

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

---

2

# Fizika

Cild

VII

2001

Bakı \* Elm

## CONCENTRATION PHASE TRANSITION IN $\alpha$ - AND $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te WITH Ag EXCESS

F.F. ALIYEV

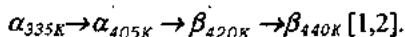
*Institute of Physics of Academy of Sciences of Azerbaijan  
370143, Baku, Husseyn Javid Avenue, 33*

N.A. VERDIYEVA

*State Oil Academy of Azerbaijan Republic  
370010, Baku, Azadlig avenue, 20*

It is established, that atoms of Ag in  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te form two sublattices of Ag atoms. At the transition from first stage Ag(I) to second one Ag(II) the concentrational phase transition in  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te takes place.

Silver telluride belongs to narrow-gap semiconductor, having high electron mobility and low lattice heat conductivity; it has structural phase transition within temperature interval 390-450 K according the scheme:



The phase transition entails a number of certain electrical and thermal peculiar properties changes. Therefore, research of electrical parameters concentration and temperature dependences is important for definition of application range in electronics.

The investigations with series of Ag<sub>2</sub>Te samples of stoichiometric composition with excess of Te (up to ~1,0 at.%) and Ag (up to 0,25 at.%) are carried out.

As well known [1], excess of Te up to 1,0 at.% does not initiate the second phase lost and leads to p-Ag<sub>2</sub>Te formation without any changes in crystal structure. At the same time it was determined that hole concentration is proportional to the Te content. Excess of Ag in homogeneity region leads to n-Ag<sub>2</sub>Te formation.

During researches of kinetic effects it was found out in n-Ag<sub>2</sub>Te that excess of Ag right up to ~1,0 at.% leads to increase of electron concentration in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te up to  $n \approx 5,0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , and up to  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te. Excess of Ag up to 0,12 at.% sharply decreases n: about on two degrees in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te and 1,5 in  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te (see the figure), in other words, there is concentration phase transition (CPT). This fact is not available in guides.

Authors supposed that silver can be an electron donor in chalcogenid of silver and give two electrons to conduction band ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{3+} + 2e^-$ ), two electron state formed while the process is localized due to interaction with lattice or vacancies or any another defects. Our date obtained on samples with Ag content up to 0,10 at. % in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te completely confirm the authors' statement [3]. The electron concentration in Ag<sub>2</sub>Te and in homogeneity region  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te from excess 0,12 increases proportional to the silver content. That means that excess of Ag plays the role of one-electron donor.

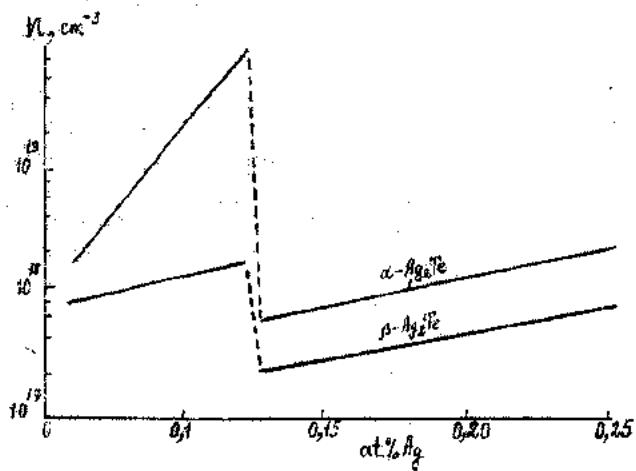


Fig. Electron concentration depending on excess of silver.

In the research [4] is noted, that there are two types of silver atoms with different structures in Ag<sub>2</sub>Te: Ag(I) is surrounded by four atoms of Te on 2,87; 2,91; 3,04 and 2,99 Å distances; atom of Ag(II) has five nearest neighbors on 3,04; 3,01; 2,95 and 2,85 Å distances. In both cases the cell holds 4(Ag<sub>2</sub>Te) and all atoms occupy 4 level position. According to [5], 6,5 Ag(I) is situated on 8 tetrahedral hollows and 11,5 Ag(II) - on 4 octahedral hollows in high temperature lattice of Ag<sub>2</sub>Te, so it statistically occupies 12 positions. By the model [6], 4 Ag(I) occupy 4 from 8 tetrahedral hollows, 2 Ag(II) hold in octahedral hollows with 50 % probability, and 2 Ag(III) situated in disordered form in two positions 16(e) (XXX) at  $X = 2/3$  and  $1/3$ .

Thus, atoms of Ag form two sublattices of silver atoms in both phases. During transition from first position Ag(I) to the second one Ag(II), the concentration phase transition in  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te takes place.

- [1] S.A. Aliev, F.F. Aliev, G.P. Pashaev. Neorgan. mat., 1993, v.29, № 8, p.1073-1077.
- [2] S.A. Aliev, F.F. Aliev, Z.S. Gasanov. FTT, 1998, v. 40, № 9, p.1693-1697.
- [3] I.A.Drabkin, B.Ya.Moyzes. FTP, 1987, v.21, 9, p.1715-1718.
- [4] A.I. Fruch. Z.Kristallogr., 1959, v.112, p. 44 - 52.
- [5] G. Llabres, P. Messien. Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 1968, v.37, № 5-8, p. 329.
- [6] P. Rahles. Zeit. Physics chem., 1936, v.31, p. 157 - 194.

F.F. ALIYEV, N.A. VERDIYEVA

F.F. Əliyev, N.Ə. Verdiyeva

## **Ag ARTIQLIĞI İLƏ $\alpha$ - VƏ $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te KRİSTALINDA KONSENTRASIYA FAZA KEÇİDİ**

Gümüş atomları Ag<sub>2</sub>Te kristalının  $\alpha$ - ve  $\beta$ -fazasında iki cür alt qəfəs emələ getirdiyi müəyyən olunmuşdur. Ag(I) vəziyyətindən Ag(II)-yə keçidində  $\alpha$ - ve  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te kristalında konsentrasiya faza keçidi baş verir.

**Ф.Ф. Алиев, Н.А. Вердиева**

## **КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В $\alpha$ - И $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te С ИЗБЫТКОМ Ag**

Установлено, что атомы Ag в  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te образуют две подрешетки атомов серебра. При переходе из первого положения Ag(I) во второе Ag(II) происходит концентрационный фазовый переход в  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te.

*Дата поступления: 20.04.01*

*Редактор: Ю.Г. Асадов*

# РАСЧЕТ ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ О-ТОЛУНИТРИЛ

С.Д. ДЕМУХАМЕДОВА, З.И. ГАДЖИЕВ  
Бакинский Государственный Университет  
370143, Баку, ул. З. Халилова, 23

Методами теоретической колебательной спектроскопии и квантовой химии произведено исследование частот нормальных колебаний ИК-спектра поглощения молекулы о-толунитрил. Произведена полная теоретическая интерпретация колебательного спектра молекулы о-толунитрил на основе полученных форм нормальных колебаний и распределения энергии по колебательным координатам. Получен набор силовых постоянных, практически точно описывающий экспериментальные частоты ИК-спектра молекулы о-толунитрил.

Ранее нами с помощью программ теоретического расчета колебательных спектров многоатомных молекул LEV было проведено исследование ИК-спектра поглощения молекулы бензонитрила [1]. В настоящей работе мы переходим к теоретическому исследованию следующей молекулы этого ряда – о-толунитрил. Расчеты проводились с помощью комплекса программ по расчету колебательных спектров многоатомных молекул LEV [2] по методу, изложенному в [3-6]. Экспериментальный ИК-спектр молекулы о-толунитрил взят нами из атласа Садтлера [7].

Геометрическая модель, номера атомов и система колебательных координат молекулы о-толунитрил представлены на рис.1.

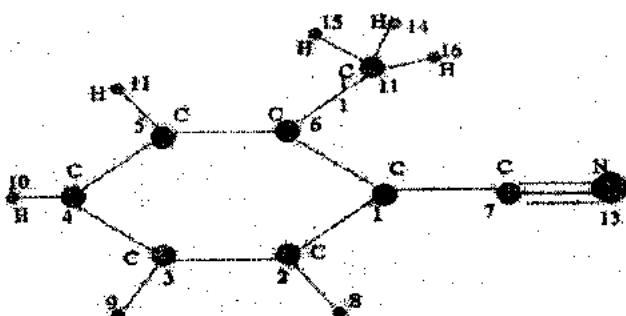


Рис.1. Геометрическая модель и нумерация атомов молекулы о-толунитрил.

Пространственная модель молекулы была создана с помощью фрагментарного метода расчета. В качестве

фрагментов нами были использованы модели молекулы бензонитрила и этана. В молекуле бензонитрила на связь  $C_6H_{12}$  накладывается группировка  $C-SH_3$ , из молекулы этана и фрагменты сшиваются по этой связи. В результате сшивки получена модель молекулы о-толунитрила, в которой полностью сохраняются все геометрические, силовые и электрооптические параметры соответствующих фрагментов, кроме параметров места сшивки, где длина сшиваемой связи остается как  $CH$  связь бензонитрила, т.е. ее значение намного меньше типичных значений для длины  $C-C$  связи. Для установления значения длины связи  $C_6-C_{12}$  в полученной модели о-толунитрила нами были проведены расчеты квантово-химическими методами MINDO/3, AM1 и PM3 сначала для отдельно взятой связи  $C_6-C_{12}$ , а затем, используя полученное для нее значение, этими же методами были оптимизированы все геометрические параметры молекулы о-толунитрила. В результате этих расчетов длина связи  $C_6-C_{12}$  получилась равной  $1,539\text{\AA}$ , а это очень близко к характерным значениям для длины химической связи  $C-C$ .

Начальные значения силовых параметров были взяты из молекул этана и бензонитрила, а начальные значения силовых параметров места сшивки рассчитаны методами квантовой химии. С таким набором параметров силового поля молекулы была решена прямая спектральная задача для молекулы о-толунитрила и получены начальные значения теоретических частот нормальных колебаний молекулы (см. табл.1). Частоты экспериментальных полос поглощения молекулы о-толунитрила также приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические частоты и интерпретация колебательного спектра молекулы о-толунитрил.

$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{теор. нач.}}$	$\nu_{\text{теор. кон.}}$	Форма колеб.	Колебательные координаты	Пот.эн., %	Кол. коорд.
1	2	3	4	5	6	7
342	364	343	0.443	$C_1C_2N_{13}$	39.541	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
			0.300	$C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12}$	30.138	$C_1C_7N_{13}$
			0.309	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$	26.886	$C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12}$
			0.218	$C_6C_1C_2C_1C_2C_3$		
389	373	401	0.192	$C_2C_1C_2$	34.424	$C_5C_6C_1$
			0.135	$C_6C_1C_2$	27.361	$C_2C_1C_2$
					17.956	$C_1C_1$
					6.674	$C_6C_1$
432	431	430	0.533	$C_4C_5C_6C_1C_6C_1$	65.086	$C_5C_6C_1C_6C_1C_1$
			0.357	$C_1C_2C_3C_4C_1C_2$	25.592	$C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12}$
			0.273	$C_5C_6C_1C_3C_1C_2$	7.440	$C_4C_5C_6H_1C_5H_1$
469	437	461	0.232	$C_6C_1C_7$	37.881	$C_7C_1C_2$

продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
			0.163	C <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	19.161	C <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
					13.783	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
					10.007	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
544	525	535	0.178	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	43.638	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.172	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	14.505	C <sub>3</sub> C <sub>12</sub>
			0.144	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	12.785	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
					10.610	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
					9.593	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
566	529	566	0.519	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	42.255	C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
			0.431	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	41.594	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
			0.388	C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub>	6.444	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>
			0.325	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>	6.017	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
694	717	706	0.214	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	32.131	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.207	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	30.170	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.179	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	17.677	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
					9.253	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
					7.001	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>
714	718	715	0.565	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	60.355	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
			0.545	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	18.467	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
			0.546	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	13.404	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
			0.508	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	6.900	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>
763	752	756	0.658	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	75.907	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>
			0.501	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	13.216	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
			0.433	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	9.824	C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
			0.345	C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		
816	818	814	0.336	C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	40.565	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.280	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	23.866	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>
			0.188	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	13.568	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
					13.372	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
					6.110	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
870	869	871	0.759	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	92.935	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>
			0.736	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>		
			0.417	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> H		
			0.354	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		
955	943	962	0.831	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	89.583	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>
			0.763	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	8.067	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
			0.532	C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		
			0.503	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		
982	969	987	0.514	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>	51.465	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
			0.514	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	32.007	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.221	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	6.732	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>
1010	979	1005	0.912	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	85.287	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>
			0.905	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	14.357	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
			0.506	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	68.098	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.502	C <sub>5</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	12.998	C <sub>5</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
					10.074	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
1024	1027	1028	0.262	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>		
			0.255	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>		
			0.196	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>		
1045	1027	1047	0.790	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	76.622	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
			0.395	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>	13.035	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>
			0.395	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>		
			0.386	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>		
1110	1091	1106	0.371	H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	35.553	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.361	H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	29.455	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.291	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	11.800	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.268	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>	10.926	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
1160	1157	1151	0.636	H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	75.248	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.625	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	22.402	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.557	H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>		
			0.549	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		
			0.428	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		

**РАСЧЕТ ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ О-ТОЛУНИТРИЛ**

продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
1208	1219	1204	0.383	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	27.604	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
			0.381	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	23.230	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.270	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	22.158	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.244	H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	18.290	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1250	1259	1253	0.701	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	48.135	H <sub>1</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.616	H <sub>11</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub>	20.253	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>
			0.316	H <sub>9</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	19.426	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1288	1292	1284	0.603	C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	35.412	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.531	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	30.666	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.332	H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	19.086	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>
			0.328	H <sub>9</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	5.122	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
1306	1319	1301	0.275	H <sub>15</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	85.115	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.238	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		
			0.212	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>		
			0.207	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>		
1376	1389	1379	0.626	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	52.464	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
			0.609	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>	37.355	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>
			0.602	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	5.535	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.602	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>		
			0.596	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>		
1432	1443	1437	0.712	H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	55.522	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.642	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	25.060	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.637	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	12.540	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>
			0.551	H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>		
1456	1459	1455	1.041	H <sub>15</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	69.192	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>
			0.981	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	10.340	C <sub>5</sub> C <sub>1</sub>
			0.349	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>	9.803	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
			0.695	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8.730	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
1456	1459	1455	1.289	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>	87.230	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>
			0.645	H <sub>15</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	12.104	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> C <sub>16</sub>
			0.644	H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>		
			0.405	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>		
1492	1509	1495	0.591	H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	49.009	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.562	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	39.002	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.545	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	5.095	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>
			0.526	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>		
1602	1619	1610	0.309	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	77.607	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.253	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	6.124	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.244	C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	5.421	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.238	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		
1620	1635	1619	0.362	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	73.220	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.321	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	7.847	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>
			0.280	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	7.724	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
			0.268	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	5.537	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>
			0.256	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>		
2234	2265	2233	0.407	C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>	89.768	C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>
			0.271	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	9.852	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
2850	2804	2849	0.586	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	99.658	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
			0.586	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>		
			0.586	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>		
2920	2967	2919	0.863	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	99.785	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
			0.433	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>		
			0.430	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>		
2920	2967	2920	0.748	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>	99.733	H <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
			0.747	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>		
2967	3057		0.695	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	99.030	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
			0.665	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>		
			0.309	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub>		
3056	3057		0.264	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	99.004	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
			0.602	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>		
			0.598	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>		
			0.458	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>		
			0.400	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		

продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
	3057	3063	0.685	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	98.987	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>
			0.676	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		
			0.299	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		
	3063	3069	0.602	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	98.936	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>
			0.599	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		
			0.435	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
			0.424	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>		
	3070					

Из таблицы 1 видно, что теоретически рассчитанные и экспериментальные частоты о-толунитрила достаточно отличаются. Для уточнения теоретических частот нормальных колебаний молекулы о-толунитрила нами была решена обратная спектральная задача. С учетом особенностей молекулы о-толунитрил обратная задача была поставлена в отдельности для плоских и неплоских колебаний молекулы и решалась в три этапа. Сначала обратная спектральная задача была поставлена для теоретических частот и соответствующих колебательных координат плоских колебаний всей молекулы о-толунитрила, за исключением колебаний группы C-CH<sub>3</sub>. На втором этапе ставилась обратная спектральная задача для частот, соот-

ветствующих колебательным координатам группы C-CH<sub>3</sub>. На третьем этапе обратная спектральная задача решалась для колебательных координат выхода из плоскости. Полученные после решения обратной спектральной задачи, значения частот нормальных колебаний молекулы о-толунитрил также приведены в таблице 1.

Сравнение теоретически вычисленных частот нормальных колебаний и экспериментальных частот ИК полос поглощения молекулы о-толунитрил показано на рис.2, где представлен график отношения  $\nu_{\text{вычисл.}} / \nu_{\text{эксп.}}$ . Как видно из графика, разброс точек, соответствующий отношению  $\nu_{\text{вычисл.}} / \nu_{\text{эксп.}}$ , близок к 1-му и отклонение составляет не более 2-3 %.

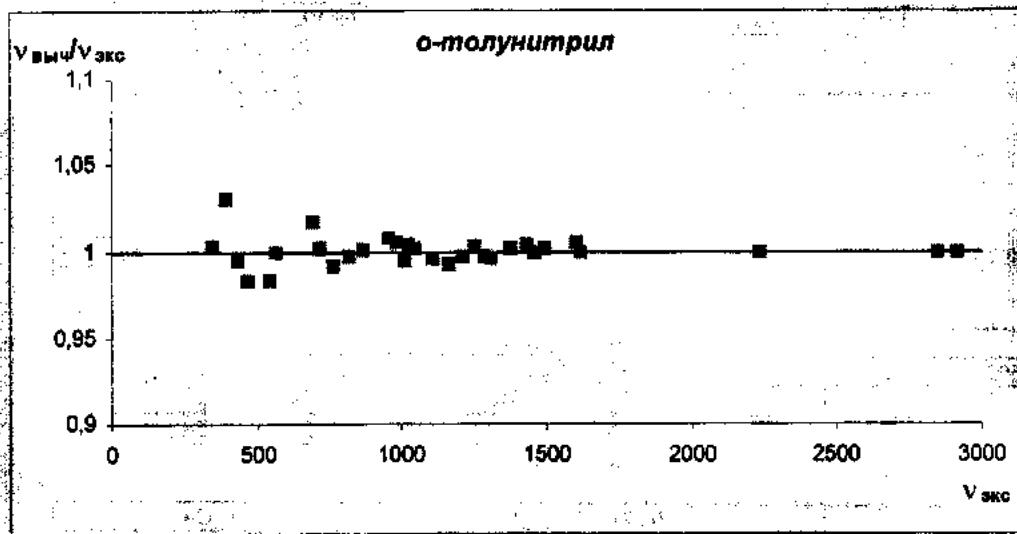


Рис.2. Графическая зависимость  $\nu_{\text{вычисл.}} / \nu_{\text{эксп.}}$  от  $\nu_{\text{эксп.}}$ .

Проведем анализ полученных частот нормальных колебаний молекулы о-толунитрил.

Анализ распределения потенциальной энергии по колебательным координатам и форм нормальных колебаний молекулы о-толунитрил (см. таблицу 1) показывает, что частоты, соответствующие колебаниям выхода из плоскости молекулы, наблюдаются в области 300-1000 см<sup>-1</sup>. Потенциальная энергия наблюдаемых в этом интервале частот поглощения 342, 430, 566, 706, 715, 756, 871, 962 и 1005 см<sup>-1</sup> в основном локализована в колебательных координатах кручения C<sub>3</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> и координатах выхода из плоскости C-H связей: C<sub>4</sub>C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>C<sub>3</sub>C<sub>12</sub>C<sub>8</sub>C<sub>12</sub> и C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>C<sub>7</sub>. Потенциальная энергия частот 756, 871, 962 см<sup>-1</sup> в основном зависит от одного типа колебательных координат выхода из плоскости - C<sub>4</sub>C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Потенциальная энергия других частот локализована в двух координатах выхода из плоскости. Наряду с выше-

отмеченными частотами, в этом интервале наблюдаются частоты нормальных колебаний 405, 461, 535, 706, 814, 987 см<sup>-1</sup>, потенциальная энергия которых сконцентрирована, в основном, в колебательных координатах C<sub>3</sub>C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>C<sub>1</sub> и C<sub>6</sub>C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>.

Потенциальная энергия частот, наблюдавшихся в области 1000 - 1650 см<sup>-1</sup>, локализована в связях кольца и углах между C-H связями и связями кольца. Необходимо отметить, что основная часть потенциальной энергии частот 1028, 1106, 1301, 1610 и 1619 см<sup>-1</sup> приходится на долю C-C связей кольца. Так, для полос поглощения 1301, 1610, 1619 и 1028 см<sup>-1</sup>, потенциальная энергия связи C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> составляет соответственно 85 %, 77 %, 73 % и 68 %. А это показывает, что эти частоты характеристичны для бензольного кольца. Эти результаты теоретического расчета полностью совпадают с обычной расшифровкой данных экспериментального спектра. Основная часть по-

тенциальной энергии частот 1160, 1250, 1284, 1437, 1492  $\text{cm}^{-1}$  локализована в угловой координате  $\text{H}_1\text{C}_5\text{C}_6$  и координате связи  $\text{C}_6\text{C}_1$ . Остальная часть потенциальной энергии в различной степени локализована в той или другой колебательной координате. Эти частоты нехарактеристичные, так как в распределении потенциальной энергии этих частот участвуют смешанные координаты. Третья группа частот, наблюдаемая благодаря особенностям структуры молекулы о-толунитрил в этой области спектра - это частоты 1043, 1379, 1455, 1495  $\text{cm}^{-1}$ . Потенциальная энергия, соответствующая этим частотам, в основном локализована в координатах  $\text{C}_6\text{C}_{12}\text{H}_{16}$  и  $\text{H}_{14}\text{C}_{12}\text{H}_{15}$ , на долю которых приходится 70-85 % потенциальной энергии. Локализация основной части энергии в структурном элементе молекулы  $\text{C}-\text{CH}_3$  позволяет сделать вывод, что эти частоты характеристичны и соответствуют деформационным колебаниям этой группы.

В интервале частот 2000-3100  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются частоты 2234, 2850, 2920, 3057, 3063, 3068  $\text{cm}^{-1}$ . Потенциальная энергия этих частот локализована соответственно в колебательных координатах  $\text{C}_7\text{N}_3$  (89 %),  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$  (98 %),  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$  (99 %),  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  (98,9 %). Эти частоты полностью сохраняют свою характеристичность. Наблюдение этих полос поглощения однозначно связано с присутствием соответствующих связей  $\text{C}-\text{H}$  или  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

По формам нормальных колебаний в интервале частот 300-1000  $\text{cm}^{-1}$  полосы ИК-спектра поглощения молекулы о-толунитрила, соответствующие изменениям координат выхода из плоскости, можно разделить на три типа.

1-ый тип полос поглощения (частоты 343 и 566  $\text{cm}^{-1}$ ) наблюдается за счет изменения колебательных координат  $\text{C}_1\text{C}_7\text{N}_{13}$ ,  $\text{C}_1\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_{12}\text{C}_6\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2$ ,  $\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_7\text{C}_1\text{C}_7$ ,  $\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_3$ ,  $\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_4$ . Эти полосы поглощения появляются за счет участия всех существующих типов координат выхода из плоскости.

