. Спектр электролюминесценции в процессе старения.  
 $U=250$  В,  $v=1,1$  кГц  
1 - В начале работы  
2 - 10 часов работы  
3 - 20 часов работы  
4 - 30 часов работы

Изменение интенсивности ЭЛ в процессе непрерывной работы наблюдалось в течение 30 часов. Спад интенсивности необратим, наиболее интенсивен в первые часы работы и замедляется с течением времени (рис.1).

Интенсивность ЭЛ со временем описывается следующей эмпирической формулой (5).

$$B = \frac{B_0}{1 + \left(\frac{t}{t_c}\right)^n}$$

Где  $B$ ,  $B_0$ - соответственно, текущее и начальное значения интенсивности,  $t$ -время, в течении которого изменилось ослабление интенсивности ЭЛ,  $t_c$ -время, за которое интенсивность снижается наполовину, т.е. время полуспада. Время полуспада в наших экспериментах имеет значение  $t_c=13,75$  час, зависит от химического состава электролюминофора, конструкции электролюминесцентного конденсатора, природы связующего диэлектрика, режима возбуждения, параметров окружающей среды (температуры и влажности) (6).

На рис. 2 показан спектр ЭЛ при разных значениях времени работы. Видно что, кроме уменьшения интенсивности люминесценции происходит сдвиг максимума спектра излучения с зеленым свечением в длинноволно-

вую область. Это объясняется обычно разрушением в процессе старения центров зеленой люминесценции. В этом случае повышение напряжения на микрокристаллах люминофора должно способствовать сдвигу спектра ЭЛ в процессе его деградации.

Таким образом, старения электролюминофоров на основе EuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co определяется прежде всего электро-диффузионными процессами. Результаты изучения свойств и механизма старения позволяет сделать некоторые выводы, относящиеся к совершенствованию ЭЛ структур и выбору оптимальных режимов их эксплуатации.

- [1] В.П. Деркач, В.М. Корсунский. Электролюминесцентные устройства. Киев: Наук. Думка, 1968. 302с.
- [2] И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев. Вопросы физики электролюминесценции. Киев: Наук. Думка., 1975, с.85
- [3] И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, В.А. Селезнев. ЖПС, 1977, т.27, с.739.
- [4] И.К. Верещагин, В.А. Селезнев. ЖПС, 1978, т.28, с. 1024.
- [5] И.К. Верещагин. Электролюминесценция кристаллов. М.1974, 279с.
- [6] И.К. Верещагин. Электролюминесцентные источники света. М: Энергоатомиздат., 1990., 168с.

O.B. Tağıyev, S.E. Hesenova

### YAŞIL RƏNGLİ ELEKTROLÜMİNOFORLARIN KÖHNƏLMƏSİ

Təqdim olunan işdə, 1.1 kHz tezliyində və 250 V gərginliyində EuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co elektrolüminoforlarının 30 saat ərzində köhnəlməsi prosesi tədqiq olunub. Müəyyən olılmışdır ki, elektrolüminoforlarının köhnəlməsi elektrodifuziya məxanizmi ilə əlaqədardır.

O.B. Tagiyev, S.E. Hasanova

### THE AGING OF GREEN COLOUR ELECTROLUMINOFRS

In represented work there was observed the aging of EuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co elektroluminofors during 30 hours under voltage 250 V and frequency 1.1 kHz. It was determined that the aging of electroluminofors is connected with the mechanism of electrodiffusion.

# ОБРАТИМЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПАМЯТИ В СМЕКТИЧЕСКОМ А ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ С ЧАСТОТНОЙ ИНВЕРСИЕЙ АНИЗОТРОПИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

А.Р. ИМАМАЛИЕВ, Ш.Ш. ШИХАЛИБЕЙЛИ, М.Б. БАБАНЛЫ,  
С.З. ТЕМИРНИЯЗОВА

Бакинский Государственный Университет,  
370148, Баку, ул. З. Халилова, 23.

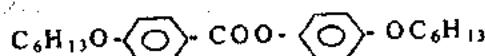
В данной работе мы получили смектический А жидкий кристалл с частотной инверсией анизотропии диэлектрической проницаемости ( $\Delta\epsilon$ ) путем смешивания двух жидкокристаллов с противоположными знаками  $\Delta\epsilon$ : выше частоты инверсии  $\Delta\epsilon > 0$ , что позволяет осуществить планарно-гомеотропный переход, а ниже этой частоты  $\Delta\epsilon < 0$ , что позволяет осуществить также полевой эффект - гомеотропно-планарный переход.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

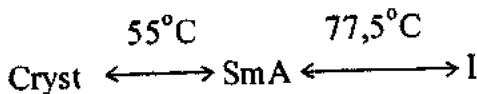
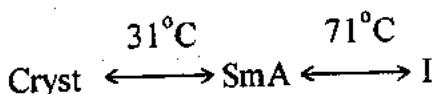
Известно, что электрооптические эффекты в смектических А жидких кристаллах происходят с памятью. Это позволяет сильно упрощать электронные схемы управления жидкокристаллического дисплея, если есть возможность осуществить обратимый переход с помощью электрического поля (стирание). До недавних времен эту проблему решали следующим образом. Для записи информации использовали смектический А жидкий кристалл с большой положительной анизотропией диэлектрической проницаемости ( $\Delta\epsilon > 0$ ) и, подавая высокочастотное поле (порядка нескольких килогерц), осуществляли планарно-гомеотропный переход. Для стирания же использовали низкочастотное (например, 20Гц) электрическое поле, которое вызывает электрогидродинамическую неустойчивость (ЭГДН), проявляющуюся как переход из гомеотропного в рассеивающее состояние. Подробную информацию о таком способе управления дисплеем можно найти в работе [1]. Недостаток этого способа состоит в том, что ЭГДН - это токовый эффект, который ограничивает долговременность работы дисплея из-за слабого химического разложения жидкого кристалла. Кроме того, потребляемая дисплеем энергия также увеличивается. Чтобы избежать этого, в данной работе мы предлагаем использовать смектический А жидкий кристалл с частотной инверсией анизотропии диэлектрической проницаемости: выше частоты инверсии ( $f_0$ )  $\Delta\epsilon > 0$ , что позволяет осуществить планарно-гомеотропный переход. Ниже этой частоты  $\Delta\epsilon < 0$ , тогда возможно и можно осуществить также полевой эффект - гомеотропно-планарный переход. Кроме этого, были измерены некоторые характеристики указанных эффектов.

и

2.



с температурами фазовых переходов



в мольном соотношении 2:3

Измерение диэлектрической проницаемости жидкого кристалла было проведено традиционным способом как отношение емкостей заполненной и пустой ячеек:

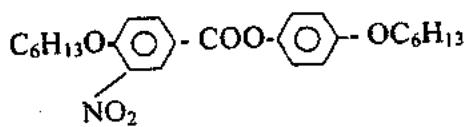
$$\epsilon = \frac{C}{C_0} .$$

В случае планарной ориентации жидкого кри-

сталла получим  $\epsilon_{\perp}$ , а в случае гомеотропной -  $\epsilon_{||}$ . Мост переменного тока Е8-2 позволяет с достаточной точностью измерять емкость ячейки в частотном интервале от 200 Гц до 10 кГц. Электрооптические характеристики были изучены на установке, собранной на основе поляризационного микроскопа Полам-111.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ.

На рис.1 показаны частотные зависимости  $\epsilon_{||}$ ,  $\epsilon_{\perp}$  и  $\Delta\epsilon$  отдельных компонентов, а также их смеси в мольном соотношении 2:3. Как видно, анизотропия диэлектрической проницаемости меняет знак при частоте  $f_0 \approx 850$  Гц. Выше этой частоты  $\Delta\epsilon > 0$  и, начиная с частоты 1500 Гц, почти не меняет значение, а ниже  $f_0$ ,  $\Delta\epsilon < 0$  и резко увеличивается по модулю с понижением частоты. Поэтому, порог планарно-гомеотропного эффекта выше 1500 Гц почти не зависит от частоты (для ячейки с толщиной 12



мкм она равна 180 В), а порог гомеотропно-планарного перехода резко падает с уменьшением частоты. На рис.2 показаны частотные зависимости порога гомеотропно-планарного перехода при разных толщинах.