2-ой тип полос поглощения - это частоты 430 и 715  $\text{cm}^{-1}$ , которые появляются за счет крутильных колебаний кольцевых связей.

3-ий тип полос поглощения, соответствующий колебательным координатам выхода из плоскости, возникает за счет участия всех колебательных координат выхода из плоскости  $\text{C}-\text{H}$  связей молекулы о-толунитрила, за исключением колебательной координаты выхода из плоскости связи  $\text{C}_1-\text{C}_7$ . При возникновении этих полос поглощения колебательные координаты выхода из плоскости участвуют в различной степени. Характеристичность этих полос поглощения по формам нормальных колебаний молекулы полностью сохраняется. Кроме того, наблюда-

ются полосы поглощения с частотами 535 и 706  $\text{cm}^{-1}$ , которые возникают за счет изменения угловых координат кольца. В появлении частоты 814  $\text{cm}^{-1}$ , кроме вышеуказанных колебательных координат, принимает участие еще колебательная координата  $\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_9$ . Таким образом, в ИК-спектре поглощения молекулы о-толунитрила полосы поглощения, соответствующие угловым координатам кольца, т.е. деформационным колебаниям кольца, наблюдаются в низкочастотной области спектра. За счет изменения угловых координат  $\text{C}_6\text{C}_{12}\text{H}_{15}$ ,  $\text{C}_6\text{C}_{12}\text{H}_{14}$  и  $\text{H}_{14}\text{C}_{12}\text{H}_{16}$  появляется полоса поглощения 987  $\text{cm}^{-1}$ .

Полосы поглощения, наблюдаемые в области 1000 - 1650  $\text{cm}^{-1}$ , появляются в основном за счет колебаний кольцевых связей и углов между связями кольца, а также колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}_1-\text{C}_7$ . Кроме этих координат в появлении полос поглощения в этой области спектра участвуют координаты группы  $\text{C}-\text{CH}_3$ . Проявление полос, соответствующих частотам 1151, 1253, 1234, 1437, 1495  $\text{cm}^{-1}$ , связано с изменением угловых координат, образуемых связями  $\text{CH}$  и  $\text{C}_1\text{C}_7$  со связями кольца. Частоты поглощения 1047, 1379, 1455  $\text{cm}^{-1}$  связаны с колебательными координатами структурного элемента  $\text{C}-\text{CH}_3$ .

Природа полос поглощения 1301, 1610, 1619  $\text{cm}^{-1}$  связана с угловыми координатами между  $\text{CH}$  связями и связями, образующими кольцо, кроме того в появлении этих полос участвуют колебания связей самого кольца.

Наблюдаемые в высокочастотной области спектра частоты связаны с колебаниями  $\text{CH}$  связей, входящих в группу  $\text{CH}_3$  и колебаниями связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ . И, как видно из таблицы 1, полосы поглощения в этой области спектра полностью сохраняют свою характеристичность.

Таким образом, с помощью анализа распределения потенциальной энергии по различным колебательным координатам, а также анализа форм нормальных колебаний, нами была установлена природа каждой полосы поглощения молекулы о-толунитрил.

При решении обратной спектральной задачи особую роль играет выбор силовых постоянных и интервала их изменения. Поэтому при выборе этих параметров был использован анализ результатов прямой спектральной задачи, а также учтены особенности обратной задачи. В процессе решения обратной спектральной задачи о-толунитрила варьировалось меньше половины силовых постоянных (45 %). В таблице 2 приведены начальные значения варьируемых силовых постоянных, интервал их изменения, а также конечные значения силовых постоянных, полученные после решения обратных спектральных задач для о-толунитрила, с набором которых были получены теоретические частоты, приведенные в таблице 1.

Таблица 2. Силовые постоянные молекулы о-толунитрил.

Нач. знач.	Интервал изменения	Конеч. знач.	Соответствующие значения координат
11.095	1.00	10.854	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_1\text{C}_2$ (1-1)
8.09	0.800	6.791	$\text{C}_1\text{C}_7 - \text{C}_1\text{C}_7$ (7-7)
27.70	2.000	27.443	$\text{C}_7\text{N}_{13} - \text{C}_7\text{N}_{13}$ (43-43)
0.835	0.800	0.841	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_1\text{C}_3$ (1-2)
0.544	0.200	0.541	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2$ (1-13)
0.115	0.110	0.151	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_1\text{C}_2\text{H}_8$ (1-21)
-0.397	0.400	-0.403	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{H}_8\text{C}_2\text{C}_3$ (1-22)
1.129	0.900	1.11	$\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2$ (13-13)
0.669	0.400	0.996	$\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_7 - \text{C}_6\text{C}_1\text{C}_7$ (19-19)
-0.169	0.002	-0.188	$\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ (13-14)
-0.064	0.002	-0.096	$\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_7 - \text{C}_2\text{C}_2\text{C}_3$ (19-20)

II этап				
8.08	0.800	7.760	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> - C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>	(12-12)
8.03	0.800	7.779	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>14</sub>	(45-45)
0.460	0.200	0.659	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> - C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	(12-48)
0.669	0.300	0.755	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> - C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>	(29-29)
0.920	0.400	0.984	C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> - C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	(48-48)
0.710	0.400	0.700	C <sub>15</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> - H <sub>15</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	(51-51)

III этап				
0.410	0.400	0.293	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub> - C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>	(44-44)
0.643	0.300	0.743	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> C <sub>7</sub>	(31-31)
0.249	0.100	0.386	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</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>	(37-37)
0.171	0.080	0.108	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> - C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	(37-38)
0.107	0.050	0.091	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>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	(31-32)
0.212	0.100	0.201	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</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>	(32-37)
0.643	0.300	0.570	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> - C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>12</sub>	(36-36)
0.242	0.100	0.268	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>12</sub> - C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	(36-41)

Из таблицы 1 видно, что получено довольно хорошее соответствие между экспериментально наблюдаемыми и теоретическими частотами молекулы о-толунитрил. Окончательные значения силовых постоянных, полученные после решения обратной спектральной задачи молекулы о-толунитрил, практически не отличаются от на-

чальных значений силовых постоянных. А это, в свою очередь, подтверждает правильность сделанного отнесения начальных теоретических частот к экспериментальным частотам, а также удачный выбор интервала изменения силовых постоянных при решении обратной спектральной задачи.

- [1] З.И.Гаджиев, С.Д.Демухамедова. Fizika, 2000, 6, №4, 6-15.
- [2] М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И.Степанов. Колебания молекул. М., Наука, 1972.
- [3] Л.А.Грибов. Введение в молекулярную спектроскопию. М., Наука, 1976.
- [4] Л.А.Грибов, В.А.Дементьев. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., Наука, 1981.
- [5] Л.А.Грибов, В.А.Дементьев. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. Москва. Наука. 1989 г.
- [6] Л.А.Грибов. Light Elucidation of Vibrations. Описание программы и инструкция пользователю. ООО "Инлан", 1995 г.
- [7] The Saddler standard spectra infrared grating spectra Philadelphia: Saddler research laboratories. 1978.

S.D. Demuhamedova, Z.I. Haciyev

## O-TOLUNITRİL MOLEKULUNUN NORMAL RƏQSLƏRİNİN TEZLİYİNİN HESABLANMASI

O-tolunitril molekulunun İQ spektrinin normal rəqslerinin tezlikleri nezəri rəqs spektroskopiyası ve kvant kimyası metodları ilə tədqiq olunmuşdur. O-tolunitril molekulunun normal rəqs tezliklerinin, rəqsin formasına və potensial enerjisinin rəqs koordinatına görə paylanmasına əsasən nezəri interpretasiyası verilmişdir. Qüvvə sabitləri toplusu üçün alınmış qiymətlər o-tolunitril molekulunun təcrübə İQ udma zolaqlarını tezliklərinə praktiki olaraq tam uyğun gəlir.

S.D. Demukhamedova, Z.I. Hadjiyev

## CALCULATION OF FREQUENCIES OF THE NORMAL OSCILLATIONS OF O-TOLUNITRILE

The frequencies of normal oscillation of the o-tolunitrile IR-absorption spectrum were investigated by the methods of theoretical vibratory spectroscopy. The full theoretical interpretation of o-tolunitrile molecule vibration spectrum has been carried out on the base of the both normal oscillations of the obtained forms and energy distribution on vibratory coordinates. The set of the force constants and electrooptic parameters described the experimental IR-spectrum of the o-tolunitrile molecule is obtained.

Дата поступления: 06.04.01

Редактор: М.К. Керимов

## СОСТАВНЫЕ КРЕМНИЕВЫЕ ДИОДЫ ШОТТКИ

**Э.А. ДЖАФАРОВА, А.Л. ШАБАЛОВ, Ш.А. АЛИХАНОВА**

*Институт Физики АН Азербайджана*

*Баку, 370143, пр. Г. Джавида, 33*

**З.А. ИСКЕНДЕР-ЗАДЕ**

*Азербайджанский Технический Университет,*

*Баку, 370143, пр. Г. Джавида 27*

Описана технология изготовления диодов Шоттки с контактом и с охранным кольцом. Исследованы вольтамперные и ёмкостные характеристики указанных структур. Показано, что введение туннельно тонкого окисла значительно уменьшает (на два порядка) токи утечки, увеличивает в два раза высоту потенциального барьера и на ~25 % - пробивное напряжение.

### **Введение**

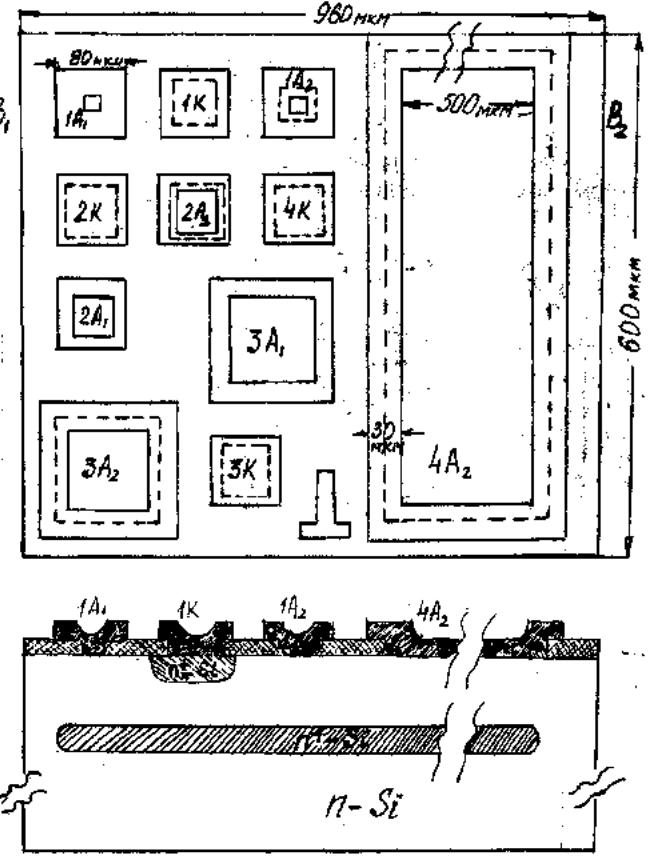
Диоды Шоттки (ДШ) широко используются в различных электрических устройствах полупроводниковой техники. Интерес к исследованиям ДШ сохраняется и до настоящего времени [1-4]. Наличие токов утечки в ДШ значительно ухудшает их параметры и вызывает их деградацию. Для устранения токов утечки используют различные способы, такие как создание охранного кольцевого р-п перехода, использование кольцевого барьера Шоттки с другим металлом, имеющим большую работу выхода. Введение диэлектрических туннельных слоев между металлом и полупроводником позволяет увеличивать высоту потенциального барьера [5-7]. Нами исследованы ДШ с контактом Al-nSi (I группа) и с охранным кольцом Al-SiO<sub>2</sub>-nSi (II группа) с целью выявления влияния охранного кольца на токи утечки.

### **Исследуемые образцы**

ДШ получены на подложке n-Si с  $\rho=10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , имеющей скрытый p<sup>+</sup> слой толщиной 5-6 мкм с  $\rho=0,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  для уменьшения последовательного сопротивления толщи полупроводника. На кремниевой пластине со скрытым слоем при  $T=1200^\circ\text{C}$  выращивали epitаксиальный слой, легированный фосфором (толщиной 5 мкм) с  $\rho=0,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Комбинированным термическим окислением (в сухом, влажном и сухом кислороде) при  $1050^\circ\text{C}$  выращивали окисел толщиной 0,4 мкм. Контроль толщины осуществлялся методом сопоставления с таблицей цветов, по интерференционной картине, получаемой при стравливании части окисла до кремния. Такое комбинированное окисление обеспечивает получение необходимых свойств границы раздела Si-SiO<sub>2</sub> и свойств слоя SiO<sub>2</sub>, и возможно более короткое время выращивания слоя необходимой толщины. Таким образом, этот окисел служит защитным слоем. Протравливанием окисла в определенных областях уменьшали толщину окисла до 12 нм, что позволяло туннелированию электронов. Наличие туннельно тонкого окисла  $d_{ox}$  увеличивает высоту потенциального барьера на величину  $\frac{kT}{q} d_{ox} \sqrt{\chi}$ , где  $\chi$  - средняя высота

барьера для электронов, туннелирующих через диэлектрик из зоны проводимости полупроводника в металл.

Изучаемые структуры (рис.1а – вид сверху, 1б – сечение по линии B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>) имеют площади барьеров  $4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$  (1),



*Рис. 1. Геометрия изучаемых структур (а – вид сверху, б – сечение по линии B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>).*

$2,5 \cdot 10^{-5}$  (2),  $1 \cdot 10^{-4}$  (3) и  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$  (4). Здесь A<sub>1</sub> – анод простых ДШ Al-nSi, A<sub>2</sub> – Al-nSi + Al-SiO<sub>2</sub> – nSi – составных ДШ, K – планарный омический контакт к базовому слою. Этот контакт (Al) напылялся термически с толщиной  $d = 1 \text{ мкм}$  на очищенную поверхность кремния. После этого проводили фотолитографию по формированию разводки и контактных площадок. В пластине, предварительно очищенные в кипящем деметилформамиде, вжигание Al проводили в диффузионной печи при  $510^\circ\text{C}$  в среде азота. Для уменьшения сопротивления омического

барьера для электронов, туннелирующих через диэлектрик из зоны проводимости полупроводника в металл.

контакта под контактом диффузией фосфора создавали сильнолегированный  $n^+$ -слой. На рисунке составной ДШ большой площади представлен с разрывом ( $4A_2$ ). Простой ДШ находится на второй половине чипа размером  $960 \text{ мкм} \times 600 \text{ мкм}$ , на левой половине которого создавались ДШ с охранным кольцом в виде p-n перехода. Размер всего кристаллика с тестовыми структурами был  $960 \text{ мкм} \times 1200 \text{ мкм}$ , поэтому на кристалле Si диаметром 80 мм в едином технологическом цикле создавалось одновременно несколько десятков структур. Были исследованы вольтамперные и вольтфарадные характеристики указанных структур.

### Экспериментальные результаты

Наличие туннельного тонкого окисла ( $d_{\text{ox}} \approx 12 \text{ нм}$ ) значительно улучшает параметры диодов Шоттки (рис.2). Прямая ветвь ВАХ изучаемых составных ДШ экспоненциально зависит от приложенного напряжения.

$$\text{Коэффициент неидеальности } n = \frac{q}{kT} \frac{\Delta U_{\text{пр}}}{\Delta \ln J_{\text{пр}}} \text{ для}$$

ДШ с охранной ступенькой окисла порядка  $\approx 1,1$  и не меняется с площадью диода (рис.3). Токи в обратном направлении значительно (на два порядка) уменьшаются для ДШ с составной ступенькой окисла. Сравнительные параметры этих групп диодов приведены в таблице.

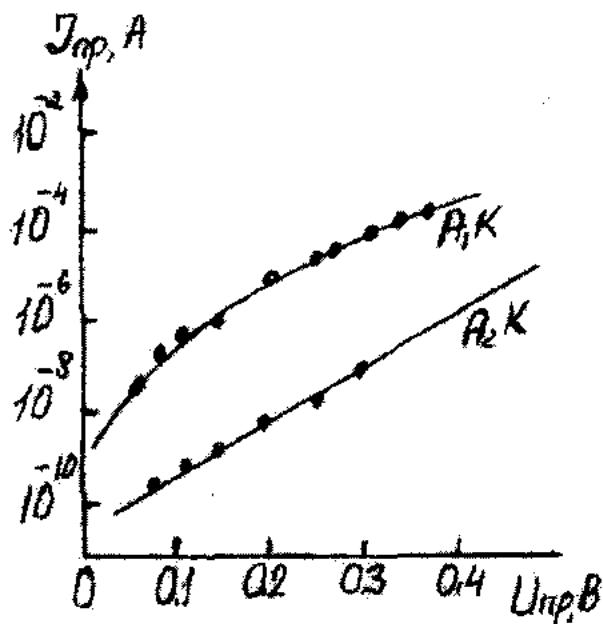


Рис. 2. Прямая ВАХ простых ( $A_1K$ ) и составных ( $A_2K$ ) диодов Шоттки.

Результаты исследования показывают, что введение охранного кольца в виде ступеньки окисла значительно улучшает параметры составного ДШ. Для составного ДШ при  $U_{\text{пр}} = 0,5 \text{ В}$  плотность прямого тока достигает

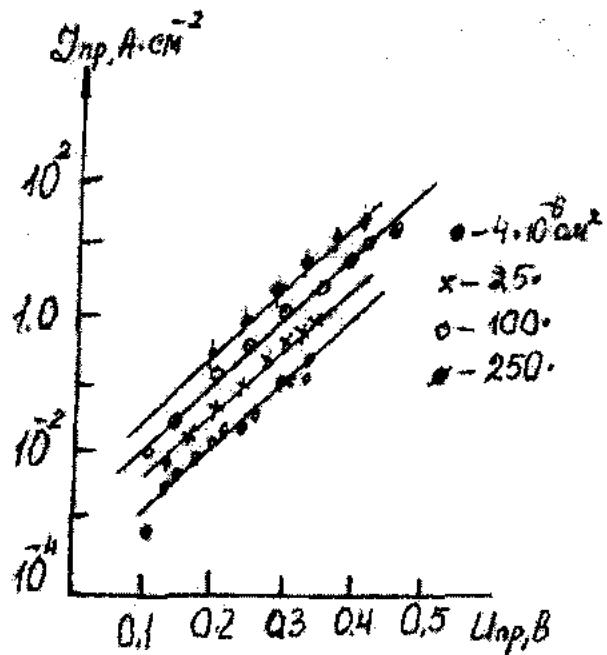


Рис. 3. ВАХ диодов Шоттки с охранной ступенькой окисла.

почти  $100 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$  (рис.3). С увеличением площади диода прямые токи уменьшаются при  $U_{\text{пр}} = \text{const}$ . Обратные токи не стабильны в процессе измерения. Для их стабилизации выдерживали образцы под обратным напряжением ( $U_{\text{обр}} = 3-5 \text{ В}$ ) в течение некоторого времени (15-30 мин).

Таблица

Параметры	Al-pSi	Al-pSi + Al-SiO <sub>2</sub> - nSi
Толщина окисла (нм)	-	12
Высота барьера (эВ)	0,3	0,7
Обратный ток при 2В (А)	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Пробивное напряжение (В)	7	9

Емкость исследуемых структур измерялась мостовым методом с использованием моста МИП-300. При  $f = 100 \text{ кГц}$  емкость ДШ малой площади  $S < 10^{-4} \text{ см}^2$  была порядка 20 пФ и не менялась с напряжением, что свидетельствует о вкладе паразитных емкостей. Емкость диодов Шоттки с  $S = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$  порядка 200 пФ, наклон зависимости  $C(U_{\text{обр}})$  соответствует  $C \propto \sqrt{U}$ , емкостное напряжение отсечки  $U_{\text{обр}}^C \approx 0,3 \text{ В}$ , что характерно для барьера Шоттки.

### Выводы

Таким образом, показано, что введение тонкой диэлектрической прослойки ( $d \approx 12 \text{ нм}$ ) между металлом и полупроводником на основе n-Si с  $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  сильно влияет на параметры ДШ ( $\phi_b, U_{\text{обр}}, U_{\text{проб}}$ ), вызывая увеличение высоты барьера, уменьшение обратных токов (на 2 порядка) и увеличение пробивного напряжения (до 9 В).

- [1] А.Я. Вуль, С.В. Козырев, В.И. Федоров. ФТП, 1981, 15, 1, 142.
- [2] А.Я. Вуль, А.Т. Дадейкин, Ю.С. Зинчик. ФТП, 1983, 17, 8, 1471.

- [3] А.Я. Вуль, Ю.С. Зинчик, С.В. Козырев. ФТП, 1979, 20, 5, 1274.
- [4] М.В. Тагаев. Укр. Физ. Журнал, 2000, 45, 3, 364.

## СОСТАВНЫЕ КРЕМНИЕВЫЕ ЛИОДЫ ШОТТКИ

- [5] H.C.Card, E.H.Rhoderick. J. Phys. D. Appl. Phys., 1971, 4, 1589.
- [6] H.C.Card, E.H.Rhoderick. Solid State Electronics, 1973, 16, 3, 363.
- [7] H.C. Card. Solid State Electronics, 1975, 18, 881.

**Ə.Ə. Cəfərova, Z.A. İskəndərzadə, A.L. Şabalov, Ş.A. Əlixanova**

## **MÜRƏKKƏB TƏRKİBLİ SİLİSİUM ŞOTTKİ DİODLARI**

Kontaktlı ve mühafizə helqeli Şottki diodlarının hazırlanma texnologiyası təsvir olunur. Gösterilən strukturların voltamper və volttutum xarakteristikaları tədqiq olunmuşdur. Gösterilmişdir ki, nazik tunel oksidinin tətbiq edilməsi cərəyan itgisini xeyli azaldır, potensial baryerin hündürlüyünü və deşə bilən gərginliyi artırır.

**E.A. Jafarova, Z.A. Iskenderzade, A.L. Shabalov, Sh.A. Alianova**

## **COMPOSITE SILICON SCHOTTKY DIODES**

The production process of Schottky diodes with contact and with a security ring is circumscribed. Volt-ampere and volt capacity performances of the indicated structures are investigated. Is shown that the introduction of tunnel thin oxide considerably reduces leakage currents and increases height of a potential barrier and break down voltage.

*Дата поступления: 02.04.01*

*Редактор: С.И. Мехмисеа*

# ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ИМПУЛЬСНОГО НЕКОГЕРЕНТНОГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

**Ф.Д. КАСИМОВ, С.А. ИСМАЙЛОВА**

*Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое Агентство  
370106, Баку, пр. Азадлыг 159*

**Г.П. КЕМЕРЧЕВ**

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

Исследовано влияние импульсной термообработки на фотоэлектрические свойства пленок поликристаллического кремния. Показано, что образцы до термообработки имеют полностью симметричные темновые и световые ВАХ, поведение которых после термообработки существенно изменяется - величина коэффициента симметрии достигает 20.

Пленки поликристаллического кремния (ППК) среднего уровня легирования представляют большой интерес, благодаря наличию на границах их зерен глубоких ловушек и обусловленных ими областей пространственного заряда [1, 2], параметры которых весьма чувствительны к различного рода внешним воздействиям, вследствие чего они являются функциональными элементами [3].

Известно, что электроформовка импульсами тока ППК приводит к появлению эффектов памяти, аномального фотонапряжения (АФН) и отрицательной емкости [4-6]. При этом ВАХ ППК, практически симметричные относительно полярности приложенного напряжения, в результате электроформовки приобретают диодный характер.

Предложенный в [7] механизм возникновения асимметрии ВАХ ППК предполагает тепловой пробой одного из двух барьераных слоев на противоположных границах зерен в направлении протекания тока, а именно того, который при данной полярности формующего напряжения оказывается обратно-смещенным.

АФН-эффект в ППК несомненно представляет интерес с точки зрения разработки планарных солнечных элементов, не требующих создания дополнительных р-п-переходов и обладающих высоким коэффициентом преобразования.

Однако электроформовка импульсами тока индивидуально каждого элемента требует больших затрат времени и поэтому нерентабельна при массовом производстве. В последнее время широкое распространение получили методы быстрой импульсной термообработки кремниевых пластин с помощью некогерентного ИК-излучения, которое позволяет повысить скорость термических процессов и одновременно уменьшить время их проведения [8].

В данной работе исследовалась возможность формовки ППК импульсной термообработкой (ИТО) с помощью ИК-излучения на установке ИТО-18МВ, описанной в [9].

Исследовались ППК, выращенные совместно с epitаксиальными пленками n-типа проводимости (толщиной 5 мкм, концентрация легирующих атомов фосфора  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) на локально маскированной подложке КДБ-10 по технологии, изложенной в [10]. Образцы представляли собой резисторы прямоугольной формы с линейными

размерами  $400 \times 40 \text{ мкм}^2$  и контактными площадками  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ . Под алюминиевые площадки электродов проводилась дополнительная диффузия атомов фосфора для создания омических контактов.

Измерения фото-ЭДС, темновых и световых ВАХ при освещенности 2000 лк проводилась как до ИТО, так и после нее, причем часть образцов в процессе ИТО располагалась рабочей стороной к ИК излучателю, а другая - подложкой. Отжиг проводился при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 30 с.

Измерения, проведенные на исходных образцах, обнаружили практически полную симметрию как темновых, так и световых ВАХ относительно полярности напряжения (рис. 1). Сопротивление образцов на начальном участке ВАХ (до напряжения  $\pm 1 \text{ В}$ ) было  $\sim 2-5 \text{ М}\Omega$ , а при освещении - падало примерно в 3 раза. Измерения в вентильном режиме показали наличие незначительного напряжения холостого хода  $U_{xx}$  (порядка 10 мВ).

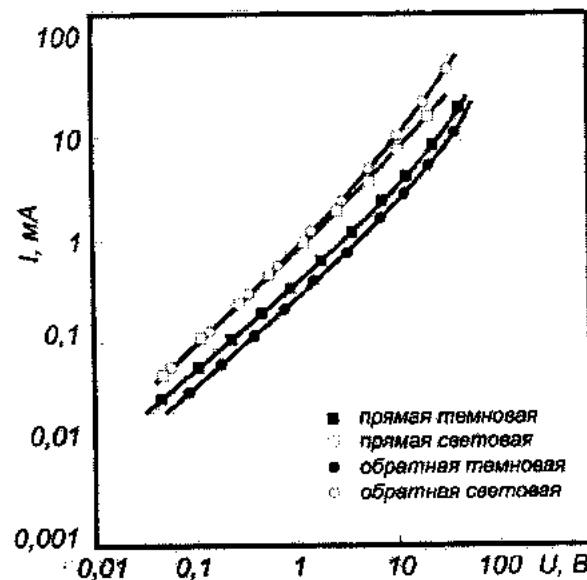


Рис. 1. ВАХ структур до ИТО.

Влияние ИТО на параметры образцов, расположенных подложкой к излучателю, выразилось только в увеличении сопротивления образцов на начальном участке

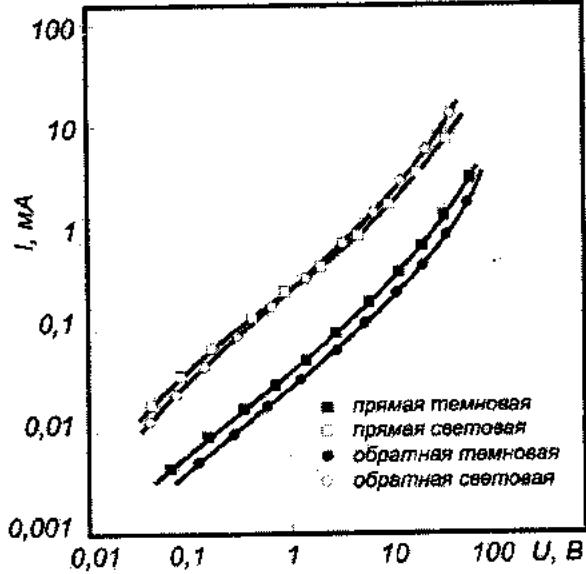


Рис. 2. ВАХ структур после ИТО тыльной стороны.

примерно в 2 раза. Симметрия ВАХ и величина  $U_{xx}$  остались практически неизменными (рис. 2).

Измерения же после ИТО образцов, расположенных рабочей стороной к излучателю, показали совершенно другую картину (рис. 3): на темновых ВАХ при различных полярностях напряжения коэффициент асимметрии изменяется от 2 до 20; сопротивление образцов на начальном участке ВАХ возрастает как минимум на порядок; под действием света сопротивление образцов уменьшается в 10 раз, напряжение холостого хода повышается до 200 мВ.

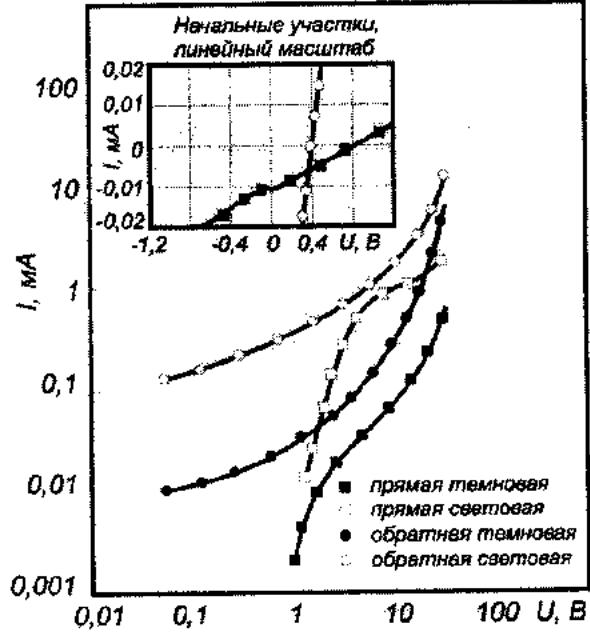


Рис. 3. ВАХ структур после ИТО лицевой стороны.

Полученные результаты анализировались на основе модели проводимости поликристаллических пленок с межгранулярными барьерами типа Шоттки [11]. В приближении диффузионной теории и при условии полного заполнения поверхностных состояний на межгранулярных границах, ВАХ пленок, содержащих в направлении протекания тока  $\chi$  межгранулярных границ, описывается уравнением

$$j = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} \left( 1 - \frac{q^2 U^2}{16\chi^2 \phi_0^2} \right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{qU}{\chi kT}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT} + \frac{qU}{2\chi kT} - \frac{q^2 U^2}{16\chi kT \chi^2 \phi_0}\right), \quad (1)$$

которое в зависимости от величины  $qU/\chi kT$  можно разложить на две составляющие: линейную при  $qU/\chi kT \ll 1$ ,

$$j = \frac{qUN_s}{4\chi L^2} e^{-\frac{\phi_0}{kT}} \quad (2)$$

и экспоненциальную при  $qU/\chi kT \gg 1$ ,

$$j = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} (1 - 4a^2 U^2) U e^{-\frac{\phi_0}{kT}} \exp\left(\frac{q}{2\chi kT} (U - aU^2)\right) \quad (3)$$

где  $\mu$  - подвижность носителей,  $N_s$  - предельная плотность состояний на межгранулярной границе,  $N_D$  - концентрация доноров в полупроводнике,  $\epsilon\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость кремния,  $U$  - приложенное смещение,

$$\phi_0 = \frac{\pi q^2 N_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_D} - \text{высота потенциального барьера при } U=0,$$

$$L^2 = \frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{4\pi q^2 N_D} - \text{длина Дебая.}$$

Результаты вычислений электрофизических параметров образцов до термообработки приведены в табл. 1, а

параметры образцов, прошедших ИТО подложкой и рабочей стороной к излучателю, приведены в табл. 2 и 3, соответственно.

Для исходного образца, не прошедшего ИТО, электрофизические параметры, рассчитанные при различных полярностях смещения, имеют практически одинаковые значения, чего и следовало ожидать, исходя из симметричности характеристик. Воздействие света приводит к повышению высоты потенциального барьера границ зерен, степени заполнения поверхностных состояний и концентрации свободных носителей в объеме зерна.

поверхностные состояния очень незначителен. На это указывает и отсутствие сублинейного участка на прямой ветви ВАХ образца, прошедшего ИТО рабочей стороной к излучателю.

Проведенные исследования показывают, что дальнейшая оптимизация режимов ИТО ППК позволит заме-

нить электроформовку импульсами тока, проводимую для получения АФН-элементов, на групповой метод обработки ППК путем воздействия на них интенсивного излучения ИК-диапазона.

- [1] M.M.Mandurah, K.Csaraswat, T.I.Kamins. IEEE Trans. Electron. Devices, 1981, ED-28, №10, p.1163-1171.
- [2] H.M.Liau, J.Rose. Solid State technology, 1984, №5, p.135-143.
- [3] Ф.Д.Касимов. Тезисы докладов 12-ой Всесоюзной конференции по микроэлектронике, Тбилиси, 1987, ч.2, с.175-176.
- [4] A.G.Abdullajev, F.D.Kasimov, V.A.Vetkhov. Thin Solid Films, 1984, v.112, №2, p.121-125.
- [5] Д.А.Сеченов, В.М.Мамиконова, А.В.Черников. Труды 2-ой Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники», Таганрог, 1995, ч.2, с.20.
- [6] F.D.Kasimov. Thin Solid Films, 1986, v.138, №1, p.43-47.
- [7] Ф.Д.Касимов, Е.В.Кучис, Х.А.Асадов, и др. Литовский физический сборник. 1990, т.30, №1, с.67-71.
- [8] А.М.Светличный, С.П.Авдеев, Р.Н.Разгонов. Труды 5-ой Всероссийской НТК «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники», Таганрог, 1998, с.16.
- [9] А.М.Светличный, Д.А.Сеченов, В.М.Бурштейн и др. Электронная промышленность, 1991, №3, с.6-7.
- [10] A.G.Abdullajev, F.D.Kasimov. Thin Solid Films, 1984, v.115, №3, p.237-243.
- [11] Е.И.Гольдман, А.Г.Ждан. Физика и техника полупроводников, 1976, т.10, №10, с.1839-1845.

F.C. Qasimov, S.A. İsmayılova, Q.P. Kemerçev

## QEYRİ KOHERENT İNFAQIRMIZI İMPULS ŞUALANMASININ TƏ'SİRİNƏ MƏ'RUZ QALMIŞ POLİKRİSTALLİK SILİSIUM TƏBƏQƏLƏRİNİN FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

Polikristallik silisium təbəqələrinə impuls termik işlənməsinin tə'siri tədqiq edilmişdir. Gösterilmişdir ki, nümunelerin termik işlənməyə qədər qarənlıq və işıqlanmış VAX tamamilə simmetrikdir, termik işlənmedən sonra isə nəzərəçarpacaq dərəcədə deyişir və asimetriya emsali 20-ye çatır.

F.D. Kasimov, S.A. Ismailova, G.P. Kemerchev

## PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE SILICON FILMS UNDER THE INFLUENCE OF PULSE IR RADIATION

The influence of pulse thermal treatment on the photoelectrical properties of polycrystalline silicon films has been investigated. It is shown, that the samples before heat treatment have utterly symmetrical dark and light volt-ampere characteristics, which are essentially changed after heat treatment - a value of a asymmetry coefficient reaches 20.

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Pb_{1-x}Mn_xTe$

З.Ф. АГАЕВ, Г.З. БАГИЕВА, Э.А. АЛЛАХВЕРДИЕВ, Г.М. МУРТУЗОВ

*Институт Фотоэлектроники АН Азербайджана*

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

Приведены результаты исследования теплопроводности твердых растворов системы  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  в области температур 80-300 К. Показано, что с ростом содержания марганца как электронная ( $\chi_e$ ), так и решеточная ( $\chi_p$ ) составляющие теплопроводности уменьшаются. Отжиг образцов приводит к росту  $\chi_e$  и  $\chi_p$ . Полученные результаты объясняются в предположении о существовании в неотожженных образцах  $PbTe$  структурных дефектов.

В данной работе приведены результаты исследования теплопроводности ( $\chi$ ) твердых растворов системы  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  в области температур 80-300 К.

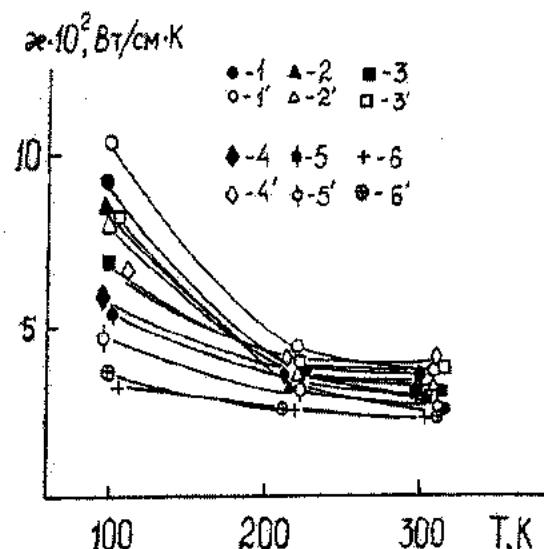
Поликристаллические образцы были получены сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах [1].

Исходными компонентами для приготовления образцов служили свинец марки С-0000, зонно-очищенный теллур и электролитический марганец. Сплавы стехиометрического состава синтезировались в вакуумированных до  $10^{-4}$  мм рт.ст. графитизированных кварцевых ампулах при 1300 К в течение 6 ч с применением вибрационного перемешивания [2,3]. Для устранения испарения образцов в процессе отжига, гомогенизирующий отжиг проводили в среде спектрально чистого аргона при температуре 800 К в течение 5 суток [4]. Составы синтезированных образцов отвечали  $x=0; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,02$  и  $0,04$ .

На рис.1 представлены температурные зависимости общей теплопроводности ( $\chi_o$ ) твердых растворов системы  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ . Видно, что с ростом температуры, теплопроводность для всех образцов уменьшается. Отжиг приводит к некоторому росту теплопроводности, не меняя при этом характер температурной зависимости. С ростом содержания марганца (Mn) в твердых растворах  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  значения ( $\chi_o$ ) уменьшаются.

Для выяснения механизма влияния отжига и содержания Mn на теплопроводность  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  были вычислены электронная ( $\chi_e$ ) и решеточная ( $\chi_p$ ) составляющие теплопроводности. Для этого помимо удельной теплопроводности были измерены также коэффициенты термоздс ( $\alpha$ ) и удельная электропроводность ( $\sigma$ ), значения которых использовались при расчете электронной составляющей теплопроводности.

Расчеты были проведены по методике, описанной в [5]. В полупроводниках при наличии вклада в общую теп-



*Рис.1. Зависимость общей теплопроводности образцов твердых растворов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  от температуры  $x$ : 1,1' - 0; 2,2' - 0,0025; 3,3' - 0,005; 4,4' - 0,01; 5,5' - 0,02; 6,6' - 0,04. 1-6 - до отжига, 1',6' - после отжига.*

лопроводность ( $\chi_o$ ) только  $\chi_p$  и  $\chi_e$  общая теплопроводность определяется как

$$\chi_o = \chi_p + \chi_e \quad (1)$$

Вычислив  $\chi_e$  на основании экспериментальных данных, из (1) была определена решеточная теплопроводность.

Расчет электронной составляющей теплопроводности проведен для температуры 80 К для параболической зоны, в случае произвольного вырождения и упругого рассеяния носителей заряда по формуле

$$\chi_e = L \sigma T \quad , \quad (2)$$

$$L = \frac{\left[ \left( r + \frac{7}{2} \right) F_{r+\frac{5}{2}}(\mu^*) - \left( r + \frac{5}{2} \right)^2 F_{r+\frac{3}{2}}^2(\mu^*) \right]}{\left[ \left( r + \frac{5}{2} \right) F_{r+\frac{1}{2}}(\mu^*) - \left( r + \frac{3}{2} \right)^2 F_{r+\frac{1}{2}}^2(\mu^*) \right]} \left( \frac{k_0}{e} \right)^2 = A \left( \frac{k_0}{e} \right)^2 \quad - \text{число Лоренца},$$

где  $\mu^*$  - приведенный химический потенциал,  $r$  - показатель степени в зависимости времени релаксации носителей заряда  $\tau$  от энергии.

При расчетах предполагалась, что рассеяние носителей заряда происходит на акустических колебаниях решетки и  $r = 0,5$ .

Значения А определены из зависимости  $A=f(\alpha)$ , где

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[ \frac{\left( x + \frac{5}{2} \right) F_{x+\frac{3}{2}}(\mu^*)}{\left( x + \frac{3}{2} \right) F_{x+\frac{1}{2}}(\mu^*)} - \mu^* \right] - \text{коэффициент}$$

термоздс.

Результаты вычислений приведены в таблице и на рис.2.

Эти результаты показывают, что с ростом содержания марганца в твердых растворах Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, как электронная, так и решеточная составляющие теплопроводности уменьшаются. Отжиг приводит к росту  $\chi_e$  для всех образцов за исключением образца с  $x=0,02$ . При этом происходит также рост общей и решеточной теплопроводностей для некоторых образцов.

Полученные результаты можно объяснить, предполагая, что в неотожженных образцах PbTe содержатся структурные дефекты [6].

Таблица. Зависимость общей ( $\chi_o$ ), решеточной ( $\chi_p$ ), электронной ( $\chi_e$ ) теплопроводностей, коэффициентов термоздс ( $\alpha$ ) и электропроводности от содержания марганца ( $x$ ) при  $T=80$  К.

Параметр	Время отжига, сут.	Содержание марганца( $x$ )					
		0	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04
$\sigma, \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	0	42 000	13 080	10 980	11 060	9 200	2 100
	5	25 000	16 500	16 000	15 100	7 550	3 600
$\alpha, \text{мкВ/К}$	0	+75,5	-40	-38	-25	-17	-16
	5	-31	-35	-33	-25	-23	-18
$\chi_o \cdot 10^2, \text{Вт/см}\cdot\text{К}$	0	10,0	9,1	7,4	6,1	6,0	3,5
	5	11,5	9,0	8,7	7,4	5,1	3,9
$\chi_e \cdot 10^2, \text{Вт/см}\cdot\text{К}$	0	-	2,36	2,01	2,09	1,78	0,41
	5	4,57	3,04	2,95	2,86	1,43	0,70
$\chi_p \cdot 10^2, \text{Вт/см}\cdot\text{К}$	0	-	6,74	5,38	4,01	4,22	3,09
	5	6,93	5,96	5,75	4,54	3,67	3,21

Рост электронной составляющей теплопроводности после отжига, видимо, связан с ростом подвижности носителей заряда вследствие упорядочения структуры (т.е. залечивания структурных дефектов). Уменьшение, как электронной, так и решеточной теплопроводности с ростом Mn связано с локальными искажениями кристаллической решетки. Резкое снижение теплопроводности PbTe при введении первых порций примеси свидетельствует о сильном нарушении периодического потенциала кристалла примесью Mn, что согласуется со значительным различием кристаллохимических размеров Pb<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> (1,26 и 0,91 Å, соответственно [7]) и указывает наличие стимулов для упорядочения при дальнейшем росте содержания Mn. Анализ литературных данных показывает, что в твердых растворах Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te вблизи состава  $x \approx 0,01$ , когда концентрация атомов Mn достигает критического значения ( $x_c$ ), наблюдается концентрационная аномалия различных физических свойств, характер которых существенно зависит от термической обработки [8-11]. Необычный характер этих зависимостей авторы [8-10] объясняют образованием кластеров ионами Mn<sup>2+</sup> и с конкуренцией различных типов обменного взаимодействия.

Наблюдаемые аномалии физических свойств вблизи критической концентрации могут быть связаны не с кластеризацией, а с упорядочением кристаллической струк-

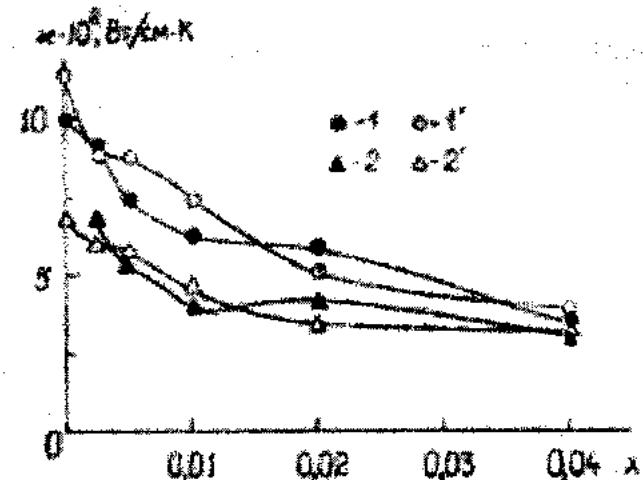


Рис.2. Зависимость общей (1,1') и решеточной (2,2') теплопроводностей от содержания Mn( $x$ ) при температуре 80 К. 1,2 -до отжига, 1',2' - после отжига.

туры [11] в результате появления дополнительной периодичности, о чем свидетельствует появление биений на осцилляциях Шубникова-де Гааза для образца с  $x=0,01$  [12], а также максимум температуры Кюри ( $\Theta$ ) [8-10], минимум остаточной ширины ЭПР [13], снижение коэффициента термического расширения и рост подвижности дислокаций [14].

Другим механизмом упорядочения структуры при достижении критической концентрации может быть выход примесей атомов Mn из тетраэдрических пустот плотной упаковки атомов Te (т.е. уменьшение дефектов такого типа) и заполнение ими "нормальных" позиций октаэдрических пустот [11], или упорядочение может происходить на тетраэдрических пустотах.

В результате этих процессов с ростом содержания Mn в Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te общая и решеточная теплопроводности резко снижаются. Дальнейший рост содержания Mn приводит к значительному упорядочению структуры, и уменьшение теплопроводности с ростом  $x$  несколько ослабляется (рис.2). В свою очередь, отжиг также приводит к упорядочению кристаллической структуры, вследствие чего для некоторых образцов теплопроводность растет. Однако, для некоторых образцов, в зависимости от концентрации атомов Mn, процесс кластеризации препятствует росту теплопроводности в результате отжига.