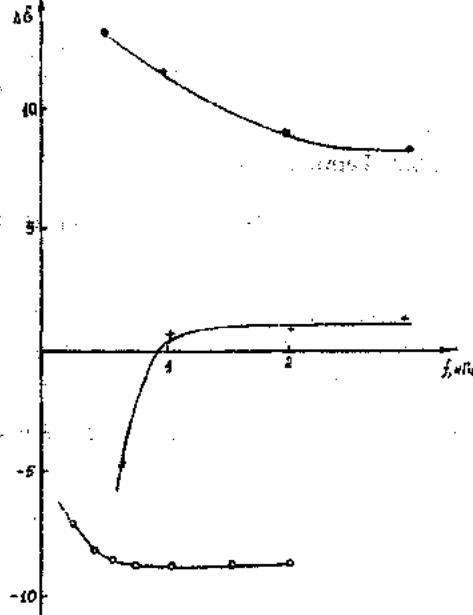


Рис. 1 Частотные зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости жидкого кристалла 1 (○), 2 (\*) и их смеси в мольном соотношении 2:3 (+)

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вещества 1 и 2 сильно смектогенны и хорошо смешиваются, образуя смектическую A фазу в широком температурном интервале. Молекулы обоих веществ обладают сильной дипольной группой C-NO<sub>2</sub>. Дипольный момент этой группы 4,1 D, почти параллелен длине оси молекулы 2 и образует угол 60° с осью молекулы 1. Поэтому ЖК 1 имеет большую отрицательную анизотропию диэлектрической проницаемости ( $\Delta\epsilon=-8,5$ ), а для ЖК 2  $\Delta\epsilon=+11,5$  при частоте 1 кГц. Поэтому, можно предположить, что при концентрации, определяемой формулой,  $x_1(-8,5)+(1-x_1)11,5=0$  ожидается компенсация  $\Delta\epsilon$  при частоте 1 кГц. Это уравнение дает  $x_1=x=0,575$  и  $x_2=1-x=0,425$  для ЖК 1 и ЖК 2, соответственно. А фазовая диаграмма показывает, что при  $x_1=0,6$  и  $x_2=0,4$  (т.е.  $x_1:x_2=3:2$ )  $\Delta\epsilon$  меняет знак около частоты  $v_0=850$  Гц, что неплохо согласуется с расчетными значениями.

В смеси имеются как продольные, так и поперечные диполи C-NO<sub>2</sub>, и переориентация продольных диполей в электрическом поле затрудняется уже при очень низких частотах и при частоте 400 Гц релаксация  $\epsilon_{||}$  почти завершается. А релаксация  $\epsilon_{\perp}$  простирается вплоть до 1500 Гц. Разница в наклонах кривых  $\epsilon_1(f)$  и  $\epsilon_{\perp}(f)$  приводит к изменению знака  $\Delta\epsilon$  при указанной частоте. Причиной перехода молекул ЖК из гомеотропной ориента-

ции в планарную является и диэлектрический момент, а также момент, обусловленный анизотропией электропроводности. Для выяснения относительной роли каждого момента мы построили частотную зависимость порогового напряжения гомеотропно-планарного перехода в двойном логарифмическом масштабе. При низких частотах ( $f \leq 200$  Гц) порог слабо растет с ростом частоты, что дает основания полагать, что переход обусловлен диэлектрическим моментом. Известно, что пороговое напряжение в этом случае определяется формулой Пароди [3]:

$$U_n^2 = \frac{8\pi W_a d}{|\Delta\epsilon| \ell}$$

где  $\ell$  - длина молекулы,  $W_a$  - сумма упругой энергии и энергии, связанной с образованием дислокаций и дисклиниций.

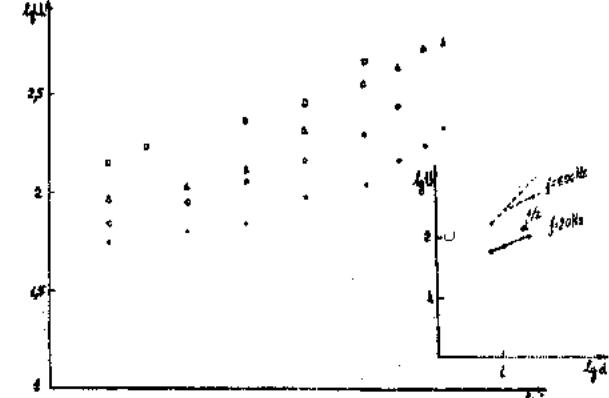


Рис. 2. Частотные зависимости пороговых напряжений Гомеотропно-планарного перехода в смеси ЖК-1+ЖК-2 (2:3) при различных толщинах: на вставке к рисунку показана толщинная зависимость порогового напряжения при разных частотах.

Слабый рост порогового напряжения с ростом частоты связан с уменьшением  $|\Delta\epsilon|$ . Это еще раз подтверждается тем, что при низких частотах  $U_n$  зависит от толщины ячейки по закону  $c^{1/2}$ .

При частотах, близких к частоте инверсии  $f_0$ , наклон кривой становится равным единице. Это говорит о том, что  $|\Delta\epsilon|$  приближается к нулю, и в гомеотропно-планарном переходе ответственным является токовый момент. Это соответствует результатам ранее проведенных измерений для порога ЭГДН в смектиках [1], которые интерпретируются авторами в рамках теории Герста-Гуссенса [4].

- [1] D.F. Aliev, V.I. Aristov, V.V. Mitrokhin, V.P. Sevostyanov. Displays, 1991, №4, pp.86-90
- [2] D. Coates. Mol.Cryst.Liq.Cryst. (lett), 1978, v.49, pp.8

- [3] O. Parodi. Solid State Commun. 1972, 11, pp.1503-1507
- [4] J.A. Guerst, W.J. Gossens. J.Phys. 1972, 41A, pp.369-371

А.Р. ИМАМАДИЕВ, Ш.Ш. ШИХАЛИБЕЙЛИ, М.Б. БАБАНЛЫ, С.З. ТЕМИРНИЯЗОВА

A.R. İmameliyev, Ş.Ş. Şıxəlibəyli, M.B. Babanlı, S.Z. Temirniyazova

## DİELEKTRİK ANİZOTROPIYASI INVERSİYASI XASSƏSİNƏ MALİK OLAN SMEKTİK A MAYE KRİSTALDA DÖNƏR YADDAŞLI ELEKTROOPTİK EFFEKT

Əks işaretli dielektrik anizotropiyasına ( $\Delta\epsilon$ ) malik iki maye kristalı qarışdırmaqla tezlik inversiyalı dielektrik anizotropiyasına malik smektik A maye kristal alınmışdır. Inversiya tezliyindən yuxarıda  $\omega_0 > 0$  olur ki, bu həmin tezliklərdə planar - homeotrop keçid həyata keşirməyə imkan verir. Həmin tezlikdən aşağı tezliklərdə ( $\omega_0 < 0$ ) əks istiqamətdə yenə də sırf sahə keçidi - homeotrop - planar keçid yaratmaq olur.

A.R. İmamaliyev, Sh.Sh. Shikhalibeyli, M.B. Babanlı, S.Z. Temirniyazova

## THE REVERSIBLE ELECTROOPTIC EFFECT WITH MEMORY IN SMECTIC A LIQUID CRYSTAL WITH FREQUENCY INVERSED DIELECTRIC CONSTANT ANISOTROPY

The smectic A liquid crystal with frequently inverted dielectric anisotropy ( $\Delta\epsilon$ ) has been obtained by mixing of two liquid crystals having the opposite signs of dielectric anisotropy. At the frequencies higher than inversion frequency  $\omega_0 > 0$  and one can realise planar - homeotropic transition. Below the inversion frequency  $\omega_0 < 0$  and it is possible to realize the homeotropic-planar transition.