- [1] Ю.И.Равич,Б.А.Ефимова,И.А.Смирнов. В кн. Методы исследования полупроводников в применении к халкогенидам свинца PbTe,PbSe,PbS. М.:Наука, с. 365.
- [2] В.Г. Ванярхо, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Неорганические материалы. 1970, т.34, № 6, с.669-674.
- [3] И.Рогачева,А.С.Сологубенко,И.М. Кривулькин. Неорганические материалы, 1998, т. 34, № 6, с. 669-674.
- [4] Г.Дорофеев, Т.А. Кузнецов, О.И. Тананаева, В.П. Зломанов. Неорганические материалы, 1999, т. 35, № 8, с.927-933.
- [5] И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко. В кн. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л.:Наука, 1977, с. 151.
- [6] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. В кн. Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>4</sup>-B<sup>6</sup>. М.: Наука, 1975, с. 195.
- [7] Г.В. Бокий. В кн. Кристаллохимия. М.:Наука, 1975, с. 195.
- [8] Д.Г. Андрианов, Н.М. Павлов, А.С. Савельев. и др. ФТП, 1980, т. 14, № 6, с. 1202-1212.
- [9] Г.Д. Андрианов, В.Д. Кузнецов, С.О. Климонский, Л.А. Бурдакин. ФТП, 1987, т. 21, № 6, с. 1106-1111.
- [10] Д.Г. Андрианов, С.А. Белоконь, С.О. Климонский. В кн."Свойства легированных полупроводниковых материалов", М.: Наука, 1990, с.243-246.
- [11] Е.И. Рогачева, А.С. Сологубенко, И.М. Кривулькин. Неорганические материалы, 1998, т. 34, № 6, с. 669-674.
- [12] Д.Г.Андранинов,С.А.Белоконь,С.О.Климонский,В.М.Лакеенков. ФТП, 1988, т. 22, № 4, с. 670-674.
- [13] T. Tatsukawa. J. Phys. Soc. Jpn., 1981, v.5, № 2, p.515-519.
- [14] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, N.P. Popov, T.A. Lobkovskaya. Phys. Status. Solidi, A.1995, v. 148, №2, k 65-k 67.

**Z.F. Ağayev, G.Z. Bağıyeva, E.Ə. Allahverdiyev, Q.M. Murtuzov**

## **Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te SİSTEMİ BƏRK MƏHLULLARININ İSTİLİKKEÇİRMƏSİ**

Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te bərk mehlulları sisteminin istilikkeçirmə emsali 80-300 K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Gösterilmişdir ki, manqanın miqdarı artırıqca hem elektron ( $\chi_e$ ), hem də qəfəs ( $\chi_l$ ) istilikkeçirməsi azalır. Nümunelerin termik işlənməsi  $\chi_e$  və  $\chi_l$ -in artmasına səbəb olur. Alınan nəticələr termik işlənmə keçməmiş PbTe nümunelerində struktur desektlərinin mövcudluğu ilə izah edilir

**Z.F. Aqayev, G.Z. Bagiyeva, E.A. Allahverdiyev, Q.M. Murtuzov**

## **THERMAL CONDUCTIVITY OF Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te SYSTEM SOLID SOLUTIONS**

The results of the investigation of thermal conductivity of Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te systems solid solutions over the temperature range 80-300 K presented. It is established, that with increasing Mn content both electron ( $\chi_e$ ) and lattice ( $\chi_l$ ) components of thermal conductivity decrease. Thermal annealing of the specimens leads to increasing  $\chi_e$  and  $\chi_l$ . Results obtained are interpreted under the assumption of existence structural defects in non-annealed specimens.

## НАПРЯЖЕНИЯ В ИЗОПЕРИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

$PbSe_{1-y_1}Te_{y_1}-Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y_2}Te_{y_2}$

**Л.П. БЫЧКОВА, Г.Г. ГЕГИАДЗЕ, О.И. ДАВАРАШВИЛИ, М.И. ЕНУКАШВИЛИ,  
Н.П. КЕКЕЛИДЗЕ, М.Т. ЭБРАЛИДЗЕ**

*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили  
380028, г. Тбилиси, ул. Чавчавадзе, 1*

**В.П. ЗЛОМАНОВ**

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова  
119899, г. Москва, Воробьевы горы*

**В.А. АЛИЕВ**

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

В работе проанализировано возникновение упругих напряжений в изопериодных гетероструктурах  $PbSe_{0,945}Te_{0,055}-Pb_{0,915}Sn_{0,085}Se_{0,915}Te_{0,085}$  из-за диффузии компонентов в процессе эпитаксиального роста слоев. Возникающий высокий уровень напряжений снижается при легировании примесями: таллием, европием, стронцием, которые приводят к возрастанию параметра кристаллической решетки. Более значительное снижение упругих напряжений ожидается при замещении бария свинцом и сурьмой халькогенов.

Гетероструктуры, предназначенные для создания полупроводниковых приборов должны характеризоваться высоким кристаллическим совершенством. Рассогласование параметров кристаллических решеток слоев, сопротягивающихся на гетерограницах, приводит к возникновению упругих напряжений несоответствия, результатом релаксации которых являются дислокации несоответствия.

Создание изопериодных структур на основе многокомпонентных твердых растворов позволило существенно снизить напряжения несоответствия, улучшить пломинесцентные свойства приборов и предотвратить ухудшение их параметров при термоциклировании, когда рабочие температуры приборов были значительно ниже комнатных [1,2].

Однако, из-за конечного времени эпитаксиального роста, как из жидкости, так и из газовой фаз (соответствующие температуры достигают нескольких сот градусов) в результате диффузии компонентов через гетерограницу может образоваться переходной слой перемен-

ного состава, вдоль которого изопериодность нарушается, приводя к возрастанию упругих напряжений.

Действительно, считалось, что в изопериодных структурах, например, на основе полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$ , напряжения не выявляются и параметры приборов улучшаются. Представляет большой интерес определить условия, за счет которых возникали такие улучшения в напряженных из-за диффузии, но в рассчитываемых, как изопериодные, гетероструктурах, а также возможности более значительного снижения уровня напряжений.

Возникновение переходного диффузионного слоя и связанных с ним упругих напряжений проанализируем на примере гетероструктуры:

$$PbSe_{0,945}Te_{0,055}-Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y,$$

где тройной твердый раствор служит подложкой. Параметры решетки изопериодных слоев  $a = 6,144 \text{ \AA}$  и, если состав четвертого слоя рассчитан на излучение при  $12,9 \text{ мкм}$  ( $E_g = 0,096 \text{ эВ}$ ), то из системы интерполяционных соотношений можно установить связь между  $x$  и  $y$  [3]:

$$a = 6,126 - 0,123x + 0,334y - 0,01xy = 6,144 \text{ \AA} \quad (1a)$$

$$E_g = 0,17 - 0,95x + 0,044y + 0,407xy = 0,036 \text{ эВ} \quad (1b)$$

Совместное решение системы дает  $x=y=0,085$ .

Таким образом, рассматривается гетероструктура:



в которой за время эпитаксиального роста  $t$  из растущего четвертого слоя вглубь подложки диффундируют атомы олова и теллура. Их распределение вдоль оси  $d$ , перпендикулярной плоскости гетероперехода, определим с помощью функции ошибок [4]:

$$x_{Sn} = \frac{x_{Sn_0}}{2} \left[ 1 - erf \left( \frac{d}{2\sqrt{D_{Sn}t}} \right) \right] \quad (2a)$$

$$y_{Te} = \frac{Y_{Te_0}}{2} \left[ 1 - erf \left( \frac{d}{2\sqrt{D_{Te}t}} \right) \right]. \quad (2b)$$

Здесь  $x_{Sn_0}, Y_{Te_0} = 0,085$  – состав  $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$  в начальный момент времени,  $D_{Sn}$  и  $D_{Te}$  – коэффициенты диффузии олова и теллура. Рассчитаем время  $t$ , которое необходимо для роста четвертого слоя толщиной  $h=1 \text{ мкм}$  при температуре  $600^\circ\text{C}$ . В процессе жидкофазовой эпитаксии оно определяется интервалом охлаждения  $\Delta T$ ,

необходимого для изменения жидкой фазы по основному растворенному компоненту  $\Delta x_{Se}^e$  и крутизной кривой ликвидуса

$$\frac{dx_{Se}^e}{dT} : t = \frac{\Delta T}{v} = \frac{\Delta x_{Se}^e}{v \left( \frac{dx_{Se}^e}{dT} \right)}, \Delta x_{Se}^e = \frac{h_{Sn} S \rho A_{Pb}}{P_{Pb} M_{PbSe}}.$$

Подставляя значения  $v=0,5$  °/мин – скорость охлаждения,  $\frac{dx_{Se}^e}{dT}=7 \cdot 10^{-5}$  град<sup>-1</sup> при 600 °C [5], площадь подложки  $S=6 \times 4$  мм<sup>2</sup>, плотность твердого раствора  $\rho=8,2$  г/см<sup>3</sup>, атомный вес свинца  $A_{Pb}=207$ , молекулярный вес селенида свинца  $M_{PbSe}=286$ , вес растворителя  $P_{Pb}=1$  г, получим  $t=240$  с. Значения коэффициентов диффузии  $D_{Sn}$  и  $D_{Te}$  рассчитывались в приближении их обратной пропорциональности радиусам атомов в катионной и анионной подрешетках.

При известных  $D_{Pb} = 3,74 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{-2,05 \text{ эВ}}{kT}\right)$ ,

$$D_{Ba} = 0,553 \exp\left(\frac{-2,22 \text{ эВ}}{kT}\right) \text{ и } \frac{R_{Pb}}{R_{Sn}} = 1,04, \frac{R_{Te}}{R_{Se}} = 1,16$$

при 600 °C получим  $D_{Sn}=5,72 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с и  $D_{Te}=7,47 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с. На рис.1а представлен профиль диффузационного распределения олова и теллура в переходном слое гетероструктуры PbSe<sub>0,945</sub>Te<sub>0,055</sub>-Pb<sub>0,915</sub>Sn<sub>0,085</sub>Se<sub>0,915</sub>Te<sub>0,085</sub>.

Очевидно, что изменение состава переходного слоя по сравнению с составом, изоперiodным с  $a=6,144$  Å, приводит к возникновению упругих напряжений, связанных с рассогласованием параметров кристаллических решеток слоев переменного состава. Величина этих напряжений несоответствия определяется не только рассогласованием параметров  $\frac{\Delta a}{a_0}$  (где  $\Delta a=a-a_0=a-6,144$  Å),

но и упругими постоянными для данного твердого раствора – модулем Юнга  $E$  и коэффициентом Пуассона  $\nu$ :

$$\sigma_a = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{\Delta a}{a_0}. \quad (3)$$

Параметр кристаллической решетки для отдельных микрослоев вдоль переходной области был рассчитан по формуле (1а), где значения  $x$  и  $y$  соответствуют рис.1а.

Расчет  $\frac{\Delta a}{a_0}$  в зависимости от координаты  $d$  представлен на рис.1б. Максимальное рассогласование, как видно из рисунка, наблюдается вблизи физической гетерограницы со стороны эпитаксиального слоя.

Для численной оценки упругого напряжения  $\sigma_a$  вдоль переходного слоя выразим модуль Юнга  $E$  и коэффициент Пуассона  $\nu$  через упругие постоянные  $C_{11}$  и  $C_{44}$  [6]:

$$E = \frac{C_{44}(3C_{11} - 4C_{44})}{C_{11} - C_{44}} \quad (4)$$

$$\nu = \frac{C_{11} - 2C_{44}}{2(C_{11} - C_{44})} \quad (5)$$

$$F = \frac{E}{1-\nu} = C_{44} \left( 6 - 8 \frac{C_{44}}{C_{11}} \right). \quad (6)$$

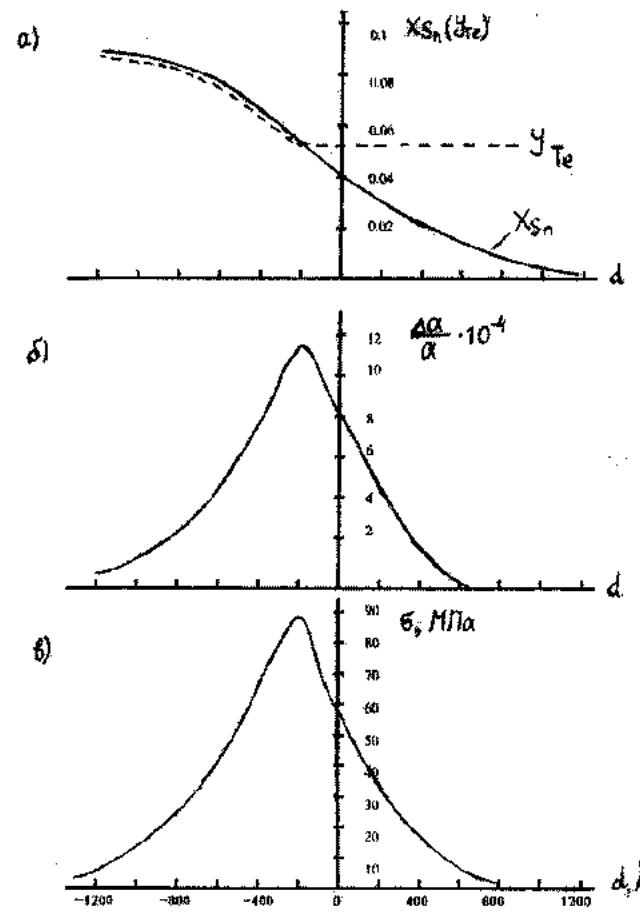


Рис.1. Профиль диффузного распределения олова и теллура (а),

расчетного значения  $\frac{\Delta a}{a_0}$  (б), распределения напряже-

ния  $\sigma_a$  (в) в переходном слое гетероструктуры PbSe<sub>0,945</sub>Te<sub>0,055</sub>-Pb<sub>0,915</sub>Sn<sub>0,085</sub>Se<sub>0,915</sub>Te<sub>0,085</sub>.

Используя известные значения  $C_{11}$  (ГПа) для PbSe - 107, PbTe - 97, SnTe - 298 и  $C_{44}$  (ГПа) для PbSe - 13, PbTe - 7, SnTe - 49 [7], оценим значение  $F$  для составов, ограничивающих переходный слой:  $F_1=81,7$  ГПа для Pb<sub>0,915</sub>Sn<sub>0,085</sub>Se<sub>0,915</sub>Te<sub>0,085</sub> и  $F_2=64$  ГПа для PbSe<sub>0,945</sub>Te<sub>0,055</sub>. На рис.1в представлен профиль распределения напряжения  $\sigma_a = F \frac{\Delta a}{a}$  вдоль переходного слоя при температуре эпитаксии 600 °C. Для промежуточных составов принята линейная интерполяция  $F$ . Так как  $\frac{\Delta a}{a}$  для ограничивающих переходный слой составов слишком мало, то максимальное значение напряжения 76 МПа получается в области активного четвертого слоя гетероструктуры. Как следует из [6], предел упругости для соединений типа PbTe составляет  $5 \times 10^8$  Г/см·с<sup>2</sup>=50 МПа. Та-

ким образом, проведенная оценка упругих напряжений несоответствия показывает, что даже в изопериодных гетероструктурах упругие напряжения несоответствия могут выходить за пределы упругости, результатом чего является генерация дислокаций.

Следует отметить, что при охлаждении эпитаксиальных гетероструктур до комнатных температур проявляется также разница в коэффициентах термического расширения  $\alpha$  вдоль переходного слоя. С этим связано возникновение термического напряжения  $\sigma_\alpha = \frac{E}{1-\nu} \Delta\alpha\Delta T$ ,

где  $\Delta\alpha$  – изменение коэффициента термического расширения, в нашем случае меньше  $10^{-7}$  град $^{-1}$ ,  $\Delta T = 600^\circ\text{C}$  - интервал охлаждения. Тогда  $\sigma_\alpha \approx 6 \cdot 10^{-5} \frac{E}{1-\nu}$ , что

более чем на порядок меньше  $\sigma_a \approx 10^{-3} \frac{E}{1-\nu}$ .

Хотя  $\sigma_a$  и  $\sigma_\alpha$  по знаку противоположны,  $\sigma_\alpha$  не может компенсировать  $\sigma_a$  по величине. Для предотвращения появления остаточных деформаций следует изменить упругие свойства твердого раствора, если не удаетсявести к нулю рассогласование параметров решеток.

Известно, что упругие постоянные в кристаллах уменьшаются с ослаблением в них энергии связи и с возрастанием параметра кристаллической решетки  $a$  [8]. Модуль Юнга  $E$  и упругие постоянные  $C_{11}$  и  $C_{44}$  пропорциональны  $\frac{1}{a^m}$ , где показатель  $m$  по несложным оценкам

равен 4, однако, в зависимости от коэффициентов для различных систем может принимать и отличающиеся значения. Если известны примеси, приводящие к возрастанию параметра кристаллической решетки, то, рассчитав относительное изменение  $C_{11}$  и  $C_{44}$  с параметром решетки в системе полупроводников  $\text{A}^{IV}\text{B}^{VI}$ , можно определить  $F$  и, соответственно, по формуле (3) – снижение уровня напряжений. Такими примесями являются  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ , которые также, как и халькогениды свинца, кристаллизуются в решетке  $\text{NaCl}$ , но с большим параметром решетки [9]. Есть и другие примеси, например,  $\text{K}$  и  $\text{Sb}$ , которые с халькогенидами образуют тетрагональную решетку и имеют ограниченную растворимость в соединениях свинца, но при этом также приводят к росту параметра решетки. Поэтому для оценки степени изменения параметра решетки с легированием в общем случае можно пользоваться расчетом радиусов катионов и анионов и их отношением. Доля ионной и ковалентной связей находится приравниванием удвоенной суммы радиусов к

заданному параметру решетки  $a$   $\text{PbSe}_{0,945}\text{Te}_{0,055}=6,144 \text{ \AA}$ . Естественно, установленное для конкретного раствора соотношение типов связей не является таковым при замещении свинца или халькогена другими примесями. Однако, анализ расчетов радиусов, как по Полингу, так и по Гольдшмидту [10] показал: во-первых, изменение долей находится в пределах 60–80 % ионной связи и, во-вторых, относительный характер изменения параметров решеток сохраняется (последнее условие являлось также проверочным).

Относительное изменение упругих постоянных  $C_{11}$  и  $C_{44}$  в случае легирования различными примесями определялось использованием соотношений  $\frac{a\text{PbTe}}{a\text{PbS}}=1,087$  [1],

$$\frac{C_{11}\text{PbS}}{C_{11}\text{PbTe}}=1,3, \quad \frac{C_{44}\text{PbS}}{C_{44}\text{PbTe}}=3,43 \quad [7] \quad \text{и} \quad \frac{R}{a} \quad (R - \text{радиус атомов}),$$

рассчитанных для отдельных примесей.

В результате при легировании различными примесями получены относительные изменения  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  и по формуле (6) рассчитаны  $F$ . В таблице приведена кратность снижения уровня напряжений относительно твердого раствора  $\text{PbSe}_{0,945}\text{Te}_{0,055}$  ( $\frac{a_0}{a}$  – считается неизменным). Трехкратно ионизированная сурьма замещает в анионной решетке халькоген.

Таблица.

Примесь	$\text{Ba}$	$\text{Ti}$	$\text{K}$	$\text{Sm}$	$\text{Sr}$	$\text{Eu}$	$\text{Sb}$	$\text{Cr}$
$\frac{F_{\text{PbSeTe}}}{F_{\text{примесь}}}$	2,7	2,4	2,5	1,5	1,9	1,8	3,3	0,5

В качестве примера, приводящего к снижению параметра решетки и, соответственно, возрастанию уровня напряжений приводится примесь хрома. В работе [11] показано, что добавление хрома к  $\text{PbTe}$  в концентрации ~0,01 также приводит почти к двукратному возрастанию  $F$ . Из таблицы видно, что легирование таллием, европием, стронцием приводит к снижению уровня напряжений ниже критического уровня – 50 МПа. В гетероструктурах, создаваемых ранее [12, 13], этими примесями легировались, в основном, подложки, но из-за диффузии они проникали в активный слой вблизи физической границы гетероперехода. Поэтому при степени легирования не выше 0,01 уровень напряжений в изопериодных структурах существенно понижался.

Из таблицы видно также, что более значительного снижения уровня напряжений можно достичь при замещении в катионной подрешетке свинца бария, и в анионной – халькогена сурьмой.

- [1] О.И. Даварашвили, Л.М. Долгинов, П.Г. Елисеев и др. Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 4, с. 904.
- [2] Д.М. Гуреев, О.И. Даварашвили, И.И. Засавицкий и др. Квантовая электроника, 1978, т. 5, № 12, с. 2630.
- [3] О.И. Даварашвили, В.П. Зломанов, И.В. Криалашвили и др. ДАН СССР, 1983, т. 272, № 6, с. 1371.
- [4] L. Donald, J. Pitckhardt. J. Electr. Society, 1978, v. 125, № 12, p. 2042.
- [5] Л.П. Бычкова, Г.Г. Гегиадзе, О.И. Даварашвили и др. Жидкофазовая эпитаксия тройных и четверных

твердых растворов соединений  $\text{A}^{IV}\text{B}^{VI}$ , ТГУ, Тбилиси, 1994.

- [6] Ю.П. Гайдуков, А.М. Гаськов, И.М. Малинский и др. ФТП, 1989, т. 23, № 11, с. 2098.
- [7] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов, Киев, Наукова Думка, 1982.
- [8] Л. Ван Флек. Теоретическое и прикладное материаловедение, Москва, Атомиздат, 1975.

- [9] D.L.Partin. JEEE J. of Quantum Electr., 1988, v. 24, № 8, p. 1716.
- [10] Свойства элементов. Справочник (под ред. Г.В. Самсонова), Москва, Металлургия, 1976.
- [11] А.Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, В.П. Зломанов. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1988, т. 24, № 2, с. 227.

L.P. Bichkova, Q.Q. Qeqiadze, O.I. Davarashvili, M.I. Yenukashvili, N.P. Kekelidze, M.T. Ebralidze, V.P. Zlomanov, V.Ə. Əliyev

## **PbSe<sub>1-y</sub>, Te<sub>y</sub> - Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>1-y</sub>, Te<sub>y</sub>, İZOPERİODİK HETEROSTRUKTURLARINDA GƏRGİNLİKLƏR**

PbSe<sub>0,945</sub>Te<sub>0,055</sub>-Pb<sub>0,915</sub>Sn<sub>0,085</sub>Se<sub>0,915</sub>Te<sub>0,085</sub> izoperiodik heterostrukturlarında ləylərin epitaksial yetişməsi prosesində komponentlərin diffuziyası nəticəsində elastik gərginliklərin yaranması araşdırılır. Tallium, avropium və stronsiyum ilə aşqarlama kristal qəfəsin parametrlərini artırırdıqdan yüksək gərginliklərin səviyyəsi azalır. Qurğuunu bariumla və sürməni xalkogenilə əvəz etdikdə elastiki gərginliklərin daha çox azalması müşahidə olunur.

L.P. Bichkova, G.G. Gegiadze, O.I. Davarashvili, M.I. Enukashvili, N.P. Kekelidze, M.T. Ebralidze, V.P. Zlomanov, V.A. Aliyev

## **TENSIONS IN ISOPERIODICAL HETEROSTRUCTURES PbSe<sub>1-y</sub>, Te<sub>y</sub> - Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>1-y</sub>, Te<sub>y</sub>,**

In this work the beginnings of elastic tensions in isoperiodical heterostructures PbSe<sub>0,945</sub>Te<sub>0,055</sub>-Pb<sub>0,915</sub>Sn<sub>0,085</sub>Se<sub>0,915</sub>Te<sub>0,085</sub> on account of diffusion of components by the process of epitaxial growth of layers is analysed. High level of tensions reduces by addition impurities: Tl, Eu, Sr. They lead to increase of parameter of crystalline lattice. More considerable decrease of elastic tensions is expected by substitution of Pb by Ba and Sb of (Se, Te).

## ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ТРАНС-КОНФОРМЕРА МОЛЕКУЛЫ $(CD_3)_2CDOH$ В САНТИМЕТРОВОМ И МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНАХ ДЛИН ВОЛН

**Ч.О. КАДЖАР, С.А. МУСАЕВ, Э.Ч. САИДОВ**

*Институт Фотоэлектроники АН Азербайджана*

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

Идентифицирован 161 спектральный переход вращательного спектра транс-конформера молекулы  $(CD_3)_2CDOH$ . Спектр поглощения регистрировался радиоспектрометром со штарковской модуляцией и модуляцией по двойным РЧ-МВ резонансам в диапазоне частот 17500 – 79050 МГц. Для теоретического описания вращательного спектра использован гамильтониан Ватсона A-редукции с включением в обработку всех квартичных параметров центробежного возмущения. Полученные уточненные спектроскопические параметры исследуемой молекулы, корреляционная матрица этих параметров, а также рассчитанные определяемые комбинации спектроскопических параметров для всех трех осевых представлений, подтверждающие корректность процесса идентификации, позволяют с высокой точностью описывать вращательный спектр указанной молекулы.

Регистрация спектра поглощения транс-конформера молекулы  $(CD_3)_2CDOH$  в сантиметровом диапазоне длины волн, идентификация вращательных переходов и исследование центробежных возмущений во вращательном спектре этой молекулы впервые были осуществлены в работе [1]. Однако, количество спектроскопических постоянных и точность их определения оказались недостаточными для описания спектральных линий, попадающих в миллиметровый диапазон длии волн и для линий с высокими значениями  $J$ . В этой связи естественно продолжение исследований в миллиметровой области спектра, куда к тому же попадает большое количество достаточно интенсивных переходов разных ветвей.

Для идентификации линий поглощения, зарегистрированных в области миллиметровых волн на радиоспектрометре с модуляцией по двойным квантовым резонансам и электрической молекулярной модуляцией (штарковская модуляция) [2, 3], первоначально по известным спектроскопическим постоянным молекулы  $(CD_3)_2CDOH$  [1] был рассчитан вращательный спектр, попадающий в указанную область миллиметрового диапазона, а также спектральных линий, попадающих в диапазон частот 0.5-200.0 МГц с целью обнаружения трехуровневых и четырехуровневых квантовых систем для проведения экспериментов двойного радиочастотного-микроволнового резонанса. В процедуру определения спектроскопических постоянных указанной молекулы были вовлечены частоты линий поглощения, подтвержденные экспериментами по регистрации сигналов двойных радиочастотных-микроволновых резонансов.

На первом этапе в процедуру подгонки было вовлечено более 350 линий с вращательным квантовым числом до  $J = 32$ , что было обусловлено обнаружением сигналов двойных РЧ-МВ резонансов для вращательных переходов вплоть до указанного значения  $J$ .

В процессе осуществления процедуры подгонки и регистрации сигналов двойных резонансов обнаружились некоторые четырехуровневые системы, характерные для спектра молекул типа асимметричных волчков с наибольшей асимметрией, в которых расстояние между уровнями вращательной энергии для одной пары уровней составляет несколько десятков-сотен кГц и одновременно для другой пары уровней эта разность составляет величину ширины линии поглощения, обусловленной различными механизмами уширения, в том числе модуля-

ционного уширения вследствие штарковской модуляции [4, 5]. В частном случае, когда частота штарковской модуляции в используемом радиоспектрометре составляет 100 кГц, и модуляционное уширение составляет величину 300 – 400 кГц и оказывается одного порядка с разностью уровней вращательной энергии для первой пары, наблюдается эффективная накачка населенности верхнего уровня этой пары, за счет чего происходит перераспределение населенности, что делает невозможным точное измерение частоты центров линий поглощения за счет непосредственного насыщения этих уровней. При этом частота центра линии поглощения начинает зависеть от уровня напряженности штарковского поля, в данном случае играющего роль источника накачки.

В качестве примера можно показать четырехуровневую систему  $7_{2,6} - 7_{1,7}$  и  $7_{1,6} - 7_{0,7}$  в спектре исследуемой молекулы (рис.), в которой расстояние между уровнями

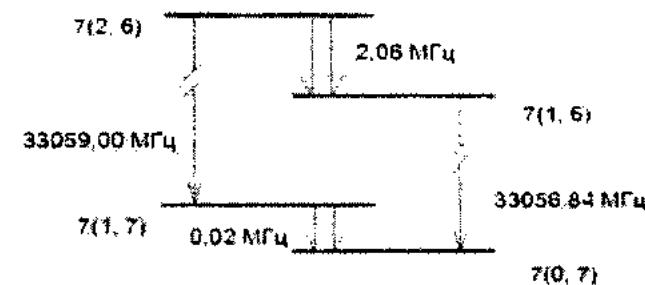


Рис. Схема вращательных уровней четырехуровневой квантовой системы в спектре молекулы  $(CD_3)_2CDOH$ .

$7_{1,7}$  и  $7_{0,7}$  составляет 0.02 МГц, а между уровнями  $7_{2,6}$  и  $7_{1,6}$  – 2.06 МГц. При накачке перехода  $7_{2,6} - 7_{1,6}$  на частоте 2.06 МГц в режиме двойного РЧ-МВ резонанса наблюдаются переходы  $7_{2,6} - 7_{1,7}$  и  $7_{1,6} - 7_{0,7}$  на частотах 33059.00 МГц и 33056.84 МГц, соответственно. В режиме штарковской модуляции измерение частот этих переходов дает следующие значения – 33060.15 МГц и 33057.73 МГц, соответственно. Разница в значениях частот спектральных линий этих переходов для двух режимов регистрации спектра поглощения составляет величину около 1 МГц. Этот эффект при прочих равных условиях можно, по-видимому, объяснить зависимостью значений центров линий поглощения в таких квантовых системах от величины штарковского модулирующего напряжения, кото-

рая в условиях используемого радиоспектрометра при принятой частоте модуляции 100 кГц играет роль накачивающего излучения по переходу  $7_{1,2} - 7_{0,7}$  с частотой 0.02 МГц, то есть мы фактически наблюдаем сигнал двойного РЧ-МВ резонанса в режиме штарковской модуляции. Безусловно и то, что этот эффект требует детального теоретического рассмотрения, так как встречается в спектре этой молекулы достаточно часто и вынуждает исключать из процедуры обработки спектра переходы, в которых наблюдается упомянутый эффект паразитного

двойного резонанса. В дальнейшем, для измерения частот таких переходов предполагается существенно понизить частоту штарковской модуляции и изменить рабочую схему радиоспектрометра, что выходит за рамки настоящей работы.

Для описания наблюдаемого вращательного спектра поглощения исследуемой молекулы был использован гамильтониан Ватсона А-редукции [6] с отсеченными секстичными термами центробежного возмущения:

$$\tilde{H} = \frac{1}{2} (\tilde{X} - \tilde{Y}) J^2 + [\tilde{Z} - \frac{1}{2} (\tilde{X} + \tilde{Y})] J^2 - A_J J^4 - A_{JK} J^2 J_z^2 - A_K J_z^4 + \\ + \frac{1}{2} (\tilde{X} - \tilde{Y}) J^2 J_{xy}^2 - 2\delta_J J^2 J_{xy}^2 - \delta_K (J_z^2 J_{xy}^2 + J_{xy}^2 J_z^2)$$

где  $\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}$  - вращательные постоянные;  $A_J, A_{JK}, A_K, \delta_J, \delta_K$  - квартичные постоянные центробежного искажения;  $J_x, J_y, J_z$  - компоненты полного углового момента  $J$  в произвольной системе координат  $x, y, z$ ;  $J^2 = J(J+1)$ ,  $J_{xy}^2 = J_x^2 + J_y^2$ .

Определение постоянных гамильтониана осуществлялось подгонкой рассчитанных с помощью этого гамильтониана частот линий поглощения к экспериментально наблюдаемым значениям частот методом наименьших квадратов. В результате этой процедуры для всех трех осевых представлений были рассчитаны спектроскопические постоянные исследуемой молекулы, с учетом того, что ошибки в определении квартичных параметров становились, как минимум на порядок, меньшими значений самих квартичных параметров. Если учесть, что экспе-

риментальная ошибка измерения, обеспечиваемая системой регистрации и измерения частоты радиоспектрометра, равна 0.1 – 0.15 МГц, то достигнутая величина взвешенного среднеквадратичного отклонения процедуры подгонки 0.095 МГц находится в пределах экспериментальной точности измерения частот центров линий. Такой критерий точности результатов подгонки представляется достаточно корректным в рамках отношения величин ошибок вычислений и измерений.

В таблице 1 приводятся значения спектроскопических параметров, погрешностей их расчета для всех трех осевых представлений при включении в процедуру подгонки линий до  $J=25$  включительно. Можно видеть, что разница в значениях вращательных и центробежных постоянных в разных осевых представлениях лежит в пределах ошибок их вычислений.

Таблица 1

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ	ОСЕВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ I'	ОСЕВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ II'	ОСЕВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ III'
$A$ (МГц)	6006,3365 (0,0030)	3915,4290 (0,0029)	7035,7533 (0,0029)
$B$ (МГц)	3915,4272 (0,0029)	7035,7577 (0,0029)	6006,3378 (0,0030)
$C$ (МГц)	7035,7542 (0,0029)	6006,3313 (0,0030)	3915,4268 (0,0029)
$A_J$ (кГц)	2,3562 (0,0264)	2,7915 (0,0263)	4,2391 (0,0262)
$A_{JK}$ (кГц)	-0,4974 (0,0056)	-1,8037 (0,0077)	-6,1462 (0,0071)
$A_K$ (кГц)	2,8156 (0,0058)	2,8160 (0,0058)	2,8155 (0,0058)
$\delta_J$ (кГц)	0,7238 (0,0007)	-0,9414 (0,0011)	0,2176 (0,0012)
$\delta_K$ (кГц)	1,1929 (0,0028)	-0,3343 (0,0022)	-1,8437 (0,0112)

В таблице 2 приводятся значения спектроскопических параметров и корреляционная матрица этих параметров во втором осевом представлении.

Для окончательного подтверждения корректности результатов расчетов во всех осевых представлениях были рассчитаны так называемые определяемые комбинации

спектроскопических параметров (таблица 3), являющиеся линейными комбинациями этих спектроскопических параметров [6]. Размерность определяемого параметра  $T_2$  составляет  $\Gamma^2$ . В этой связи, для приведения в соответствие размерностей всех определяемых комбинаций, значение  $T_2$  умножено на коэффициент  $1/(A+B+C)$ .

Таблица 2

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ II'	КОРРЕЛЯЦИОННАЯ МАТРИЦА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ II' ОСЕВОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ					
	СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ II' ОСЕВОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ					
$A = 3915,4290$ МГц	1,00					
$B = 7035,7577$ МГц	0,90	1,00				
$C = 6006,3313$ МГц	0,95	0,87	1,00			
$A_J = 2,7915$ кГц	0,91	0,87	0,87	1,00		
$A_{JK} = -1,8037$ кГц	0,01	0,09	0,18	-0,04	1,00	
$A_K = 2,8160$ кГц	0,00	0,03	-0,08	0,04	-0,93	1,00
$\delta_J = -0,9414$ кГц	0,21	-0,18	0,17	0,07	0,50	-0,64
$\delta_K = -0,3343$ кГц	-0,10	0,07	-0,06	-0,03	-0,46	0,55
						1,00

Таблица 3

ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ КОМБИНАЦИИ ПАРАМЕТРОВ	ОСЕВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ I'	ОСЕВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ II'	ОСЕВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ III'
A (МГц)	7035,7589	7035,7589	7035,7589
B (МГц)	6006,3369	6006,3369	6006,3369
C (МГц)	3915,4353	3915,4353	3915,4353
T <sub>aa</sub> (кГц)	-4,6744	-4,6745	-4,6743
T <sub>bb</sub> (кГц)	-3,8038	-3,8038	-3,8038
T <sub>cc</sub> (кГц)	-0,9084	-0,9085	-0,9086
T <sub>1</sub> (кГц)	-6,5711	-6,5708	-6,5711
T <sub>2</sub> (кГц)	-1,9742	-1,9743	-1,9743

Значения рассчитанных определяемых комбинаций спектроскопических параметров не зависят от выбора осевого представления, и степень их равенства друг другу во всех трех осевых представлениях является критерием объективной оценки процедуры подгонки спектроскопических параметров в разных осевых представлениях. Вследствие включения в процедуру подгонки большого количества переходов в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн, разброс значений определяемых комбинаций спектроскопических параметров

во всех трех осевых представлениях оказался минимальным.

В таблице 4 приводится перечень идентифицированных вращательных переходов со значениями экспериментально измеренных частот центров линий и их различиями с рассчитанными значениями частот этих переходов во втором осевом представлении, а также частоты переходов радиочастотной накачки, которые использовались для подтверждения корректности идентификации исследуемого спектра.

Таблица 4

JU <sub>КА</sub> , KС - JL <sub>КА</sub> , KС	ЭКСП./МГц	ЭКСП. - РАСЧ., МГц II'	ПЕРЕХОД РЧ НАКАЧКИ (МГц)	
			3	4
1	2			
2 0, 2 - 1 1, 1	17455,91	-0,07		
2 2, 0 - 1 1, 1	28471,66	0,12		
2 1, 2 - 1 0, 1	18781,95	-0,04		
3 1, 3 - 2 0, 2	26229,81	0,08	3 <sub>1,3</sub> - 3 <sub>0,3</sub>	56,15
3 0, 3 - 2 1, 2	25876,92	-0,08	3 <sub>1,3</sub> - 3 <sub>0,3</sub>	56,15
4 3, 2 - 3 2, 1	47453,52	0,04		
4 0, 4 - 3 1, 3	33849,37	-0,06	4 <sub>1,4</sub> - 3 <sub>0,4</sub>	8,75
4 4, 1 - 3 3, 0	53985,61	-0,01		
5 3, 2 - 4 2, 2	62681,30	0,00		
5 3, 3 - 5 2, 4	17927,53	-0,06		
5 2, 4 - 4 1, 3	47080,22	0,09		
5 4, 1 - 4 3, 2	67895,97	-0,08		
5 5, 0 - 4 4, 1	68761,82	0,12		
5 5, 1 - 4 4, 0	68339,70	0,07		
6 3, 3 - 5 2, 3	75682,25	-0,14		
6 1, 6 - 5 0, 5	49540,48	-0,02	5 <sub>1,5</sub> - 5 <sub>0,5</sub>	1,23
6 2, 4 - 6 1, 5	22345,11	0,00		
6 4, 3 - 6 3, 4	18293,16	-0,06		
6 3, 2 - 5 4, 1	77480,00	0,05		
6 3, 4 - 5 2, 3	60734,39	0,13		
6 4, 3 - 5 1, 2	69218,80	0,15		
6 4, 3 - 5 3, 3	77690,68	-0,15		
7 1, 7 - 6 0, 6	57369,82	0,03		
7 4, 4 - 7 3, 5	22583,25	0,07		
7 6, 2 - 7 5, 3	19337,10	-0,13		
7 1, 6 - 6 2, 5	62481,46	-0,03	6 <sub>2,5</sub> - 6 <sub>1,5</sub>	13,17
7 2, 6 - 6 1, 5	62496,75	0,02	6 <sub>2,5</sub> - 6 <sub>1,5</sub>	13,17

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
7 7, 0 - 7 6, 1	22225,26	0,06	
7 3, 5 - 6 2, 4	67887,45	-0,11	
7 2, 5 - 7 1, 6	27662,32	-0,03	7 2,6 - 7 1,6 2,06
8 4, 5 - 8 3, 6	27472,30	0,08	
8 3, 6 - 7 2, 5	75509,51	-0,16	8 3,6 - 8 2,6 13,93
8 2, 7 - 7 1, 6	70316,10	-0,04	7 2,6 - 7 1,6 2,06
8 2, 6 - 7 3, 5	75420,00	-0,08	8 3,6 - 8 2,6 13,93
8 4, 4 - 8 3, 5	20022,55	-0,06	
9 8, 2 - 9 7, 3	25439,50	0,15	
9 3, 6 - 9 2, 7	32511,40	-0,15	9 4,6 - 9 3,6 66,26
9 2, 7 - 9 1, 8	37982,40	0,12	9 3,7 - 9 2,7 2,34
9 5, 5 - 9 4, 6	27212,38	-0,09	9 4,5 - 9 3,6 66,26
9 4, 6 - 9 3, 7	32575,41	-0,08	9 3,7 - 9 2,7 2,34
9 0, 9 - 8 1, 8	73029,53	0,05	
9 1, 8 - 8 2, 7	78142,40	0,10	
9 1, 9 - 8 0, 8	73029,53	0,05	
9 9, 1 - 9 8, 2	29739,60	0,01	
10 6, 5 - 10 5, 6	27073,04	0,16	
10 4, 6 - 10 3, 7	31989,15	-0,14	10 4,7 - 10 3,7 12,72
11 10, 2 - 11 9, 3	32428,16	-0,09	
11 4, 7 - 11 3, 8	37329,81	0,03	11 5,7 - 11 4,7 54,15
11 3, 8 - 11 2, 9	42869,91	0,10	11 4,8 - 11 3,8 2,24
11 6, 6 - 11 5, 7	31838,28	0,03	11 5,7 - 11 4,7 54,15
11 4, 3 - 11 3, 9	42871,97	-0,02	11 4,8 - 11 3,8 2,24
11 1, 10 - 11 0, 11	53508,49	0,03	
11 2, 9 - 11 1, 10	48230,24	0,04	
11 7, 5 - 11 6, 6	27216,40	0,01	
11 3, 9 - 11 2, 10	48230,37	0,12	
11 2, 10 - 11 1, 11	53508,49	0,03	
11 10, 1 - 11 9, 2	32222,95	-0,05	
12 10, 3 - 12 9, 4	31423,45	-0,13	
12 6, 7 - 12 5, 8	36955,39	-0,02	
12 5, 8 - 12 4, 9	42560,60	-0,13	
12 5, 7 - 12 4, 8	36775,05	-0,01	
12 4, 8 - 12 3, 9	42550,34	-0,04	
12 9, 4 - 12 8, 5	27926,23	-0,03	
12 7, 6 - 12 6, 7	31511,10	0,06	
12 4, 9 - 12 3, 10	48010,70	-0,07	
12 3, 10 - 12 2, 11	53347,78	0,13	
12 2, 11 - 12 1, 12	58618,12	0,04	
12 3, 9 - 12 2, 10	48010,43	0,02	
12 2, 10 - 12 1, 11	53347,78	0,13	
12 1, 11 - 12 0, 12	58618,12	0,04	
13 8, 5 - 13 7, 6	18744,95	0,10	
13 5, 8 - 13 4, 9	42123,11	-0,15	13 5,9 - 13 4,9 1,95
13 7, 7 - 13 6, 8	36469,71	-0,02	13 6,8 - 13 5,8 42,36

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
13 6, 8 - 13 5, 9	42163,57	-0,15	13 5,9 - 13 4,9 13 6,8 - 13 5,8 1,95
13 5, 9 - 13 4, 10	47728,60	-0,01	42,36
13 3, 10 - 13 2, 11	53141,96	-0,02	
13 10, 4 - 13 9, 5	30687,13	-0,13	
13 4, 10 - 13 3, 11	53141,96	-0,08	
13 3, 11 - 13 2, 12	58462,81	0,16	
13 10, 3 - 13 9, 4	27091,70	0,05	
14 3, 7 - 14 7, 8	35991,63	0,12	14 7,8 - 14 6,8 14 6,9 - 14 5,9 143,84
14 7, 8 - 14 6, 9	41675,74	-0,02	8,56
14 6, 9 - 14 5, 10	47371,31	-0,18	
14 3, 12 - 14 2, 13	63575,87	0,02	
14 4, 11 - 14 3, 12	58267,69	-0,06	
14 3, 6 - 14 7, 7	25066,84	-0,09	
14 3, 11 - 14 2, 12	58267,69	-0,05	
14 2, 12 - 14 1, 13	63575,95	0,10	
14 10, 5 - 14 9, 6	30836,29	0,15	
15 7, 9 - 15 6, 10	46927,09	-0,16	15 6,10 - 15 5,10 1,60
15 3, 13 - 15 2, 14	68687,72	0,10	
15 4, 11 - 15 3, 12	58026,10	-0,14	
15 3, 12 - 15 2, 13	63389,46	0,09	
15 2, 13 - 15 1, 14	68687,72	0,10	
15 4, 12 - 15 3, 13	63389,46	0,09	
15 8, 8 - 15 7, 9	41109,58	0,00	
16 7, 10 - 16 6, 11	52161,62	0,01	16 7,10 - 16 6,10 6,61
16 4, 13 - 16 3, 14	68507,92	0,03	
16 3, 13 - 16 2, 14	68507,92	0,03	
16 5, 11 - 16 4, 12	57729,92	0,06	
16 5, 12 - 16 4, 13	63161,94	0,10	
16 4, 12 - 16 3, 13	63161,94	0,11	
17 2, 15 - 17 1, 16	78907,84	-0,03	
17 7, 10 - 17 6, 11	51653,23	-0,16	17 7,11 - 17 6,11 1,27
17 6, 11 - 17 5, 12	57368,50	-0,12	17 7,13 - 17 6,11 1,27
17 8, 10 - 17 7, 11	51675,92	-0,16	17 7,11 - 17 6,11 1,27
17 4, 13 - 17 3, 14	68291,49	0,01	
17 3, 14 - 17 2, 15	73623,97	-0,02	
17 5, 13 - 17 4, 14	68291,49	0,01	
17 4, 14 - 17 3, 15	73623,97	-0,02	
17 9, 8 - 17 8, 9	37657,29	0,03	
17 10, 7 - 17 9, 8	27011,88	0,14	
17 5, 12 - 17 4, 13	62886,70	0,09	
18 3, 15 - 18 2, 16	78738,26	0,14	
18 7, 11 - 18 6, 12	56929,71	-0,14	18 8,11 - 18 7,11 4,98
18 8, 10 - 18 7, 11	51020,80	-0,09	18 8,11 - 18 7,11 4,98
18 16, 3 - 18 15, 4	53135,59	-0,10	
18 6, 13 - 18 5, 14	68032,90	-0,05	
18 5, 14 - 18 4, 15	73416,45	-0,15	