Дата поступления: 25.12.2000

Редактор: Ч.О. Каджар

# ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

**О.А.САМЕДОВ, Р.М.САРДАРЛЫ, И.Ш.САДЫХОВ, И.И.АСЛАНОВ**  
 Сектор Радиационных исследований АН Азербайджана  
 370143, Баку, пр. Г.Джавида 31 а

Обнаружен пироэлектрический эффект, спонтанная поляризация, дисперсия диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла потерь  $\tan \delta$  в антисегнетоэлектрической фазе соединения  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ . Полученные данные объясняются образованием в окрестности антисегнетоэлектрической фазы данного соединения диспергированных в антисегнетоэлектрической матрице сегнетоэлектрических кластеров, исчезающих при температуре антисегнетоэлектрических фазовых переходов.

Возникновение пироэлектрического эффекта анти-сегнетоэлектрических (АСЭ) фазовых переходов впервые было обнаружено в кристаллах  $\text{PbZrO}_3$ , [1]. Появление этого эффекта объяснялось существованием в интервале температур (до температуры АСЭ фазового перехода) в АСЭ матрице рассеянных в ней сегнетоэлектрических (СЭ) кластеров. Была отмечена возможность возникновения пироэлектрического эффекта и в других спонтанно-поляризованных кристаллах, в которых, в частности, происходят последовательные структурные фазовые переходы (ПСФП), включающие АСЭ фазы. Соединение  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$  было впервые синтезировано и изучено в работах [2-6]. Было определено, что оно обладает структурой типа пирохлора и с изменением температуры в нем происходит ряд последовательных структурных фазовых переходов. По результатам исследований влияния электрических полей на температурную зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$  фазовый переход при 363К идентифицирован как антисегнетоэлектрический, переходы 432К и 520К – как сегнетоэлектрические. Для получения дополнительной информации о полярности фаз, нами проведены исследования динамического пироэффекта при фазовых переходах АСЭ<sup>363K</sup> СЭ<sup>432K</sup> СЭ<sup>520K</sup> ПЭ.

Зависимость ПЭО(Т) измерялась динамическим методом с помощью двухкоординатного самописца-потенциометра ПДС-21. Мощность падающего на образец излучения равнялась  $1 \cdot 10^{-4}$  Вт, частота модуляции излучения  $\nu=20$  Гц. Величины ПЭО определялись селективным усилителем У2-8. Знак пиросигнала устанавливался преобразователем напряжения В9-2. Температура образца определялась дифференциальным методом с помощью универсального цифрового вольтметра В7-21. Измерения проводились на неполяризованных и поляризованных, механически свободных керамических образцах высокой чистоты.

Измеренная для неполяризованного образца  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$  температурная зависимость пироэлектрического отклика ПЭО(Т) представлена на рисунке 1. Как видно, при нагревании образца до 318К пироэлектрический отклик не наблюдается, что находится в полном соответствии с установленным АСЭ состоянием этого материала, существующего до температуры 363К. Однако неожиданным экспериментальным фактом является возникновение пироэлектрического сигнала выше этой температуры, который достигает максимального значения (17 мкВ) при температуре 353К и исчезает при температуре 363К, практически совпадающей с температурой перехода АСЭ фазы в СЭ(I). При дальнейшем увели-

чении температуры образца пироэлектрический сигнал снова возникает (переход в СЭ фазу), но с противоположным знаком и с величиной ПЭО 3 мкВ до температуры 398К, а затем резко возрастает до значения 25 мкВ при  $T=433K$ , после чего растет слабо, достигает максимального значения 33 мкВ и, резко уменьшаясь, исчезает при температуре 520К, соответствующей температуре перехода СЭ(II) фазы в паразелектрическую (ПЭ). Таким образом, полученные данные показывают, что вопреки общепринятому до настоящего времени представлению, в установленном структурными и диэлектрическими измерениями антисегнетоэлектрическом состоянии  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$  в интервале температур  $318K < T < 363K$  возникает пироэлектрический эффект, указывающий на существование в АСЭ фазе нецентросимметричной второй фазы. Это новое явление впервые было обнаружено нами в АСЭ кристалле  $\text{PbZrO}_3$  в интервале  $495 + T_{\text{ACЭ-СЭ}} (500K)$  [1].

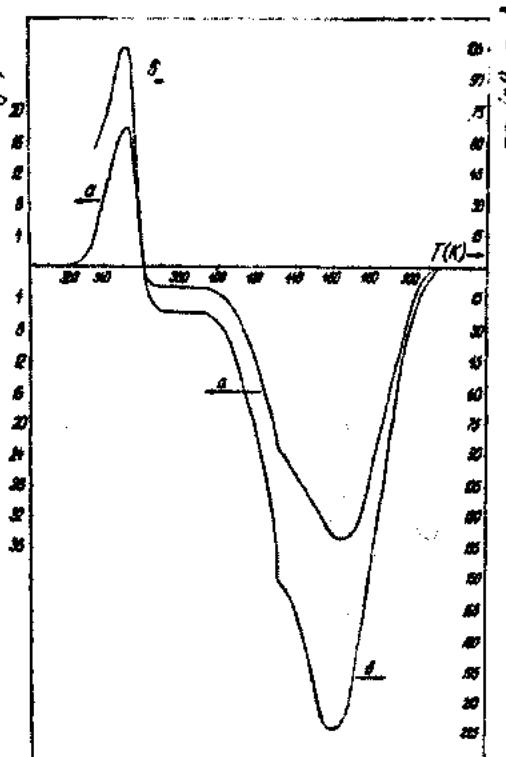


Рис. 1. Температурная зависимость пироэлектрического отклика, ПЭО(Т) кристалла  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ :  
 а) обычный (неполяризованный) образец;  
 б) поляризованный ( $E=2 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ , 1 с) при  $T=340K$   
 (АСЭ фаза), в СЭ(I) и СЭ(II) областях.

Зависимости ПЭО от температуры поляризованной при температуре 325К ( $E=2$  кВ·см<sup>-1</sup>, 1ч) керамики Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S показали значительное увеличение величины пироэлектрического сигнала вблизи температуры АСЭ фазового перехода. Максимальное значение пироэлектрического сигнала при 353К достигает 105 мкВ (для неполяризованного образца 17 мкВ) (рис.1). Аналогичное увеличение пиросигнала, естественно, имеет место и в сегнетоэлектрических областях (максимум 145 мкВ и 214 мкВ).

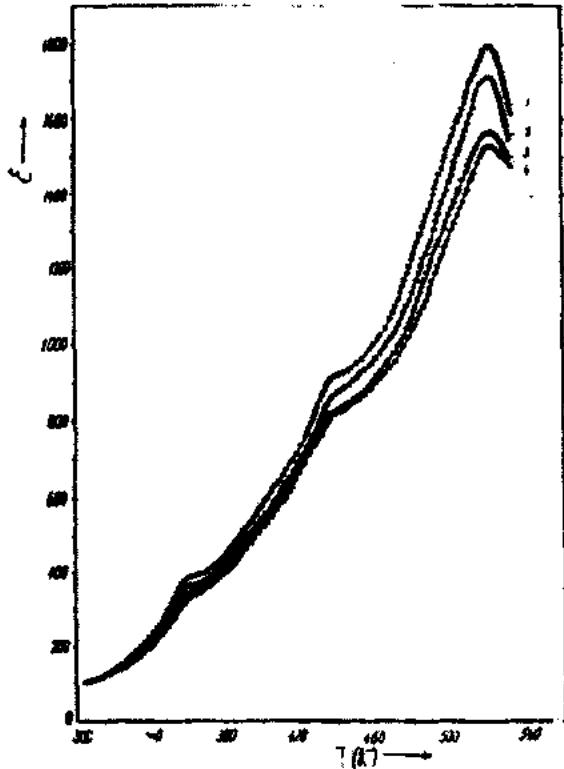


Рис. 2. Частотная зависимость  $\epsilon(T)$  кристалла Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S: 1-1 кГц; 2 -72 кГц; 3 -660 кГц; 4 -1,22 мГц.

Как известно, в нелинейных пироэлектриках (СЭ) направление спонтанной поляризации может быть изменено электрическим полем. Нами также были проведены измерения зависимости пироэлектрического отклика от температуры при переполяризации кристаллов. При изменении знака поляризующего электрического поля в АСЭ фазе знак пиротока менялся на обратный.

Исходя из вышезложенного, можно предположить, что в интервале температур 318K < T < 363K в АСЭ матрице Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S образуются сегнетоэлектрические кластеры, обусловливающие возникновение пироэлектрического эффекта в АСЭ области. Этот вывод находится в согласии с гипотезой о существовании в АСЭ матрице PbZrO<sub>3</sub> сегнетоэлектрических кластеров [1] и подтверждается наблюдаемой дисперсией  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg}\delta$  в антисегнетоэлектрической фазе кристалла Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S.

Измерения диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от температуры в Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S проводились при частотах: 1 кГц, 10 кГц, 72 кГц, 660 кГц в слабых переменных полях. На рисунке 2 показана зависимость  $\epsilon(T)$  при этих частотах. Как видно из рисунка в АСЭ фазе наблюдается диспер-

сия  $\epsilon$  и небольшой релаксационный сдвиг аномалий  $\epsilon$  в сторону высоких температур. Аналогичные результаты имеют место и для зависимости  $\operatorname{tg}\delta(T)$ . Как известно дисперсия  $\epsilon$  практически отсутствует в пара- и антисегнетоэлектрической фазах, в то время как в СЭ фазе наблюдается уменьшение  $\epsilon$  при увеличении частоты. Дисперсия  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg}\delta$  в АСЭ фазе в Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S свидетельствует о наличии кластеров в антисегнетоэлектрической матрице.

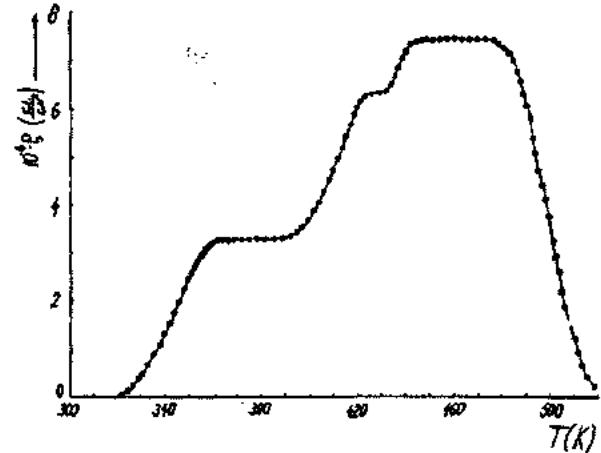


Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной поляризации  $P_s(T)$  для кристалла Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S.

С целью подтверждения существования сегнетоэлектрических кластеров в антисегнетоэлектрической матрице кристалла Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S нами были изучены петли диэлектрического гистерезиса в широком температурном интервале, охватывающем все последовательные фазовые переходы. По показаниям осциллографа были определены зависимости спонтанной поляризации от температур для этого кристалла. Напряженности переменного электрического поля составляли 10 кВ·см<sup>-1</sup> при частоте 50 Гц.

Зависимость  $P_s(T)$  для Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S показана на рисунке 3. Как видно из рисунка, спонтанная поляризация появляется при температуре 320K, которая соответствует температуре возникновения пироотклика. При фазовых переходах АСЭ-СЭ  $P_s$  достигает максимального значения, а пироотклик обращается в нуль. После перехода АСЭ фазы в СЭ до некоторой температуры спонтанная поляризация остается неизменной. Полученные по петлям гистерезиса данные показывают, что спонтанная поляризация появляется в антисегнетоэлектрической фазе, т.е. полярные области СЭ фазы затягиваются в АСЭ фазу. В свою очередь, эти полярные области дают вклад в пироотклик.

Напомним, что возможность существования в кристаллах областей перекрытия равновесных состояний, в которых несколько фаз (СЭ, АСЭ, ПЭ) одновременно термодинамически устойчивы, теоретически была предсказана Юркевичем, Роловым и другими [7-8].

Согласно полученным результатам в действительности в кристаллах Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S происходят соответствующие ПСФП:

АСЭ  $\xrightarrow{320K}$  (СЭ кластеры в АСЭ матрице)  $\xrightarrow{363K}$  СЭ(I)  
 $\xrightarrow{432K}$  СЭ(II)  $\xrightarrow{412K}$  ПЭ.

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛЕ Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S

- [1] И.Г. Исмаилзаде, О.А. Самедов, А.И. Алекперов, В.С. Самедов. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Сборник научных трудов, Калинин 1987, с.60.
- [2] D. Bernard, S. Montagner, J. Pannetier, J. Lucas. Mat.Res.Bull., 1971, 6, p.75.
- [3] D. Bernard, J. Pannetier, J. Moisan, J. Lucas. J.Solid State Chem., 1973, 8, p.31.
- [4] D. Bernard, J. Lucas, L. Rivollan. Solid State Commun., 1976, 18, p.927.
- [5] D. Bernard, D. Bernard, L. Rivollan. Ferroelectrics, 1978, 21, p.429.
- [6] I.H. Ismailzade, O.A. Samedov, D. Bernard, J. Lucas. Fiz.Tverd.Tela., 1985, 27, p.2822.
- [7] В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, А.И. Медовой. Изв. АН Латв. ССР, 1980, Сер. физ. техн. наук, №2, с.48.
- [8] Б.И. Манюгин, Н.Н. Поландов, В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов. Вестн. Моск. Университета, 1980, Серия 2, Химия, 21, №6, с.598.

O.A. Samedov, R.M. Sardarli, I.S. Sadixov, I.I. Aslanov

### **Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S KRİSTALINDA PİROELEKTRİK EFFEKT**

Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S birleşməsinin antiseqnetoelektrik fazada piroelektrik effekti, spontan poliarizasiyası, dielektrik nüfuzluğunun  $\epsilon$  ve itki bucağının tangensinin  $\operatorname{tg}\delta$  dispersiyaları aşkar olunub. Alınmış neticələr bu birləşmenin antiseqnetoelektrik fazanın etrafında yaranan antiseqnetoelektrik matrisanın daxilində dispersiyalaşmış seqnetoelektrik klasterlərin yaranması ilə izah olunur. Seqnetoelektrik klasterlər antiseqnetoelektrik faza keçidlərin temperaturlarında yox olurlar.

O.A. Samedov, R.M. Sardarli, I.Sh. Sadikhov, I.I. Aslanov

### **PIRROELECTRIC EFFECT IN THE Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S CRYSTAL**

Pirroelectric effect, spontaneous polarization, dispersion of dielectric constant  $\epsilon$  and tangent losses  $\operatorname{tg}\delta$  in antiferroelectric phase of Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S crystal are observed. The obtained data are explained by formation of ferroelectrics clusters distributed in antiferroelectric matrix in a vicinity of antiferroelectric phase of the Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S crystals. These clusters are disappearing at temperature of antiferroelectric phase transitions.

## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСОБО ЧИСТОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СВИНЕЦ-СОДЕРЖАЩЕЙ СИЛИКАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ.

Н.Н. АЛИЕВ, С.С. АБДУЛЛАЕВА

Азербайджанский Медицинский Университет,  
г. Баку, ул. Бакиханова, 23.