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
18 4, 15 - 18 3, 16	78738,26	0,14	
18 5, 13 - 18 4, 14	68032,90	-0,04	
18 4, 14 - 18 3, 15	73416,45	-0,15	
19 9, 11 - 19 8, 12	56412,72	-0,02	19 8,12 - 19 7,12 0,98
19 5, 14 - 19 4, 15	73171,55	0,03	
19 4, 15 - 19 3, 16	78538,09	-0,06	
19 10, 16 - 19 9, 11	50411,90	0,07	
19 6, 14 - 19 5, 15	73171,55	0,03	
19 5, 15 - 19 4, 16	78538,09	-0,06	
19 11, 8 - 19 10, 9	31861,15	0,18	
20 5, 15 - 20 4, 16	78304,11	0,01	
20 10, 11 - 20 9, 12	55793,22	-0,14	20 9,12 - 20 8,12 3,68
20 6, 15 - 20 5, 16	78304,11	0,01	
20 9, 11 - 20 8, 12	55741,13	-0,18	
20 7, 13 - 20 6, 14	67363,60	-0,09	
21 8, 13 - 21 7, 14	66937,40	0,12	21 9,13 - 21 8,13 0,73
21 10, 4 - 21 17, 5	59310,27	0,16	
21 11, 11 - 21 10, 12	55070,75	0,09	
21 10, 12 - 21 9, 13	61138,88	-0,11	
21 9, 13 - 21 8, 14	66937,88	-0,10	
21 11, 10 - 21 10, 11	47553,79	0,02	
21 6, 15 - 21 5, 16	78031,68	0,02	
21 7, 15 - 21 6, 16	78031,68	0,02	
22 7, 15 - 22 6, 16	77715,90	-0,07	
22 9, 13 - 22 8, 14	66436,55	0,15	22 10,13 - 22 9,13 2,68
22 11, 12 - 22 10, 13	60488,16	0,03	22 10,13 - 22 9,13 2,68
22 10, 13 - 22 9, 14	66438,90	-0,06	22 10,13 - 22 9,13 2,68
22 11, 11 - 22 10, 12	53859,35	0,09	22 11,12 - 22 10,12 39,49
22 10, 12 - 22 9, 13	60451,07	-0,04	22 11,12 - 22 10,12 39,49
22 9, 14 - 22 8, 15	72155,13	-0,13	
22 8, 15 - 22 7, 16	77715,90	-0,08	
22 8, 14 - 22 7, 15	72155,13	0,00	
23 11, 12 - 23 10, 13	59626,36	0,08	23 11,13 - 23 10,13 8,99
23 12, 12 - 23 11, 13	59732,24	0,15	23 11,13 - 23 10,13 8,99
23 8, 15 - 23 7, 16	77351,50	-0,05	
23 10, 14 - 23 9, 15	71700,39	-0,04	
23 9, 15 - 23 8, 16	77351,50	-0,07	
24 9, 15 - 24 8, 16	76931,96	-0,12	
24 11, 13 - 24 10, 14	65151,89	0,14	24 11,14 - 24 10,14 1,93
24 10, 14 - 24 9, 15	71172,02	0,18	
25 11, 15 - 25 10, 16	76450,55	-0,01	
25 17, 9 - 25 16, 10	48512,10	0,10	

В результате включения в процесс обработки врашающегося спектра транс-конформера молекулы  $(CD_3)_2CDOH$  значений частот линий, попадающих в коротковолновую часть сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин

волн, были уточнены спектроскопические параметры врашающегося гамильтониана Ватсона А-редукции и идентифицирован 161 врашательный переход в спектре исследуемой молекулы.

- [1] С.А. Мусаев. Центробежное возмущение и двойные МВ-МВ и РЧ-МВ резонансы во вращательных и вращательно-колебательных спектрах молекул (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CНОH и (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOH. Диссертация канд. физ.-мат. наук. М., 1983, с.170.
- [2] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ч. Сайдов. Приборы и техника эксперимента, 1991, № 4, с. 171 – 173.
- [3] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ч. Сайдов. Приборы и техника эксперимента, 1992, № 5, с. 130 – 135.
- [4] Ч. Таунс, А. Шаэлов. Радиоспектроскопия, перевод с англ. Под ред. Н.А. Ирисовой и Б.Д. Осипова, М., ИЛ, 1959, с. 756.
- [5] G.W. Flynn. J. Mol. Spectrosc., 28, 1968, pp. 1-26.
- [6] J.K.G. Watson. J.Mol. Spectrosc, 1968, v.48, № 10, pp. 170-179.

Ç.O. Qacar, S.A. Musaev, E.Ç. Saidov

**(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOH MOLEKULU TRANS-KONFORMERİNİN SANTİMETR VƏ MILLİMETR DALĞA  
DİAPAZONLARINDA FIRLANMA SPEKTRİ**

(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOH molekulunun trans-konformerinin fırlanması spektrinin 161 spektral keçidi identifikasiya edilib. Bu molekulun udulma spektri stark ve ikiqat radiotezlikli-ifrat yüksək tezlikli rezonans modulyasiyalı radiospektrometr vasitesi ilə 17500-79050 MQh tezliklər diapazonunda yazılıb. Fırlanması spektrinin nezeri təsfiri üçün Watsonun A-reduksiya fırlanması Hamiltonian (ancaq fırlanması ve kvartik mərkəzden qaçan əlavələr daxil olunub) istifadə edilib. Tədqiq olunan molekulun dəqiqləşdirilmiş spektroskopik üzvləri, onların korrelyasiya matriisi, habelə, identifikasiya prosesinin düzqünlüyü təsdiq eden her üç oxlar təsfirində hesablanmış spektroskopik parametrlərin müəyyən olunan kombinasiyaları adı çəkilən molekulun fırlanması spektrini yüksək dəqiqlik təsvir etməye imkan verir.

Ch.O. Qadjar, S.A. Musaev, E.Ch. Saidov

**THE ROTARY SPECTRUM OF A (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOH MOLECULE IN TRANS-CONFORMATION IN CENTIMETRIC  
AND MILLIMETRIC RANGES OF WAVELENGTH**

161 spectral transitions of the rotary spectrum of a (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOH molecule in trans-conformation has been identified. The absorption spectrum of this molecule was registered by radio spectrometer with stark modulation and modulation by double radio frequency-microwave resonance in a frequency range 17500 - 79050 MHz. For the theoretical description of a rotary spectrum is used A-reduction Watson Hamiltonian with inclusion in processing rotational and all quartic terms of centrifugal distortion. More precisely defined spectroscopic parameters of a researched molecule, correlation matrix of these parameters, and also the calculated determined combinations of spectroscopic parameters for all three axial representations, confirming the correctness of identification process, allow with high reliability to describe a rotary spectrum of the specified molecule.

# СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ CdInGaS<sub>4</sub> ОТЖИГОМ ФОТОПРОВОДНИКА В ПАРАХ СЕРЫ

**Н.И. ИБРАГИМОВ, В.Г. АГАЕВ, З.М. АБУТАЛЫБОВА, Н.Б. СОЛТАНОВА**

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

Интегральная светочувствительность электрофотографических слоев на основе CdInGaS<sub>4</sub> в связующем повышена в ≥3 раз ( $S_{\text{наг}}=0,04 \text{ (Лк}\cdot\text{с})^{-1}$ ) сенсибилизацией фотопроводника термообработкой в парах серы при 850 °C в течение 5 час.

В последние годы наряду с халькогенидными стеклами (аморфный Se, сплавы Se-Te, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и т.д.), в электрофотографии широко используются и соединения типа A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, A<sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup> и др. Впервые соединение типа A<sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup> было получено Ханом и сотрудниками [1], а рассматриваемое нами в настоящей работе соединение CdInGaS<sub>4</sub> было синтезировано Шандом [2].

Как известно [3, 4], синтез монокомпонентных соединений сопряжен с трудностью сохранения стехиометрии, особенно в случае легкой летучести одного из компонент (напр., халькогена). К тому же в ряде случаев имеет место полиморфизм и перитектический характер реакции образования соединения.

Используемые нами исходные компоненты имели следующую чистоту: In (99,999%), Cd (99,99%), Ca (99,999%) и S (99,999%). Они в стехиометрическом соотношении загружались в очищенные кварцевые ампулы, которые откачивались до  $p < 10^{-2}$  Па. Процесс синтеза CdInGaS<sub>4</sub> хотя и начинается при  $T < T_{\text{пл}} = 970$  °C, но протекает бурно с большим тепловыделением (свечением). После завершения реакции температура кварцевой ампулы с продуктом сразу же повышалась до  $T = 985$  °C  $> T_{\text{пл}}$  и осуществлялась пепреплавка слитка (в течение ~1,5 час), после чего температура понижалась до 700 °C со скоростью 0,3 град/с и медленно до  $T_{\text{комп}}$ .

Как известно [4], все полупроводниковые соединения обладают более или менее протяженной областью гомогенности, т.е. способны растворять в себе какой-либо из компонентов сверх стехиометрии. Любые отклонения от стехиометрического состава сказываются на свойствах, включая фотоэлектрические. В случае CdInGaS<sub>4</sub> отклонение от стехиометрии обусловлено летучестью серы, что приводит к образованию вакансий по халькогену. И как показали наши измерения, в результате этого темновое удельное сопротивление уменьшается на порядок и более.

Предотвратить изменение состава соединения за счет летучести халькогена или создать излишек последнего можно либо выращиванием монокристаллов соединения при внешнем давлении паров летучего компонента, равном давлению диссоциации при температуре роста, либо изотермическим отжигом под излишним давлением его паров (в переделах его растворимости в данном соединении) [4, 5].

Кристаллы CdInGaS<sub>4</sub> выращивались газотранспортным методом [5] (в качестве транспортирующего агента использовался йод). Отбирались кристаллики с одной и той же зоны кристаллизации, измельчались в шаровой мельнице до среднего размера зерна 10 мкм. Затем поро-

шок подвергался отжигу в горизонтально расположенных кварцевых ампулах, которые откачивались до  $p < 10^{-2}$  Па и содержали серу марки ОСЧ16-5 в количестве  $n = 0 \div 0,08$  г на 1 см<sup>3</sup> объема ампулы.

Термическая обработка складывалась из трех последовательных операций: нагрев до заданной температуры (200÷900 °C) за 3 часа, выдержка при данной температуре 3÷10 час и последующее медленное охлаждение до комнатной температуры. Наиболее оптимальным оказалась термическая обработка при  $T = 850$  °C в течение 5 час, медленное охлаждение обеспечивалось высокой инерционностью печи. Полученный таким образом порошок служил исходным материалом для изготовления электрофотографического слоя методом лиспергирования в связующем. В качестве подложки использовалась алюминиевая фольга (толщиной 150 мкм), очищенная методом травления в растворе KOH. Связующей средой был раствор поливинилбутираля (ПВБ марки ПШ) в EtOH. При изготовлении электрофотографического слоя важным является подбор соотношения полупроводник-связующее. Так, при увеличении содержания связующего в слое улучшаются темновые характеристики (растет  $U_{\text{нав}}$  и  $\tau_{1/2}$ ), но резко ухудшается светочувствительность и растет остаточный потенциал. Увеличение же содержания полупроводника в слое приводит к уменьшению  $U_{\text{нав}}$  и  $\tau_{1/2}$ , хотя и растет интегральная светочувствительность и уменьшается остаточный потенциал. Наиболее оптимальным соотношением полупроводник-связующее оказалось 5:1, при котором слои заряжаются до  $U_{\text{нав}} \geq 800$  В,  $\tau_{1/2} \geq 20$  с,  $S_{\text{наг}} \geq 0,01 \text{ (Лк}\cdot\text{с})^{-1}$  и остаточный потенциал не превышает  $0,1 \cdot U_{\text{нав}}$ . Количество растворителя варьируется вязкость суспензии и тем самым толщина фотодетектора. После нанесения слоев методом купающегося валика они сушились в обычных условиях в течение 20 час, а затем при температуре 100 °C в течение 1 часа. Средняя толщина слоев составила 15 мкм.

Измерение основных электрофотографических параметров этих слоев проводилось бесконтактным методом [6], на изготовленной нами электрометрической установке с вибрирующим у поверхности слоя электродом. Электризация слоев проводилась в коронном разряде, экспонирование осуществлялось лампой накаливания с использованием нейтральных светофильтров и фотозатвора, что обеспечивало точное фиксирование времени экспонирования.

Исследования показали, что электрофотографические слои из исходного (не отожженного в парах серы) CdInGaS<sub>4</sub> в связующем являются биполярными, заряжаются до потенциала 40 В/мкм, имеют малую скорость темновой ре-

лакции потенциала ( $\tau_{1/2} \geq 40$  с), высокую разрешающую способность (20 лин/мм), но интегральная светочувствительность их мала ( $\leq 0,01$  (Лк·с)<sup>-1</sup>) и им необходима темновая адаптация. Нами предпринимались попытки сенсибилизации фоточувствительности органическими красителями (флуоресцеин, бромфеноловый синий, эритрозин, родамин и др.), однако это не привело к существенному увеличению фоточувствительности. Поэтому велся поиск других способов сенсибилизации фоточувствительности, из которых наиболее эффективным оказался высокотемпературный отжиг в парах серы.

Изучение электрофотографических слоев на основе CdInGaS<sub>4</sub>, сенсибилизированного отжигом в парах серы, показало, что они в темновой адаптации не нуждаются, более того у них обнаруживается значительное изменение основных электрофотографических параметров.

На рис. 1 приведена зависимость начального потенциала  $U_n$  (спустя 2 с после зарядки) от количества серы  $n$  в мг на 1 см<sup>3</sup> объема ампулы. Как при положительной (кривая 1), так и при отрицательной зарядке (кривая 2)  $U_n$  составляет 750 В у слоев из исходного неотожженного в парах серы фотопроводника. После отжига  $U_n$  возрастает, достигая 950 В при  $n \approx 50$  мг/см<sup>3</sup> и несколько спадая с дальнейшим ростом  $n$ . Биполярность электрофотографических слоев при этом сохраняется.

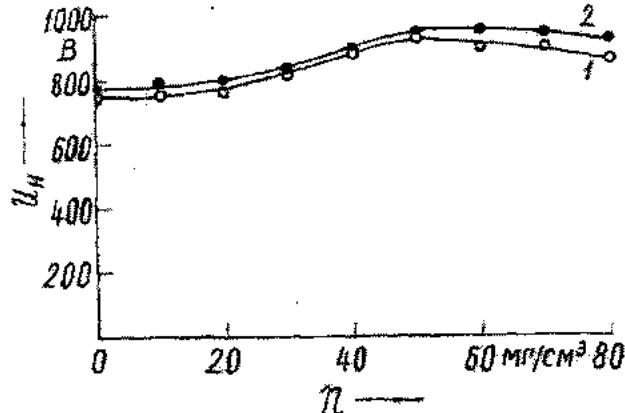


Рис. 1. Зависимость начального потенциала  $U_n$  ЭФ слоев из CdInGaS<sub>4</sub> в связующем от  $n$  (1,2 - при положительной и отрицательной электризации, соответственно).

Время темнового полуспада потенциала  $\tau_{1/2}$  в слоях из неотожженного фотопроводника составляет 20 с для обеих полярностей зарядки (рис. 2). С сенсибилизацией в парах серы  $\tau_{1/2}$  монотонно возрастает до значения в 2,5 раза большее исходного при  $n \approx 50$  мг/см<sup>3</sup> и несколько спадает с дальнейшим ростом  $n$ , но остается в пределах 40 с.

Из приведенного на рис. 3 графика зависимости остаточного потенциала для обеих полярностей зарядки (в относительных единицах  $U_{\text{ост.}}/U_n$ ) от  $n$  видно, что если в слоях из неотожженного в парах серы CdInGaS<sub>4</sub>  $U_{\text{ост.}}/U_n = 0,09$ , то с сенсибилизацией  $U_{\text{ост.}}/U_n$  уменьшается до 0,04 при  $n = 50$  мг/см<sup>3</sup> и несколько возрастает с последующим увеличением  $n$ .

Результаты измерения интегральной светочувствительности  $S_{\text{инт.}}$  (по полуспаду потенциала) представлены

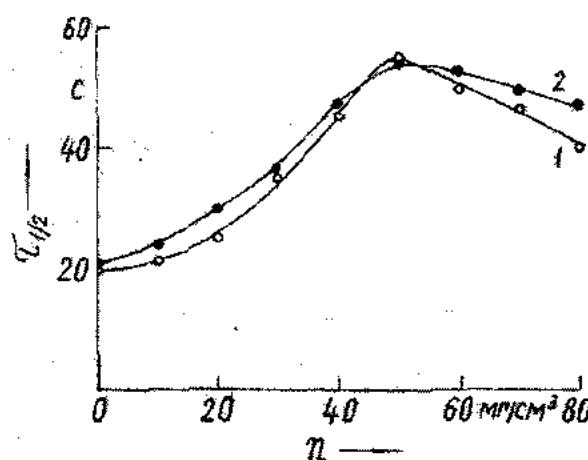


Рис. 2. Зависимость времени темнового полуспада  $\tau_{1/2}$  потенциала ЭФ слоев из CdInGaS<sub>4</sub> в связующем от  $n$  (1,2 - при положительной и отрицательной электризации, соответственно).

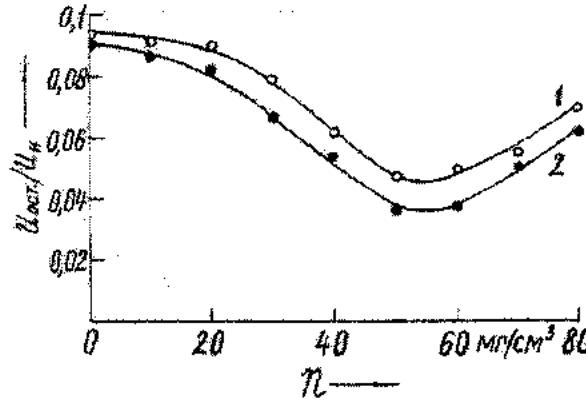


Рис. 3. Зависимость  $U_{\text{ост.}}/U_n$  ЭФ слоев из CdInGaS<sub>4</sub> в связующем от  $n$  (1,2 - при положительной и отрицательной электризации, соответственно).

на рис. 4. У электрофотографических слоев на основе несенсибилизированного CdInGaS<sub>4</sub>  $S_{\text{инт.}} \leq 0,01$  (Лк·с)<sup>-1</sup> при

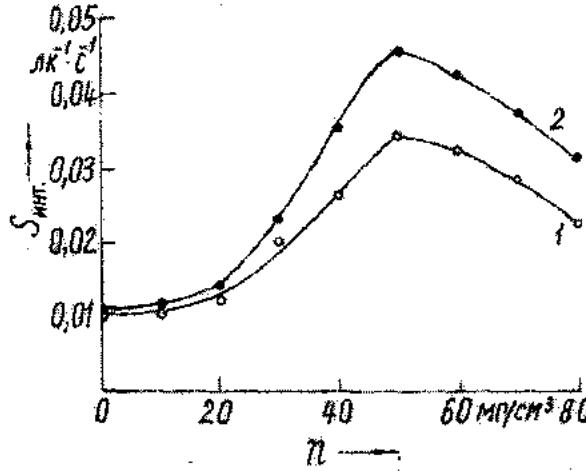


Рис. 4. Зависимость интегральной светочувствительности  $S_{\text{инт.}}$  ЭФ слоев из CdInGaS<sub>4</sub> в связующем от  $n$  (1,2 - при положительной и отрицательной электризации, соответственно).

положительной и отрицательной зарядке. При сенсибилизации светочувствительности  $\text{CdInGaS}_4$  в парах серы происходит существенное возрастание светочувствительности слоев. Так,  $S_{\text{инт.}}$  при положительной электризации слоев (кривая 1) достигает 0,033 ( $\text{Лк}\cdot\text{s}$ )<sup>-1</sup> при  $n = 50 \text{ мг}/\text{см}^3$  и с дальнейшим ростом  $n$  убывает. Еще большие изменения в светочувствительности наблюдаются при отрицательной зарядке слоя. В этом случае  $S_{\text{инт.}}$  достигает величины 0,045 ( $\text{Лк}\cdot\text{s}$ )<sup>-1</sup> при  $n = 50 \text{ мг}/\text{см}^3$  и несколько спадает с дальнейшим ростом  $n$ .

Таким образом, отжиг порошкообразного  $\text{CdInGaS}_4$  в парах серы при 850 °C в течение 5 час. приводит к заполнению вакансий решетки по халькогену и вследствие этого к существенному увеличению электрофотографической светочувствительности ≥3 и ≥4 раз при положительной и отрицательной зарядке фотопрепарата, соответственно. Одновременно с этим имеет место улучшение и всех остальных параметров фотопрепараторов.

- [1] H.Hahn, G.Frank, W.Klingler, A.Stoerger and I.Stoerger. Z. anorg. allg. Chem., 1955, 279, p. 241.
- [2] W.A.Shand. Phys. Stat. Sol.(a), 1970, v.3, №1, p.K77.
- [3] Н.А.Грюнова. Сложные алмазоподобные полупроводники. 1968, М., Изд. "Советское радио", с.170.
- [4] Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. 1975, М., Изд. "Наука", с.32.
- [5] Н.Шефер. Химические транспортные реакции. 1964, М., Изд. "Мир", с.189.
- [6] В.И.Гайдялис, Н.Н.Маркевич, Э.А.Монтимас. Физические процессы в электрофотографических слоях  $\text{ZnO}$ . 1968, Вильнюс, Изд. "Минтис", с.85.

N.İ. İbrahimov, V.H. Ağayev, Z.M. Abutalybova, N.B. Soltanova

## FOTOKEÇİRİCİNİ KÜKÜRD BUXARINDA TERMİK İŞLƏMƏKLƏ $\text{CdInGaS}_4$ ƏSASLI ELEKTROFOTOQRAFIYA LAYLARININ FOTOHƏSSASLIĞININ SENSİBİLİZASIYASI

Əlaqələndiricidə  $\text{CdInGaS}_4$  əsasi elektrofotoqrafik ləylərin integral fotosəssashlığı, fotokeçiricinin kükürd buxarı mühitində 850 °C temperaturda 5 saat müddətində termik işlənməsi yolu ilə sensibilizasiyanın nəticəsində ≥3 dəfə artırılmışdır.

N.I. Ibragimov, V.G. Agayev, Z.M. Abutalybova, N.B. Soltanova

## SENSITIZATION OF THE FOTOSENSITIVITY OF ELECTROPHOTOGRAPHIC LAYERS BASED ON $\text{CdInGaS}_4$ , HEAT TREATMENT OF FOTOCOCONDUCTOR IN THE SULPHUR VAPOUR

Integral photosensitivity of electrophotographic layers on the base of  $\text{CdInGaS}_4$  in the binder was increased in ≥3 times [ $S_{\text{инт.}}=0,04 (\text{Лк}\cdot\text{s})^{-1}$ ] by sensitization of photoconductor by heat treatment in sulphur vapour at 850 °C during 5 hours.

## НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРИВОЙ БЛЕСКА У ТИПИЧНЫХ НОВЫХ ЗВЕЗД

**М.Б. БАБАЕВ**

*Шемахинская Астрофизическая Обсерватория АН Азербайджана  
Шемаха, Пиркули, пос. Ю. Мамедалиева, Обсерватория*

Продолжительные и всесторонние изучения некоторых типичных Новых звезд показали, что главная вспышка у этого типа звезд происходит после малоамплитудных ( $\sim 3^m\text{--}4^m$ ) изменений блеска.

В развитии кривой блеска Новой Дельфина 1967=HR Del в стадии максимума фазы обнаружены три пика, а в минимуме фазы - периодические  $31.84$  - дневные колебания.

Как известно, изменение видимой звездной величины Новой с течением времени называется ее кривой блеска. Сопоставление между собой кривых блеска различных Новых показывает различия в амплитуде блеска, скорости изменения блеска после максимума и характер этих изменений. Сильно различаются и продолжительность пребывания в максимуме: для одних звезд это буквально часы, а для других - месяцы. У одних падение блеска идет гладко, без заметных флюктуаций, другие иногда начинают колебаться с ростом амплитуды. Бывают повторные максимумы и глубокие минимумы. Обычно принимается, что Новая до и после вспышки одинакова, поскольку характер ее переменности и средний блеск, как правило, не испытывают огромных изменений после вспышки. Большинство Новых, особенно типичных Новых вне вспышки являются переменными звездами. Как обычно, колебания блеска носят нерегулярный характер, амплитуда переменности невелика. Однако есть Новые, у которых характер переменности до и после вспышки оказался резко различным. Например, перед вспышкой произошедшей в 1960 г., блеск Новой V 446 Геркулеса изменился в пределах  $4^m$ . Это выглядело как репетиция перед главным выходом- вспышкой с амплитудой, превышающей  $15^m$ . Было особенно интересным то, что после завершения вспышки переменность блеска сильно уменьшилась, а среднее значение блеска стало таким же, как и в исходном состоянии звезды. Такое поведение наблюдалось у V 3890 Стрельца /Новая Стрельца 1962/, а также и у некоторых других Новых. В том числе медленная RR Телескопа на протяжении десятков лет имела квазипериодические изменения блеска, затем появился четкий период 387 сут., сохранившийся на протяжении 15 циклов до вспышки, а после вспышки звезда "потеряла" периодические колебания, они стали скорее нерегулярными. Однако, RR Телескопа еще не достигла минимального блеска.

Знаем, что Новая Персея 1901=GK Peg перед вспышкой имела флюктуации блеска в течение сотен суток. После ее вспышки наблюдаются постоянные флюктуации блеска с большой амплитудой до  $1^m.5$  и продолжительностью цикла от 10 до 100 сут., на которые накладываются более быстрые изменения с характерным временем около 1 суток [1]. Кривая блеска очень медленных Новых (типа RT Змеи) весьма своеобразна. Звезд этого типа известно мало. Вспышка RT Змеи началась в 1909 г., за 6 лет звезда достигла блеска  $9^m$  и пребывала в этом состоянии до 1925 г., после чего столь же "лениво" начала слабеть. Амплитуда изменения ее блеска составила всего  $7^m$ - это

минимальная величина из известных.

В истории изучения изменения блеска некоторые Новые имели медленный, но значительный подъем светимости перед вспышкой. Так вели себя Новая Геркулеса 1963, HR Дельфина 1967, а из последних Новых- LV Лисичка 1968 и Новая Лебедя 1975. Такие наблюдения дают нам возможность сказать, что перед главной вспышкой некоторые, а может, и все типичные Новые готовятся к ней, систематически повышая свою светимость. Это обстоятельство указывает на существенные изменения в системе звезды, как говорится готовящейся стать "матерью" Новой.

Как видно, основная вспышка у типичных Новых звезд происходит после малоамплитудных изменений блеска установившейся Новой. Такой изменчивый характер наблюдался почти у всех Новых звезд, относящихся к типичным Новым звездам. Такое явление в ярком виде показала Новая V1500 Cyg. Поскольку она изменяла свой блеск сначала от  $21^m$  до  $17^m$ , и после этого она изменила свой блеск до  $2^m$ , превысив изменения амплитуды  $\sim 14^m$  до  $\sim 15^m$ , чуть-чуть стала сверхновой звездой. По-видимому, она стала переходной от Новой звезды к Сверхновой. Ширина спектральных линий достигла такого значения, что они почти выравнивались с полушириной линий, относящихся к сверхновым звездам [2]. Оттуда видно, что все типичные Новые звезды перед основной вспышкой претерпевают изменения блеска малой амплитуды, чтобы стать типичной Новой звездой.

Звезда, типичная Новая Дельфина 1967=HR Del, как известно, впервые наблюдалась как Новая 15 июня 1967 года. За 7 месяцев до вспышки эту звезду наблюдал Стевенсон [3]. Тогда она имела  $m_v = 11^m.8 + 0^m.5$ , а ее спектральный класс был определен как поздний "0" или ранний "B". В 1981 году звезда имела блеск  $\sim 12^m.5$  [4-5]. А уже в 2000 году звезда Новая Дельфина 1967 имела блеск  $\sim 15^m.0 + 0^m.5$ . Последние наблюдения Новой HR Del в ШАО АН Азербайджана проводились на телескопе 700 мм. со светофильтрами UVBR при участии компьютера, установленного в последнем году. Видно, что звезда сначала увеличила свой блеск до  $\sim 12^m$  звездных величин, а потом у нее произошла основная вспышка как Новой.

Все перечисленные наблюдения дают нам право сказать, что у всех типичных Новых звезд до большой основной вспышки наблюдается сначала повышение блеска, а после этого звезда взрывается как Новая. Некоторые Новые имели медленный, но значительный подъем светимости перед вспышкой. Так вели себя Новая Геркулеса 1963, Новая Дельфина 1967, а из последних Новых-

Лисичка 1968 и Новая Лебедя 1975 и многие типичные Новые.

Таким образом, перед главной вспышкой некоторые, а может и все, типичные Новые готовятся к ней, систематически повышая свою светимость. Точно такая же картина, очевидно, наблюдалась во время повторных вспышек у Новых Дельфина 1967 в максимуме фазы блеска [6] (рис.1). Все эти обстоятельства указывают на существенные изменения в системе звезды, готовящейся стать Новой (рис.2).

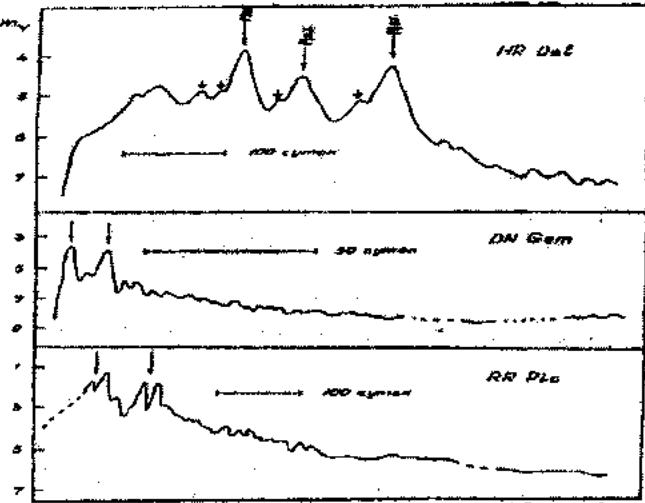


Рис. 1. Изменение блеска медленных Новых звезд HR Del, DN CEM RR Pic. Стрелками указаны повторные максимумы и флюктуации блеска перед основной вспышкой.

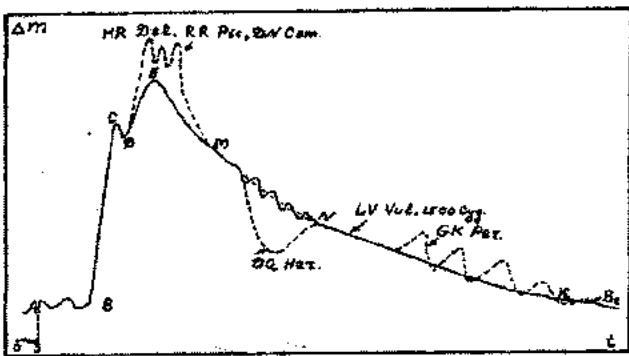


Рис.2. Схематическая кривая блеска Новой по автору.

Известно, что впервые Американский исследователь Новых Д.Б.Мак-Лафлин [7] в 1939 г., изучая огромное многообразие кривых блеска, выделил следующие обязательные стадии, проходимые Новой в развитии ее вспышки:

1. Состояние до вспышки - (AB) постоянная или переменная звезда с небольшими колебаниями блеска;
2. Начальный подъем - (BC) блеска с продолжительностью от нескольких часов до 2 сут. (обычно эта часть кривой не наблюдается, ибо звезда на этой стадии еще не обнаружена как Новая);

3. Остановка - (CD) - или выдержка в развитии Новой на восходящей части кривой блеска, что соответствует яркости на 2<sup>м</sup> ниже максимальной (продолжительность ее от 1.5 до 40 сут.; самые быстрые Новые эту стадию как бы "проскаивают", однако изменения после нее скорость подъема);
4. Максимум-(E) блеска продолжительностью от нескольких часов до нескольких месяцев (и даже лет);
5. Первоначальный спуск - (EM) - падение блеска примерно на 3<sup>м</sup> от максимального значения;
6. Переходная стадия-(MN) в которой наиболее ярко проявляется разнообразие нисходящих ветвей кривых блеска: если Новая имела гладкий спуск, то на этой стадии либо может заметно измениться скорость падения, либо могут появиться колебания (в этой стадии может начаться резкое ослабление блеска, после которого его восстановление, т.е. на кривой блеска образуется глубокий минимум);
7. Окончательный спуск-(NK)- сравнительно плавное уменьшение блеска с еще меньшей скоростью, чем ранее, до возвращения блеска в исходное состояние.

В последнее время комплексные изучения типичных Новых звезд показали такие характерные изменения, что нельзя было выписать с помощью этой схемы кривую блеска. Они следующие:

1. Новая GK Per (1901), Новая HR Del, показали в фазе минимума четкие периодические изменения блеска, которые в этой схеме не были предусмотрены; - Вестадии.
2. Среди многочисленных типичных Новых звезд; Новая Дельфина 1967=HR Del, Новая Живописца 1925=RR Pic и Новая Кормы 1912=DN Gem в своей фазе максимума изменения блеска имели 2-3 пика максимума (рис.1). Эти наблюдательные факты нами были внесены в эту схему ; -E<sup>1</sup>.
3. И в конце, продолжительные и всесторонние наблюдения типичных Новых звезд таких как: - V1500 Cyg, HR Del, V446 Her, LV Vul, RR Pic, RR Tel, RT Ser, и многих др. показали, что основная вспышка у этих звезд происходит после предварительных малоамплитудных -3<sup>м</sup>-4<sup>м</sup> изменений блеска. И эта характерная основная характеристика изменения блеска до основной вспышки тоже была внесена в эту общую схему кривой блеска Новой. Как видно, в результате исследований Новых звезд, даны новые характерные особенности в развитии отдельных стадий изменения кривой блеска. И поэтому нам необходимо было в обобщенных схемах общей кривой блеска их учитывать - ОЗ-АВ. После всех этих поправок схематическая кривая Новой выглядит, как показано на рис.2. Она охватывает большее число характеристик изменения блеска Новых звезд, чем у Д.Б. Мак-Лафлина. Исходя из этого можно сказать, что у всех типичных Новых звезд до вспышки наблюдаются квазипериодические колебания блеска.

Автор выражает благодарность С. Зейналову за полезные обсуждения по данной работе и Г.А. Исмаиловой за помощь в оформлении.

[1] В.П. Архипова. Космонавтика, Астрономия, 1984, 10, 64.

[2] М.Б. Бабаев. ЦШАО, 1977, № 59-60, с.15.  
[3] C.B. Stephenson. PASP, 79, p.584.

## НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРИВОЙ БЛЕСКА У ТИПИЧНЫХ НОВЫХ ЗВЕЗД

- [4] М.Б. Бабаев. ЦШАО, 1983, № 70, с.25.  
[5] М.Б. Бабаев, М.С. Гаджисеев. ПЗ, т.23, №5, с.305.  
[6] М.Б. Бабаев. ЦШАО, 1998, №92, с.5.  
[7] D.B. Mc Laughlin. Pop.Astr., 1939, v.47, pp.410, 481, 538.

M.B. Babayev

### **TİPİK YENİ ULDUZLARIN PARLAQLIQ ƏYRİLƏRİNİN DƏYİŞMƏSİNİN BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

Bir neçə tipik yenilərin uzunmüddətli və hərterəfli tədqiqi göstərdi ki, əsas alışmalar parlaqlıq eyrisinin kiçik amplitudlu – ( $\sim 3'' \div \sim 4''$ ) dəyişməsindən sonra baş verir.

Yeni Delfin 1967=HR Del ulduzunun parlaqlığının dəyişmə eyrisinin maksimum fazasında üç pik (təpə), minimumda isə – 31,84 günlük periodik dəyişkənlilik aşkar edilmişdir.

M.B. Babayev

### **SOME CHARACTERISTIC CHANGES OF BRIGHTNESS CURVES OF TYPICAL NOVA STARTS**

Long and detailed investigation of typical Nova stars has shown that main flare of this type of stars occurs after small-amplitude changes of brightness.

In the evolution of curve of brightness of Nova HR Del 1967 3 peaks were observed at the stage of maximum of phase and periodic 31.84-days oscillations in the minimum one.

Дата поступления: 13.03.01

Редактор: А.С. Кулесов

# ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ GaSe С ПРИМЕСЯМИ ЖЕЛЕЗА

**М.М. КУРБАНОВ, Э.Г. МАМЕДОВ, Д.Д. БАЙРАМОВ, С.Д. МАМЕДОВ,  
Р.М. ИСМАЙЛОВ**

*Сумгайитский Государственный Университет  
373208, Сумгайит, 43-квартал*

Проведен рентгеноструктурный анализ и исследовано тепловое расширение соединений GaSe с примесями железа от 0,01 до 1 вес.%.

Обнаружено, что соединение GaSe с примесями железа от 0,01 до 0,1 вес.% с общей формулой относятся к одной и той же гексагональной сингонии. С увеличением количества примесей ( $> 0,1$  вес.% Fe), появляется новая перестройка атомов компонентов, в результате чего  $\beta$ -GaSe переходит в  $\epsilon$ -GaSe.

Характер температурной зависимости коэффициента теплового расширения (КТР) как для чистого GaSe, так и с примесями Fe почти одинаков. Величины КТР образцов GaSe с примесями Fe мало отличаются от чистого.

Показано, что примеси Fe в меньших концентрациях замещают в основном вакансии Ga, что приводит к уменьшению КТР.

В [1] показано, что примесные атомы группы железа в GaSe при относительно малых концентрациях ( $N < 0,1$  вес.%) уменьшают количество структурных дефектов типа вакансии Ga в кристаллической решетке GaSe, а при больших концентрациях ( $N > 0,1$  вес.%) увеличиваются междуузельные примесные атомы, что сильно влияет на структуру люминесцентного излучения.

Соединения GaSe с примесями железа синтезированы сплавлением стехиометрических количеств галлия и селена с добавлением примесей Fe в запаянных под вакуумом кварцевых ампулах при температуре 1200°C. Для получения равновесного состояния сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при 800°C в течение 500 часов и закаливались в ледяной воде. Проведены дифференциально термические, рентгенографические и микроструктурные анализы этих образцов, а также измерены их микротвердости. При исследовании микроструктуры сплавов в качестве травителя использован состав  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4 + H_2O$  (1:1). Термический анализ проведен на пирометре НТР-73 в откаченных до 0,1 Па кварцевых ампулах. Скорость нагрева 10 град/мин. Микротвердость сплавов измерялась на приборе ПМГ-3 при нагрузке 10г. При изучении микротвердости сплавов получены следующие значения: для GaSe - 30 кг/мм<sup>2</sup>; 99,9 вес.% GaSe + 0,1 вес.% Fe - 43 кг/мм<sup>2</sup>; 99,5 вес.% GaSe + 0,5 вес.% Fe - 42 кг/мм<sup>2</sup>; 99 вес.% GaSe + 1 вес.% Fe - 40 кг/мм<sup>2</sup>.

Как видно, микротвердость GaSe с примесью атомов железа уменьшается с увеличением концентрации примесей.

Рентгенографические исследования проводились, главным образом, на основе дифрактограмм. Дифрактограммы получены методом порошка. Исходя из идентичности полученных дифрактограмм можно предположить, что соединения с примесью от 0,01 до 0,1 вес.% Fe с общей формулой относятся к одной и той же гексагональной сингонии. Параметры элементарных ячеек таковы:

для 0,01 вес.% Fe     $a=3,760 \text{ \AA}$ ;     $c=15,984 \text{ \AA}$

для 0,05 вес.% Fe     $a=3,764 \text{ \AA}$ ;     $c=15,990 \text{ \AA}$

для 0,1 вес.% Fe     $a=3,840 \text{ \AA}$ ;     $c=16,120 \text{ \AA}$

для 1,0 вес.% Fe     $a=3,856 \text{ \AA}$ ;     $c=16,220 \text{ \AA}$

$$\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$$

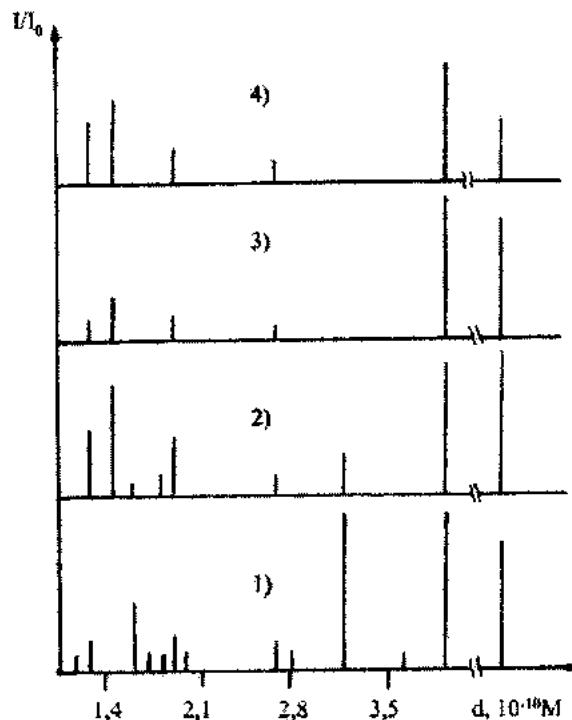


Рис.1. Штрихдиаграммы соединений GaSe с примесями железа: 1 - GaSe с 0,01вес.%Fe;  
2 - GaSe с 0,05вес.%Fe;  
3 - GaSe с 0,1вес.%Fe;  
4 - GaSe с 1,0вес.%Fe;

Из штрихдиаграммы (рис.1) видно, что при увеличении количества примеси железа появляются дополнительные линии, что, по-видимому, связано с новой перестройкой атомов компонентов.

Согласно [2] можно предполагать, что в  $\beta$ -GaSe, кристаллизующейся в гексагональной ячейке, с увеличением количества примеси железа появляется  $\epsilon$ -GaSe, отличающийся наличием большего числа атомов в элементарной ячейке.

В зависимости от расположения различных примесей в междуузлиях и между слоями GaSe должна изменяться величина химической связи между атомами, что ярко проявляется себя в тепловых и упругих параметрах.

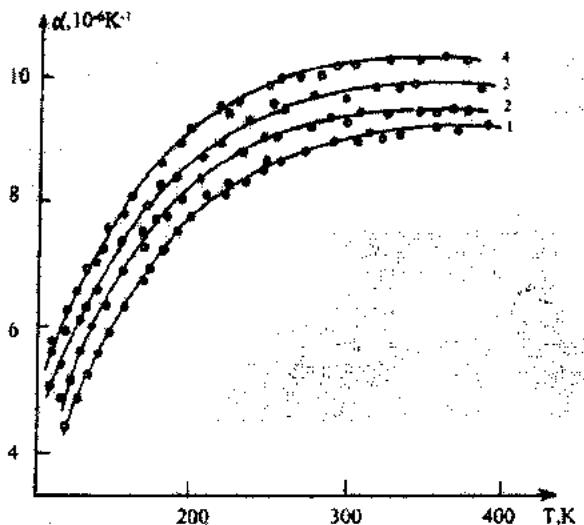


Рис.2. Тепловое расширение соединений GaSe

- 1 - GaSe без примеси;
- 2 - GaSe с 0,05 вес.%Fe;
- 3 - GaSe с 0,1 вес.%Fe;
- 4 - GaSe с 1 вес.%Fe;

Исходя из вышеизложенного, нами проведены также измерения теплового расширения соединений GaSe с примесью (0,05вес.% Fe; 0,1вес.%Fe; и 1,0вес.% Fe) по методике [3]. По температурной зависимости относительного удлинения  $\Delta L/L = f(T)$  вычислены КТР. На рис.2 приведены зависимости КТР от температуры как для GaSe с примесями железа, так и для чистого GaSe [4]. Как видно из рисунка, характер изменения КТР как для чистого GaSe, так и для GaSe с примесями от 0,05 вес.% до 1,0 вес.% Fe почти одинаков. Величины КТР с примесями Fe также мало отличаются от чистого. Однако, степень температурной зависимости КТР с примесями больше, чем для чистого GaSe. Такое поведение КТР, видимо, связано с тем, что примеси Fe влияют как на механические, так и на тепловые свойства полупроводников, имеющих ковалентный тип химической связи.

Анализируя вышеизложенное, можно заключить, что в случае введения примесей в меньших концентрациях, как указано в [1], примеси замещают в основном вакансию в решетке (при этом число структурных дефектов в кристалле уменьшается), что приводит к уменьшению КТР. При значительно больших концентрациях примесные атомы располагаются также и в междоузлиях, которые приводят к переходу  $\beta$  фазы GaSe в  $\epsilon$ -GaSe. При этом химические связи между атомами ослабеваются, что приводит к увеличению КТР.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что соединения GaSe с примесями от 0,01 до 0,1 вес.%Fe с общей формулой относятся к одной и той же гексагональной сингонии. С увеличением количества примесей железа в штрихиаграмме появляются дополнительные линии, характеризующие новую модификацию  $\epsilon$ -GaSe.
2. В случае введения примесей в меньших концентрациях ( $N < 0,1$  вес.%Fe) примеси замещают в основном вакансию Ga и уменьшают число структурных дефектов, что приводит к уменьшению КТР. При больших концентрациях примесей ( $N > 0,1$  вес.%Fe), примесные атомы располагаются также и в междоузлиях и приводят к увеличению КТР.

- 
- [1] Ю.П. Гнатенко, З.Д. Коволяк, П.А. Скубенко. УФЖ, 1982, т.27, №6, с. 838.  
[2] З.С. Медведева. В кн. Халькогениды элементов III<sup>B</sup> подгруппы периодической системы. Изд. «Наука», Москва. 1968. стр.181.  
[3] Э.М. Годжасев, М.М. Зарбалиев, М.М. Курбанов. «Измерительная техника», 1985, №2, с.44.  
[4] Н.Г. Алиев, И.Г. Керимов, М.М. Курбанов, Т.А. Мамедов. ФТТ, 1972. т.14, с.1522.