Методами ИК спектроскопии, дериватографии и рентгенофазового анализа изучены процессы формирования структуры композиции  $\text{Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ . Показано, что атомы легирующих добавок встраиваются в кремнеземную основу композиции и образуют металло-силоксановые связи, которые приводят к образованию линейных структур.

В последнее время все большее значение приобретают многокомпонентные синтетические композиции особой чистоты, являющиеся новыми перспективными исходными материалами для оптического стекловарения, волоконной оптики и лазерной техники. Технология производства таких композиций, основанная на зольгель методе, обеспечивает высокую равномерность распределения компонентов по объему материала и высокую чистоту. Характерным для таких материалов является особая чистота. Содержание в них таких красящих примесей, как ванадий, никель, хром, кобальт, марганец и медь не превышает  $10^{-6}$ , а наиболее трудно извлекаемой примеси железа не более  $10^{-4}+10^{-5}$ % масс.

Настоящая работа посвящена изучению некоторых физико-химических и структурных характеристик композиции  $\text{Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$  71,84SiO<sub>2</sub>-14,19PbO-2,50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10,34K<sub>2</sub>O-1,13Na<sub>2</sub>O (в моль %) методами ИК спектроскопии, дериватографии и рентгенофазового анализа.

Стеклообразные образцы композиции были получены путем согидролиза тетраэтоксисилана в присутствии нитратов натрия, калия, свинца и борной кислоты с последующей термообработкой, а кристаллические образцы композиции-согласно методике, приведенной в [1].

Методами ИК спектроскопии, дериватографии и рентгенофазового анализа изучены процессы формирования структуры композиции.

Для съемки ИК спектров образцы спрессовывали в таблетки с КВт под давлением 300 Гпа. Регистрацию спектров проводили на спектрофотометре UR-20. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе ОД-103 "МОМ". Эталоном сравнения служил прокаленный оксид алюминия. Скорость нагрева - 3 К/мин. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием монохроматора Гинье-де-Вольфа на установке ДРОН-0,5 (CuK<sub>α</sub>-излучение). В качестве внутреннего стандарта использовали германий.

В полученных образцах отношение  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ . Это указывает, согласно [2], на то, что большая часть атомов бора занимает в структуре композиции тетраэдрические позиции, замещая в них кремний, а остальные атомы бора находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Это согласуется с данными ИК спектроскопии. Таким образом большие значения Ср композиции по отношению к значениям Ср для SiO<sub>2</sub>, обусловленные образованием более "рыхлого", чем для SiO<sub>2</sub>, каркаса в образцах композиции с участием

тетраэдров BO<sub>4</sub> [3]. Это приводит к некоторым искажениям характера связей Si-O и B-O, о чем свидетельствуют также и спектроскопические данные.

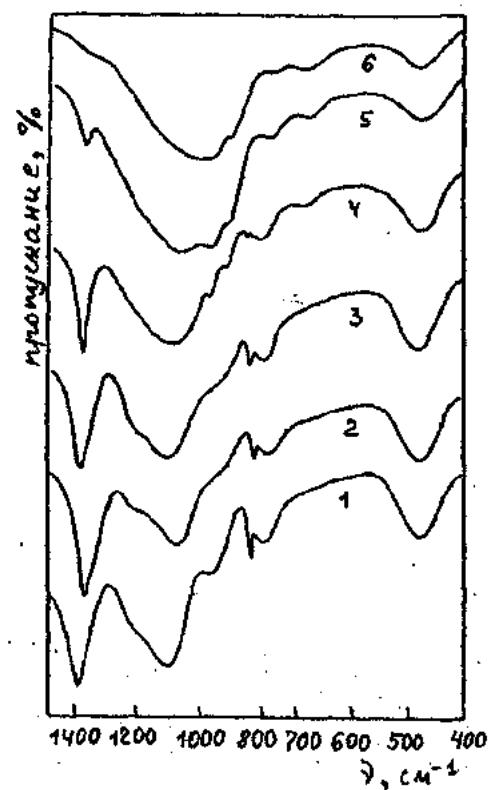


Рис. 1. ИК-спектры композиции  $\text{Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$  температура обработки стекла SiO<sub>2</sub>(1) при 343 К, для стеклообразной композиций 343 (2); 543 (3); 643 (4); 963 (5); 1273 К(6)

На рисунке 1 представлены изменения ИК спектра образца композиции при термообработке. Из спектральных данных следует, что кремнеземная матрица образца аморфна. Это подтверждается диффузным характером полос колебаний связей Si-O(Si) 1100, 800 и 465  $\text{cm}^{-1}$  в спектре этого образца (кривая 1). Наличие в спектре полос 1390 и 820-840  $\text{cm}^{-1}$ , ответственных за колебания нитрат-иона [4], указывает на присутствие в образце нитратов калия и свинца, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Отсутствие в ИК спектрах и на рентгенограммах признаков наличия борной кислоты в виде отдельной фазы можно объяснить или недостаточной чувствительностью этих методов для обнаружения

малых количеств  $H_3BO_3$  в композиции (содержание  $B_2O_3$  не превышает 3 % масс), или вхождением атомов бора в основу  $SiO_2$ .

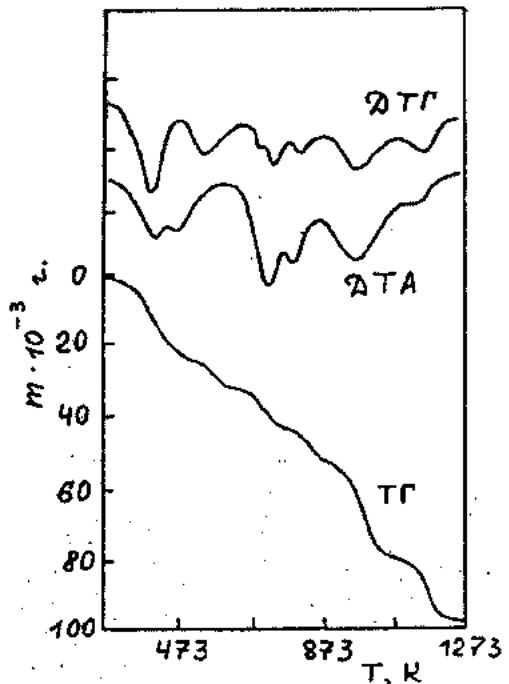


Рис. 2. Термогравиметрические кривые стеклообразной ком

Позиции:

- ДТА - дифференциальный термический анализ
- ДДТГ - дериватограмма
- ТГ - термограмма

Согласно термогравиметрическим данным (рис.2), нагрев образца композиции до 1273 К сопровождается пятью ступенями потери массы. Первые две ступени потери массы в интервале температур 343-673 К сопровождаются эндотермическим эффектом на кривой ДТА с максимумом около 423 К (максимум скорости процесса при 423 и 543 К). Сопоставление дериватограмм  $SiO_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $H_3RO_3$  и  $RNO_3$  с дериватограммой образца композиции показало, что этот эффект обусловлен протеканием процессов удаления молекул воды из композиции и разложением борной кислоты. Три ступени потери массы образцом композиции, проявляющиеся в интервале 673-873 К с максимумами скорости процесса при 713, 743 и 814 К, обусловлены разложением  $Pb(NO_3)_2$  и взаимодействием продуктов разложения с кремнеземной основой. Последнее подтверждается как данными рентгенофазового анализа, так и ИК спектрами. На рентгенограммах образца, обработанного до 773 К, отсутствуют

линии, относящиеся к фазе  $Pb(NO_3)_2$ , а в ИК спектрах проявляются полосы около 970, 920 и 675-680  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса 920  $\text{cm}^{-1}$  наблюдалась в спектрах всех изученных многокомпонентных композиций, содержащих бор, а также бинарной системы  $B_2O_3-SiO_2$  [5] и связывалась с наличием в структуре образцов связей  $SiO(B)$ .

Полоса в области 675-680  $\text{cm}^{-1}$  также может быть связана с наличием связей  $B_2O(Si)$ .

Полоса 970  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается в спектрах образцов композиции (рис.1), а также в спектрах образцов системы  $Pb-SiO_2$  [6]. Все это свидетельствует в пользу отнесения ее к колебаниям связей Si-O.

Нагрев образца композиции в интервале температур 873-1273 К сопровождается тремя ступенями потери массы с максимумами скорости процесса при 963, 1003 и 1193 К. Сравнение дериватограммы композиции с дериватограммой  $KNO_3$  показывает, что эти ступени потери массы связаны с основой композиции. Одновременно на рентгенограммах образца, обработанного до 1073 К, уменьшаются до полного их исчезновения линии, принадлежащие фазе  $KNO_3$ , а в ИК спектрах уменьшаются и исчезают полосы колебаний нитрат-ионов 840 и 1390  $\text{cm}^{-1}$ .

Таким образом, обработка образцов композиции при 973-1073 К приводит к практически полному завершению химических превращений.

Из результатов исследования следует, что свинецсодержащая композиция представляет собой аморфную систему, в которой атомы легирующих добавок встраиваются в кремнеземную основу с образованием металлических связей, которые приводят к образованию линейных структур, обуславливающих линейную температурную зависимость  $C_p$ . Это согласуется с нашими данными, полученными в [7].

Было показано, что характер температурной зависимости теплоемкости образцов пятикомпонентной силикатной композиции не изменяется при изменении химического состава, а величина теплоемкости увеличивается при усложнении состава образцов и обусловлена изменением позиции атомов В в структуре.

Автор благодарит сотрудников Московского института ИРЕА Шалумова Б.З. и Дьякова С.В. за оказанную помощь в проведении эксперимента.

## ВЫВОД

Показано, что свинецсодержащая композиция представляет собой аморфную систему, в которой атомы легирующих добавок встраиваются в кремнеземную основу с образованием металлических связей, которые приводят к образованию линейных структур.

- 
- [1] Б.З.Шалумов, В.В.Дьяконова, Е.А.Рябенко, А.И.Кузнецов, В.А.Головкина, Б.И.Поляков. Диоксид кремния, легированный оксидом бора. Тр.ИРЕА. Химия и технология особо чистых веществ для волоконной оптики. М., 1980, с.37-43.
  - [2] В.В.Горбачев, В.Н.Петраков, О.Г.Галустян, С.К.Васильев, Т.Н.Яковлева. Физ. и хим. стекла. 1985, т.11, №4, с.410.
  - [3] К.К.Мамедов, Н.Н.Алиев, Б.З.Шалумов, М.И.Мехтиев, И.Г.Керимов, М.А.Алджанов. Физ. и хим. стекла. 1983, т.9, №1.с.11.
  - [4] К.О.Накомото ИК спектры неорганических и координационных соединений. М.Мир. 1996. 406 с.
  - [5] С.С.Дьяконов, В.И.Лыгин, Б.З.Шалумов, Е.А.Рябенко, В.В.Дьяконов. Коллоид жур. 1982, т.44, №5, с.557.
  - [6] Б.А.Колесова, Н.Е.Калинина. Физ. и хим. стекла. 1977, т.3, №4, с.324.
  - [7] Н.Н.Алиев Fizika 1998, cild 4, № 1,с.6-7..

Н.Н. АЛИЕВ, С.С. АБДУЛЛАЕВА

N.N. Aliyev, S.S. Abdullayeva

## ТӨРКИБİNDƏ QURĞUŞUN OLAN XÜSUSİLƏ TƏMİZ ÇOKKOMPONENTLİ SİLİKAT KOMPOZİSİYALARIN KİMYƏVİ ANALİZİ

İlk dəfə tərkibində qurğusun olan kompozisiyaların İQ – spektroskopiya, derivatografiya və rəngli faza analiz üsullarla bə'zi fiziki-kimyəvi və quruluş xarakteristikası öyrənilib. Gösterilib ki, B - atomu koordinasiyasını dəyişerek  $\text{SiO}_2$  – karkasa daxil olub metal-siliksan rabitesi yaradaraq amorf sistemi əmələ getirir.

N.N. Aliyev, S.S. Abdullayeva

## PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF PURE MULTICOMPONENT SILICATE COMPOSITION CONTAINING Pb

The processes of formation of  $\text{Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}\text{-SiO}_2$  composition structure have been studied by IR-spectroscopy method and methods of derivatography and roentgeno-phase analysis. It was shown that doping atoms are located in  $\text{SiO}_2$ -base of composition and create metallo-silioxanic bonds which lead to formation of linear structures.

Дата поступления: 20.06.2000

Редактор: М.К. Керимов

# INVESTIGATION OF THE INTERFACE STATE DENSITY OF p-Si/ANODIC OXIDE/AI STRUCTURES OBTAINED BY APPLICATION OF VARIOUS CONSTANT VOLTAGES

O. CHELIK

*Harran University Physic Department, Shanliurfa, Turkey*

T. KILICHOGLU, M. ENVER AYDIN

*Dijle University, Physic Department, Diyarbakir, Turkey*

K. AKKILICH, G.GULER

*Dijle University, Physic Department, Diyarbakir, Turkey*

In order to study the effect of various constant voltages on the properties of p-Si/ anodic oxide (AO) interface, metal-oxide-semiconductor capacitors (MOSC) have been used. Anodic oxide films were grown under various constant voltage conditions by using (1:1) v/v aqueous solutions of sodium dihydrogen orthophosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and diethylen glycol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ). MOS structures have formed by coating of Al under high vacuum conditions onto the prepared anodic oxide layer. The small signal capacitances of MOS were measured as a function of the bias at room temperature. The experimental surface state density was calculated by means of the theoretical  $C-V$  curves. The surface state densities of MOS structures with anodic oxide layer prepared in various constant voltages were compared with each other. We have observed that the surface state density curves obtained in this study was closer the ideal curve.

## 1. INTRODUCTION

Semiconductors have application to a wide variety of high-frequency (HF) MOS devices. Metal-oxide-semiconductor (MOS) elements are widely used as the base of the circuit elements in various semiconductor [1]. The fabrication of such devices depends on both a good insulating oxide and a low interface state density (ISD) at the oxide layer and semiconductor interface [2-5]. The thermal oxide affects the homogeneity of injection atoms in interface area [6]. This problem does not appear in films obtained by anodic oxidation. Recent studies on very thin anodic  $\text{SiO}_2$  films have indicated that anodic oxide films are homogeneous and uncontaminated [7].

We investigated the  $C-V$  characteristics and the distribution of anodic p-Si MOS structures prepared by using (1:1) v/v aqueous solutions of sodium dihydrogen orthophosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and diethylen glycol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ) electrolyte with a pH of 5.35 at four different constant voltages as a) 30 b) 40 c) 50 and d) 60  $\text{V}/\text{cm}^2$ .

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Si/AO/AI structures were prepared on (100) oriented,  $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  doped p-type Si substrates with a resistivity between 14 and 26  $\Omega \cdot \text{cm}$  and one of the (100)-faces were mechanically polished. The doping concentration has been determined from the deep depletion of  $C-V$  curves (from the  $C^{-2}-V$  curves) of the MOSC. Back ohmic contacts were provided by the alloying with Al. Then, the wafer was divided into four groups of samples on which the oxide layer was to be formed by the anodization electrolyte. Before anodization, the samples were treated in  $\text{HF:H}_2\text{O}$  (1:15) solution to remove all traces of oxide on the surface to be anodized, and they were rinsed with deionized water. The side with the ohmic contact and the edges of the p-Si were carefully covered by wax and then the polished front sides of the samples were exposed to the electrolyte by attaching the equipment employed for the anodized in (1:1) v/v aqueous solutions of so-

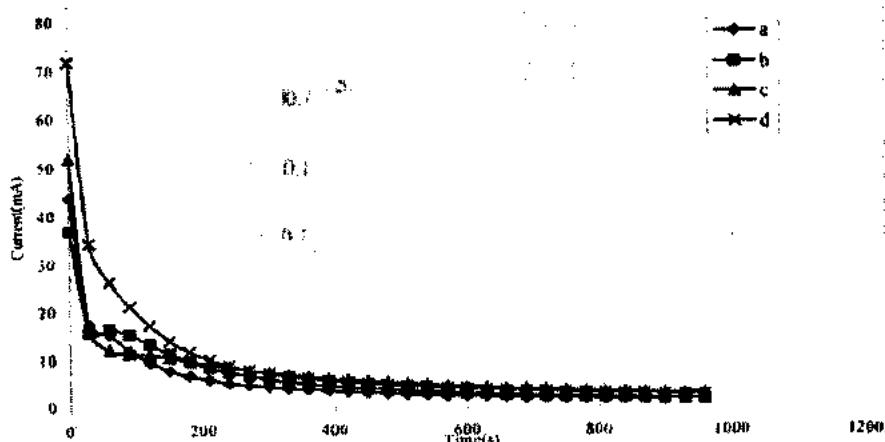


Fig.1.

dium dihydrogen orthophosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and diethylen glycol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ) electrolyte with a pH of 5.35 at four various constant voltages of 30, 40, 50 and 60 V/cm<sup>2</sup> and at room temperature and under room light. The current-time ( $I-t$ ) curves for four various constant voltages and a pH of 5.35 are given in Fig.1. Aluminium dots of 1.0 mm in diameter were evaporated onto the oxide layer. Thus, Al/anodic oxide film/p-Si/Al MOS structures were obtained. All evaporation processes were carried out in a vacuum coating unit at about  $10^{-5}$  Torr.

The small signal ac capacitance measurements as a function of applied voltage ( $C-V$ ) at 100 kHz were made with HP 4192A 5Hz-13 MHz LF impedance analyser. The HF  $C-V$  measurements of the anodic MOS structures were carried out at room temperature and at 100kHz in the range from +0.5 to -3.5V.

### 3. RESULT AND DISCUSSION

Hysteresis in MOS structures can be caused either by ion (such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  or  $\text{H}^+$ ) movement from / to the silicon / oxide to / from the metal / oxide interface through the oxide bulk or trapping / detrapping of electrons / holes from the silicon bands to defects in the oxide near the silicon / oxide interface. The two mechanisms give rise to hysteresis in opposing directions. In the case of the mobile ion movement, the response time to bias stressing is the sum of times for detrapping at the interface and drift through the bulk oxide [8]. If the voltage shift is negative for positive bias stressing and positive for negative bias stressing, the hysteresis is caused by the movement of mobile ions through the oxide bulk. On the other hand, if the voltage shift has the same sign as that of the bias stressing, then the event involved is the exchange of electrons/ hole between the silicon energy bands and oxide traps close to the oxide/ silicon interface [8].

The capacitance-voltage ( $C-V$ ) characteristics of the samples measured at 300 K is shown in Fig. 2. The HF  $C-V$  ideal

dition, it was observed that the  $C-V$  curves of these authors shifted left more than our  $C-V$  curves. These shifts indicate that the grown anodic oxide films contain fixed positive oxide charges [10], which can be determined by the equation

$$\Delta Q_{ox} = \Delta V_{FB} C_{ox}/q . \quad (1)$$

By using this equation, the fixed oxide charge concentrations ( $\Delta Q_{ox}$ ) have been calculated for all the  $C-V$  curves of the samples and given in the Table The sample (a) had the smallest oxide charge concentration.

Table. The values of the interface and the hysteresis state densities for all samples at 100 kHz, 300 K

Samples	a	b	c	d
$\Delta Q_{ox}$ (cm <sup>-2</sup> )	$39.66 \times 10^{11}$	$78.12 \times 10^{11}$	$76.72 \times 10^{11}$	$51 \times 10^{11}$
$\Delta Q_{ss}$ (cm <sup>-2</sup> )	$11.22 \times 10^{11}$	$17.34 \times 10^{11}$	$15.89 \times 10^{11}$	$9 \times 10^{11}$
$N_{ss,max}$ (cm <sup>-2</sup> eV) <sup>-1</sup>	$46.87 \times 10^{12}$	$36.8 \times 10^{12}$	$6.12 \times 10^{12}$	$99.6 \times 10^{12}$

It has been observed that all the  $C-V$  curves showed hysteresis behavior; the samples a, b and d, ionic type hysteresis and the sample c carrier injection type hysteresis. The calculated charge densities are given in the Table. The carrier injection type hysteresis exhibited from the traps in the grown oxide film. The ionic type hysteresis of sample indicates that the anodic oxide films grown in the electrolyte contain mobile ions. For MOS structures, unstable behavior due to mobile ions in the structures, especially hysteresis with ionic character is also desirable.

In order to examine the silicon / anodic silicon oxide interface properties, the variation of the interface state density in the band gap was calculated by comparing the ideal  $C-V$  curves and the curves measured by the Terman high frequency method [11]. The results are shown in Fig. 3.

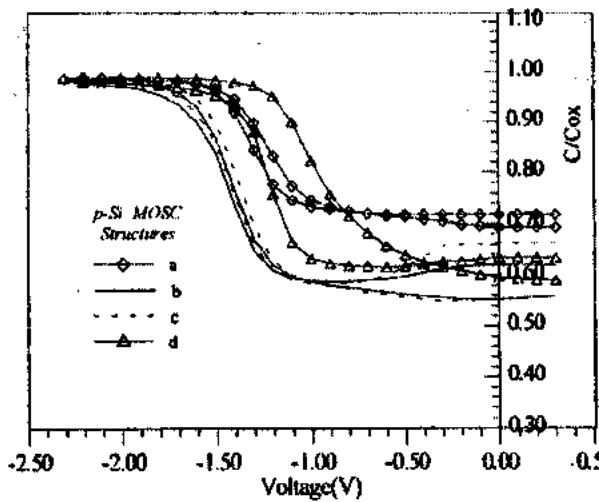


Fig.2

curves of the samples are not shown here. All of the  $C-V$  curves showed shifts to the left in comparison with the ideal curves. By the comparison of our  $C-V$  curves in this study with the results of the D.Landheer et al. [9] who studied the anodic oxide grown onto silicon under constant voltage con-

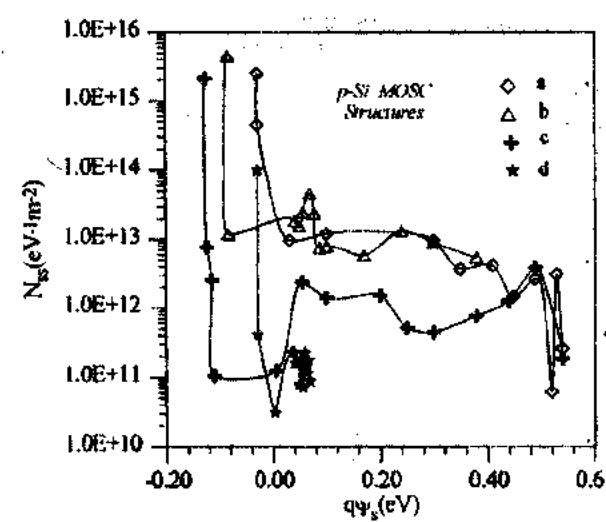


Fig.3.

According to the Terman method [11], used to calculate the interface state density, for every experimental point in the graphs, the voltage shift,  $\Delta V_G$ , was determined for the same

value of capacitance between the experimental curve and ideal curve. By using the equation

$$\Delta Q_{ss} = C_{ox} \Delta V_G / A_{ox} \quad , \quad (2)$$

the surface charge was calculated. This charge was drawn as a function of interface potential. The interface state density

was calculated from the slope of the curve  $Q_{ss}(\psi_s)$ . The interface state density was found as approximately  $10^{12}/\text{eVcm}^2$  in this study. At the same time, it was observed that the interface state density curves obtained in this study was closer the ideal curve [12].

- [1] E. Edward, S. Yang. Fundamentals of Semiconductor Devices, McGraw-Hill Company, New York, 1978.
- [2] T. Kilichoglu. Ph.D. Thesis, University of Dijle, 1988.
- [3] T. Kilichoglu, Z.Z. Ozturk, M.A. Ebeoglu and Z. Gulsun. Indian J. Pure App. Phys., 1993, 31, 718.
- [4] T. Kilichoglu, Z.Z. Ozturk, M.A. Ebeoglu, A. Turut, M. Ozdemir and A. Altindal. Indian J. Pure App. Phys., 1995, 33, 205.
- [5] M. Saglam, A. Turut, Ch. Nuhoglu, H. Efeoglu, T. Kilichoglu and M.A. Ebeoglu. Appl. Phys. A., 1997, 65, 33.
- [6] E.H.Nicollian.MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) Physics and Technology, 1982, John Wiley, New York.
- [7] G. Salace and J. Despujols. Thin Solid Films, 1989, 168, 11.
- [8] S. Kar, A. Raychaudhuri and A.K. Sinha. Applied Surface Science, 1991, 48/49, 264.
- [9] D. Landheer, J.A. Bardwell and K.B. Clark. J. Electrochem Soc., 1994, 141, 1309.
- [10] C.T. Sah. Fundamental of Solid-State Electronis, World Scientific, Singapore, 1991, 312.
- [11] L.M. Terman. Solid State Electron, 1962, 5, 285.
- [12] S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> Edn. 1981, Wiley, New York.

Ö. Çelik, T. Kılıçoglu, M. Enver Aydin, K. Akkuş, G. Güler

## p-Si/ANOD OKSİDİ/ AI STRUKTURUNUN TEMAS SƏRHƏDDİNDE HAL SIXLİĞİNİN TƏTBİQ EDİLƏN SABIT GƏRGİNLİKDƏN ASILILIĞININ TƏDQİQİ

Müxtəlif sabit gərginliklərin, tə'sirinin p-Si/anod oksidi strukturunun temas sərhəddinin xasselerine tə'sirini tedqiq etmək üçün, metal-oksid yarımkərıcı kondensatorlardan istifadə edilmişdir. Həcmi nisbəti 1:1 olan,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$  maddelerinin su mehlulundan istifadə edərək, sabit gərginliyin tə'siri şəraitində anod oksidi tebəqələri alınmışdır. MOY strukturları, hazırlanmış anod oksidinin üzərində, yüksək vakuüm şəraitində, Al-un çəkilmesi vasitəsilə elde edilmişdir. MOY tutumlarının zəif signalları otaq temperaturunda yerdeyişmə funksiyası kimi ölçülmüşdür. Sethi sixlığın təcrübü qiyməti, nezeri C-V əyrilərindən istifadə edərək, hesablanmışdır. MOY- strukturlarının sixlıqlarının bu qiymətləri bir-biri ilə müqayisə edildi. Göstərilmişdir ki, işdə alınmış səthi sixlıq əyriləri ideal hala yaxındır.

О. Челик, Т. Кылышоглу, М. Энвер Айдын, К. Аккылыч, Г. Гюлер

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА p-Si /АНОДНЫЙ ОКИСЕЛ/ AI СТРУКТУР В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИЛОЖЕННЫХ ПОСТОЯННЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Для изучения влияния различных постоянных напряжений на свойства границы раздела p-Si /анодный окисел/ были использованы металло-окисные полупроводниковые конденсаторы. Анодные окисные пленки были выращены в условиях приложенного постоянного напряжения с использованием водного раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$  в объемном соотношении 1:1. МОП-структуры были приготовлены нанесением Al на подготовленный слой анодного окисла в условиях высокого вакуума. Слабые сигналы МОП-емкостей были измерены как функция смещения при комнатной температуре. Экспериментальное значение плотности поверхностного состояния было вычислено с помощью теоретических C-V кривых. Эти значения плотностей МОП-структур сравнивались друг с другом. Показано, что кривые плотностей поверхностного состояния, полученные в работе, близки к идеальным.

---

**CONTENTS**


---

On mechanism of the electret effect in the polymers, dispersed by the particles of the piezoelectric materials.....	M.M. Kuliev, S.N. Niftiev, S.N. Musaeva, I.A. Faradzhzade, M.G.Shakhtakhtinsky, M.A.Kurbanov .....	3
The investigation of the normal oscillations frequencies and IR absorption spectrum intensity of the benzonitrile molecule.....	Z.I. Hadjiyev, CD. Demukhamedova .....	6
Influence of electro-erosion treatment on the Ni/6H-SiC contact parameters.....	O.A. Ageev, N.A. Kovalyov, A.M. Vasilenko, E.K. Husseynov, S.A. Ismailova .....	16
Conditions and methodical decisions by the creation of multicomponent laser-analizators for gaz-pollutants.....	O.I. Davarashvili, M.N. Enukashvili, N.P. Kekelidze, M.R. Metschvarishvili, E.V. Stepanov, A.N. Chusnutdinov, V.A. Aliyev .....	19
Negative resistance of Bi-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi structures .....	Ya.Yu. Guseinov .....	23
Nonlinear wave interaction under coherent population trapping conditions.....	Z A. Tagiev, N.V. Kerimova, R.J. Kasumova .....	25
Electrical properties of p-GaSe-n-InSe heterojunction .....	A.G. Bagirov .....	28
The stream luminescence in CaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu <sup>+</sup> single crystals .....	R.B. Jabbarov .....	30
Relationship between piezoelectric, thermophysical properties and interphase phenomena in the polymer-piezoelectric composites.....	A.I. Mamedov, M.A. Kurbanov, M.G. Shakhtakhtinsky, S.N. Musaeva, I.A. Faradzhzade .....	33
The superconducting properties of phases in the YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>6.5±j5</sub> (M=Sn,Fe) system.....	N.A. Eyubova .....	37
Three-jet decays of Higgs-boson.....	V.Z. Mustafaev .....	40
Free-carrier absorption in size-confined systems in a quantizing magnetic field. ....	.H.B. Ibrahimov .....	43
The role of charged residues in the spatial structure of the human immunoglobulin E pentapeptide.....	G.A. Agayeva .....	47
Spectral observations of old Nova <i>HR Del</i> .....	B. Babayev, M.S. Gadgiyev, L.Ch. Salmanova..	51
Relation between structure temperature and gelformation ability of water solutions of agar and agarose. . .	E.A. Masimov, A.A. Gasanov, R.N. Ismailova..	55
Recombination of holes in dislocation centers in an electric field.....	Z.A. Veliev, N.A. Kardashbekova..	59
Certain peculiarities of thickness and temperature dependences of electrical conductivity in Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>n</sub> amorphous films .....	M.M. Panakhov .....	61
The aging of green colour electroluminofors .....	O.B. Tagiyev, S.E. Hasanova .....	66
The reversible electrooptic effect with memory in smectic A liquid crystal with frequency inversed dielectric constant anisotropy .....	A.R. Imamaliyev, Sh.Sh. Shikalibeyli, M.B. Bananli, S.Z. Temirniyazova ..	68
Piroelectric effect in the Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S crystal. . .	O.A. Samedov, R.M. Sardarli, I.Sh. Sadikhov, I.I. Aslanov ..	71
Physico-chemical analysis of pure multicomponent silicate composition containing Pb .....	N.N. Aliyev, S.S. Abdullayeva .....	74
Investigation of the interface state density of p-Si/anodic oxide/Al structures obtained by application of various constant voltages.....	O. Chelik, T. Kilichoglu, M. Enver Aydin, K. Akkilich, G. Guler .....	77