M.M. Kurbanov, E.G. Mamedov, C.C. Bayramov, S.C. Məmmədov, R.M. İsmayılov

## DƏMİR AŞQARLI GaSe BİRLƏŞMƏSİNDE FAZA DƏYİŞMƏSİ VƏ İSTİDƏN GENİŞLƏNMƏ

Tərkibində 0,01-dən 1,0%-ə kimi çeki nisbetində demir aşqarları daxil edilmiş GaSe birləşmesinin rentgenquruluş analizi aparılmış və istidən genişlənməsi ölçülmüşdür.

Müeyyen edilmişdir ki, tərkibində 0,01-dən 0,1% -ədək çeki nisbetində demir aşqarları olan GaSe birləşməsi heksagonal sinqoniyyaya malik olur. Aşqarların miqdarı artdıqda ( $> 0,01\%$  Fe) komponentlərin atomlarının yeni düzülüşü baş verir ki, bu da  $\beta$ -GaSe-nin  $\epsilon$ -GaSe fazasına keçidinə səbəb olur.

Tərkibində Fe aşqarları olan GaSe birləşmesinin istidən genişlənmə emsalının temperatur asılılığının xarakteri, təmiz GaSe birləşməsindeki kimidir.

GaSe kristalına kiçik konsentrasiyada Fe aşqarları daxil edildikdə onlar əsasən qəfəsdəki Ga vakanisiyalarını tutur. Neticədə kristalın istidən genişlənmə emsalı azalır.

M.M. Kurbanov, E.G. Mamedov, D.D. Bayramov, S.D. Mamedov, R.M. Ismaylov

## THE CHANGE OF PHASES AND THERMAL EXPANSION OF COMPOUNDS GaSe WITH IRON ADDITIONS

X-ray structural analysis was carried out and thermal expansion of GaSe compounds with iron additions of 0,01 to 1,0 weight % was investigated.

It is detected that GaSe compounds with iron additions from of 0,01 to 0,1 weight % of with the common formula regard to the same hexagonal syngony.

With the increasing of amount of additions ( $> 0,1$  weight %) the atoms of components rebuild, as a result  $\beta$ -GaSe turns into  $\epsilon$ -GaSe.

М.М. КУРБАНОВ, Э.Г. МАМЕДОВ, Л.Д. БАЙРАМОВ, С.Д. МАМЕДОВ, Р.М. ИСМАЙЛОВ

The character of temperature dependence of the thermal expansion coefficient (CTHE) both for pure GaSe, and one iron additions is almost the same. The values CTHE of samples with iron additions differ little from pure GaSe.

It was shown that the injection of iron additions in small concentrations in the grill, substitute chiefly Ga vacancies that leads to 0, CTHE decrease.

*Редактор: С.И. Мехтиева*

*Дата поступления: 13.11.00*

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$

Д.А.ТАЛЫБОВА

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

Исследованы люминесцентные свойства монокристаллов  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  при разных уровнях оптического возбуждения и температурах. Установлено, что при температуре 300 К наблюдается экситонный пик с  $h\nu_{max}=1,065$  эВ и излучение  $h\nu_{max}=1,14$  эВ соответствует межзонному оптическому переходу.

Устойчивые тройные полупроводниковые соединения квазибинарной системы  $A_2^{I\text{VI}}\text{-}B_2^{III}\text{C}_3^{VI}$  обладают некоторыми особыми свойствами [1, 2]. В качестве примера можно показать: обладание коэффициентом поглощения  $\text{CuInSe}_2$  большого значения в области фундаментального поглощения [3], независимость ширины запрещенной зоны от температуры в широкой области температур в ряде соединений [4].

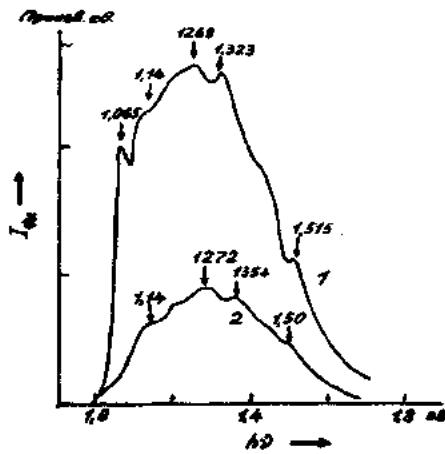


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  при 300 К.

Важным прикладным аспектом является удачное сочетание совокупности оптических и электронных свойств тройных материалов, имеющих р-тип проводимости, которые могут быть эффективно использованы в гетеропереходах широкозонных соединений ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdSe}$ ) п-типа. Исходя из этого, теоретические и экспериментальные исследования физических свойств устойчивых полупроводниковых соединений системы  $A_2^{I\text{VI}}\text{-}B_2^{III}\text{C}_3^{VI}$  представляют большой интерес [5].

Наиболее простым и распространенным методом синтеза сложных полупроводниковых соединений является сплавление исходных компонентов. При синтезе использовались исходные элементы с чистотой не менее, чем 99,99%. Для выращивания монокристаллов  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ , были использованы методы медленного охлаждения расплава при постоянном градиенте температуры и зонной плавки. Методом рентгенографических исследований установлено, что соединения  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  имеют гексагональную сингонию [6].

Для установления механизма рекомбинации неравновесных носителей тока необходимо изучить характеры электронных переходов и определить параметры рекомбинационных центров. С этой целью были изучены спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ ,

при разных уровнях оптического возбуждения и температурах [7].

Спектры фотолюминесценции монокристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  при 300 К, представлены на рис.1. Кривые 1 и 2 представляют собой спектры фотолюминесценции кристалла при возбуждении лучом лазера со средней мощностью 0,8 и 0,26 Вт, соответственно. Как видно, при высоком уровне возбуждения (кривая 1) у длинноволнового края излучения наблюдается экситонный пик с максимумом при 1,065 эВ. Это значение более верно выражает ширину запрещенной зоны  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ , при 300 К, чем значение найденное из спектра поглощения. Полоса излучения около 1,14 эВ соответствует межзонному оптическому переходу. Рекомбинационный механизм для этого перехода является квадратичным. Следующая полоса наиболее интенсивного излучения ( $h\nu_{max} = 1,268$  эВ), несомненно, относится к рекомбинации неравновесных электронов и дырок, одна из которых находится в подзоне, либо в валентной зоне, либо в зоне проводимости. Учитывая, что с уменьшением уровня возбуждения максимум этой полосы смещается в сторону больших энергий, ( $h\nu=1,272$  эВ) то, очевидно, в рекомбинации участвуют электроны из подзоны зоны проводимости и дырки валентной зоны, т.е. с уменьшением уровня возбуждения в рекомбинационном процессе участвуют фононы с меньшими энергиями. Подобный эффект повторяется и с полосой около 1,323 эВ. Однако, небольшой пик при 1,515 эВ, видимо относится к рекомбинации электронов у дна второго минимума зоны проводимости с дыркой в валентной зоне.

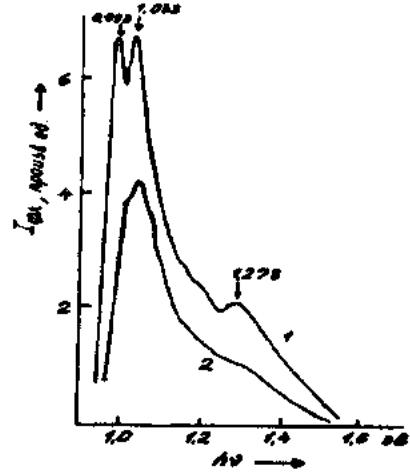


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  при температуре 160 и 210 К.

При температуре 160 и 210 К и возбуждении образца излучением лазера средней мощности 0,8 Вт спектр

фотолюминесценции имеет форму, представленную на рис.2. Как видно, при 160 К (кривая 1) в области края фундаментального поглощения [8] наблюдается два пика при 0,993 и 1,032 эВ. Третий пик находится при 1,278 эВ. С уменьшением температуры I и III пик исчезают, однако, как видно из рис.1, при комнатной температуре максимальная интенсивность излучения наблюдается около 1,268 эВ. Происхождение первой низкоэнергетической полосы излучения связана с аннигиляцией экситонов, образованных кулоновским взаимодействием локализованных электронов в мелких донорных уровнях и дырок в валентной зоне. Этот вывод исходит от того, что с увеличением температуры максимум полосы излучения смещается в сторону больших энергий, наконец при определенном значении температуры полностью сливаются

со второй полосой излучения (случай слияния полос заметен со второй кривой рис.2).

Из сравнения спектров излучения при низких температурах со спектрами при комнатной температуре видно, что полоса излучения около 1,515 эВ с уменьшением температуры исчезает. Учитывая, что это значение больше, чем ширина запрещенной зоны  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  (1,06 эВ при 300 К), можно предположить, что при низких температурах свободные экситоны переходят в локализованные состояния за счет усиления Оже- рекомбинации электронов, возбужденных лазерным излучением с энергией 2,3 эВ. Тогда горб на спектре полосы излучения в области высоких энергий можно отнести к фоновому повторению.

- [1] В.И.Тагиров, Н.Ф.Гахраманов, А.Г.Гусейнов, Ф.М.Алиев. ФТП, 1980, т.14, В.7, с. 1403-1405.
- [2] Ф.М. Алиев. Автореферат канд. диссерт. «Физические свойства новых полупроводниковых соединений  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  и  $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ ». Баку, 1987, с. 16.
- [3] А.Ш. Абдинов, Л.Г. Гасanova, В.К. Мамедов. ФТП, 1981, 15, № 11, с. 2245-2247.
- [4] В.М. Кошкин. Укр.Физ. ж., 1964, 9, с.1038-1040.
- [5] В.И.Тагиров, Н.Ф.Гахраманов, А.Г.Гусейнов, Ф.М.Алиев, Т.М. Салимова. Новые тройные халькогениды

$\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$  и  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ . Тез. док. II Всесоюзн. конф. Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников. Черновцы. 1986, т. 2, с.201.

- [6] Л.С. Палатник, Ю.Ф. Комник, Е.И. Рогачева. "Укр. физ. ж.", 1964, 9, №8, с. 862-866.
- [7] N.M. Gasanly, E.A. Aslanov, A.G. Guseinov, S.El- Hamid. Phys. Stat. Sol. 1980, v.158, p.k. 85-k 88.
- [8] В.Г. Грибковский. Минск.. "Наука и техника", 1975, с. 464.

D.A. Tahbova

## Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>Se<sub>9</sub> MONOKRİSTALLARININ LÜMİNESSENSİYASI

Müxtəlif temperatur və optik həyəcanlanma seviyyelerində Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>Se<sub>9</sub> monokristallarının lüminessent xassələri tedqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 300 K temperaturda  $h\nu_{max} = 1,065$  eV seviyyəli eksiton pikı müşahidə olunur və  $h\nu_{max} = 1,14$  eV şüalanması zonalararası keçidə uyğundur.

D.A. Talibova

## PHOTOLUMINESCENCE OF SINGLE CRYSTAL Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>Se<sub>9</sub>

Luminescent properties at different levels of optical excitation and temperatures are investigated. It is established, that at temperature 300 K exciton peak with  $h\nu_{max}=1,065$  eV is observed and radiation  $h\nu_{max}=1,14$  eV corresponds to interzonal optical transition.

# MESONS INFRARED RENORMALON CORRECTED DISTRIBUTION AMPLITUDES AND THE $\eta\gamma$ , $\eta'\gamma$ TRANSITION FORM FACTORS

S.S. AGAEV, A.I. MUKHTAROV, Y.V. MAMEDOVA

*Baku State University*

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

The pseudoscalar  $\eta$  and  $\eta'$  mesons electromagnetic transition form factors  $F_{\eta\gamma}(Q^2)$  and  $F_{\eta'\gamma}(Q^2)$  are calculated using the frozen coupling constant approximation and the mesons' infrared renormalon corrected distribution amplitudes. In calculations the usual  $\eta-\eta'$  mixing scheme is employed. As input parameters the phenomenological values of the octet-singlet mixing angle  $\theta = -15.4^\circ$  and of the decay constants  $f_1 \approx 0.108$  GeV and  $f_8 \approx 0.116$  GeV are used. Comparison is made with the CLEO Collaboration data.

1. The meson-photon electromagnetic transition form factor (FF)  $F_{\eta\gamma}(Q^2)$  is the simplest exclusive process for investigation of which the perturbative QCD (PQCD) methods can be used [1-4]. Within the PQCD standard hard scattering approach (HSA) the form factor  $F_{\eta\gamma}(Q^2)$  can be expressed as the convolution of the hard scattering amplitude  $T_H(x, Q^2; \mu_F^2, \mu_R^2)$  and the process-independent distribution amplitude (DA)  $\Phi_M(x, \mu_F^2)$  of a corresponding meson. The hard scattering amplitude  $T_H(x, Q^2; \mu_F^2, \mu_R^2)$  is calculable within PQCD and is known with  $O(\alpha_s)$  order accuracy [5-7]. The mesons DA's  $\Phi_M(x, \mu_F^2)$  are universal nonperturbative functions characterizing the mesons themselves. An information on their shape has to be deduced either from experimental data or from nonperturbative QCD computations.

Recently, the CLEO experimental data related with the  $\eta\gamma$  and  $\eta'\gamma$  transition FF's appeared [8]. These results together with the CELLO Collaboration data [9] form basis for theoretical investigations of the  $\eta\gamma$  and  $\eta'\gamma$  transition form factors and the  $\eta-\eta'$  mixing problem.

It is known that the physical  $\eta$  and  $\eta'$  states consist dominantly of a flavor  $SU_F(3)$  octet  $\eta_8$  and singlet  $\eta_1$ , respectively. In the usual  $\eta-\eta'$  mixing scheme we have

$$\begin{aligned} |\eta\rangle &= \cos\theta|\eta_8\rangle - \sin\theta|\eta_1\rangle, \\ |\eta'\rangle &= \sin\theta|\eta_8\rangle + \cos\theta|\eta_1\rangle. \end{aligned} \quad (1)$$

The values of the mixing angle  $\theta$  were extracted from the experimental data and were evaluated in various theoretical works. The transition FF's  $\eta\gamma$  and  $\eta'\gamma$  in the light-cone perturbation theory and conventional mixing scheme were computed [10] retaining the dependence of  $T_H(x, k_\perp, Q^2)$  on the quark transverse momentum  $k_\perp$  and using the wave function  $\psi(x, k_\perp)$  modeled in accordance with the Brodsky-Huang-Lepage (BHL) prescription [11]. The numerical results show that there exists a gap between the data and the light-cone perturbation computation with BHL wave function.

In the modified HSA, in which the transverse degrees of freedom and the Sudakov FF are taken into account, the  $\eta\gamma$  and  $\eta'\gamma$  FF's were calculated in Ref.[12] and the value  $\theta = -18^\circ \pm 2^\circ$  was obtained. The more general mixing scheme

with two mixing angles  $\theta_1, \theta_3$  were also investigated [13, 14]. In these works the values of the parameters  $\theta_1, \theta_3, f_1, f_8$  as well as the value of the mixing angle of the particle states  $\theta = -15.4^\circ$  were found [14]. The results of Refs.[12] and [13] are in good agreement with the data [8].

The  $\eta\gamma$  and  $\eta'\gamma$  electromagnetic transition FF's in the standard HSA and the conventional mixing scheme using the running coupling constant method [15,16] have been investigated recently [17]. In this paper the power suppressed corrections proportional to  $(1/Q^2)^p$ ,  $p = 1, 2, 3, \dots$  to  $Q^2 F_{\eta\gamma}(Q^2)$  and  $Q^2 F_{\eta'\gamma}(Q^2)$  have been evaluated and the agreement with CLEO data [8] has been obtained.

In this work we calculate the  $\eta\gamma$  and  $\eta'\gamma$  transition FF's in the standard HSA using the ordinary  $\eta-\eta'$  mixing scheme, the frozen coupling constant approximation and the  $\eta_1, \eta_8$  mesons infrared (IR) renormalon corrected DA's [18]. The similar consideration of the  $\pi\gamma$  FF has been fulfilled in our work [19].

2. To find the  $\eta\gamma$  and  $\eta'\gamma$  transition FF's we have to calculate the  $SU_F(3)$  singlet  $\eta_1$  and octet  $\eta_8$  mesons transition FF's. Unlike the  $\eta_8$  meson, the  $SU_F(3)$  singlet  $\eta_1$  contains a two-gluon valence Fock state [20]. The gluonic state at the leading order does not contribute to the form factor  $F_{\eta_1\gamma}$ . Due to the quark-gluon mixing, the gluonic component of the meson DA has an influence also on the evolution of the quark component of the distribution amplitude. But in this work we neglect the gluonic part of the meson  $\eta_1$  DA, treating the  $\eta_1$  and  $\eta_8$  mesons on the same footing, i.e., as the mesons consisting only on quark valence Fock states.

In the framework of the PQCD the meson-photon electromagnetic transition form factor  $F_{\eta\gamma}(Q^2)$  is given by the expression [1]

$$F_{\eta\gamma}(Q^2) = \int_0^1 dx \Phi_M(x, \mu_F^2) T_H(x, Q^2; \mu_F^2, \mu_R^2), \quad (2)$$

where  $Q^2 = -q^2 > 0$  and  $q$  is the four-momentum of the virtual photon. Here  $T_H(x, Q^2; \mu_F^2, \mu_R^2)$  is the hard scattering amplitude of the subprocess  $\gamma^* + \gamma \rightarrow q + \bar{q}$ ,  $\Phi_M(x, \mu_F^2)$  is the meson DA. In Eq.(2)  $\mu_F^2$  and  $\mu_R^2$  are the factorization and renormalization scales, respectively.

The hard scattering amplitude,  $T_H$  with  $\mathcal{O}(\alpha_s)$  order accuracy is given by the formula [5-7]

$$T_H(x, Q^2, \alpha_s) = \frac{N}{Q^2} \frac{1}{x} \left\{ 1 + C_F \frac{\alpha_s(Q^2)}{4\pi} \left[ \ln^2 x - \frac{x \ln x}{1-x} - 9 \right] \right\} + [x \rightarrow (1-x)] \quad (3)$$

In Eq.(3)  $C_F = \frac{4}{3}$  is the color factor and the scales  $\mu_F^2, \mu_R^2$  are taken equal to  $Q^2$  ( $\mu_R^2 = Q^2$  only in the frozen coupling approximation, see Ref.[17]).

The normalization constants  $N_1$  and  $N_8$  for the mesons  $\eta_1$  and  $\eta_8$  are

$$N_1 = 2\sqrt{2}(e_u^2 + e_d^2 + e_s^2), \quad N_8 = 2(e_u^2 + e_d^2 - 2e_s^2) \quad (4)$$

where  $e_q$  is the charge of the quark  $q$ .

3. The next ingredient to be chosen in Eq.(2) is the meson DA  $\Phi_M(x, Q^2)$ . In Ref.[18] the evolution equation for the pseudoscalar meson distribution amplitude, that takes into

account the IR renormalon effects was found. As a result, the meson IR renormalon corrected DA was predicted. This distribution amplitude can be expanded in Gegenbauer polynomials  $\{C_n^{3/2+\alpha}(2x-1)\}$

$$\Phi_M(x, Q^2) = f_M[x(1-x)]^{1+\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} b_n(Q^2) A_n(\alpha_s) C_n^{3/2+\alpha}(2x-1) \quad (5)$$

For both  $\eta_1$  and  $\eta_8$  mesons owing to C-invariance the sum in Eq.(5) runs over even  $n$  ( $n=0, 2, 4, \dots$ ). In other words, the  $\eta_1$  and  $\eta_8$  mesons DA's are symmetric under  $x \leftrightarrow 1-x$  replacement. Here,  $f_M$  is the meson decay constant. In accor-

dance with our normalization of  $f_M$  (for the pion,  $f_\pi = 0.0923$  GeV), which differs from that of Ref.[18],  $A_n(\alpha_s)$  is given by the expression

$$A_n(\alpha_s) = \frac{\Gamma(3+2\alpha)}{\sqrt{3}\Gamma(1+\alpha)\Gamma(2+\alpha)} \frac{n!}{(2+2\alpha)_n} \frac{3+2\alpha+2n}{2+2\alpha+n}, \quad (6)$$

where  $\Gamma(z)$  is the Gamma function,  $(\alpha)_n$  is the Pochhammer symbol,  $(\alpha)_n = \Gamma(\alpha+n)/\Gamma(\alpha)$ . In Eq. (6)  $\alpha = \beta_0 \alpha_s(Q^2)/4\pi$ ,  $\alpha_s(Q^2)$  is the one-loop QCD coupling constant,  $\beta_0$  is the QCD beta function one-loop coefficient

$$\alpha_s(Q^2) = \frac{4\pi}{\beta_0 \ln(Q^2/\Lambda^2)}, \quad \beta_0 = 11 - \frac{2}{3} n_f. \quad (7)$$

Here  $n_f$  is the number of the quark flavors (in our case  $n_f=3$ ),  $\Lambda$  is the QCD scale parameter  $\Lambda=0.2$  GeV.

In this work we neglect the dependence of  $\Phi_M(x, Q^2)$  on the factorization scale  $Q^2$ , therefore do not write down the expression for  $b_n(Q^2)$ . For our purposes it is convenient to expand the meson DA in powers of  $x$

$$\Phi_M(x, Q^2) = f_M[x(1-x)]^{1+\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} K_n(\alpha_s) x^n. \quad (8)$$

The new coefficients  $K_n$  in Eq.(8) can be found using Eq.(5) and known expressions for  $\{C_n^{1/2}(\xi)\}$  [21].

The calculation of the  $M\gamma$  transition form factor using Eqs.(2), (3) and (8) yields

$$\begin{aligned} Q^2 F_M(Q^2) = & 2Nf_M \sum_{n=0}^{\infty} K_n \left\{ B(1+\alpha+n, 2+\alpha)(1 + \frac{C_F \alpha_s(Q^2)}{4\pi} [\psi(1+\alpha+n) - \right. \right. \\ & - \psi(3+2\alpha+n))^2 + \psi'(1+\alpha+n) - \psi'(3+2\alpha+n) - 9] \} + \\ & + \frac{C_F \alpha_s(Q^2)}{4\pi} B(2+\alpha+n, 1+\alpha) \times [\psi(2+\alpha+n) - \psi(3+2\alpha+n)] \} \end{aligned} \quad (9)$$

Here  $B(x, y) = \Gamma(x)\Gamma(y)/\Gamma(x+y)$  is the Beta function and  $\psi'(z) = d\ln\Gamma(z)/dz$ . In deriving of the expression (9) we take into account that because of the symmetry of the  $\eta_1$  and  $\eta_8$  mesons DA's and  $T_H$  under interchange  $x \leftrightarrow 1-x$ ,

the second term in Eq.(3) after integration over  $x$  leads to the same contribution to  $Q^2 F_M(Q^2)$  as the first one.

4. In the framework of the usual  $\eta-\eta'$  mixing scheme the relations between  $SU_F(3)$  basis states  $\eta_1, \eta_8$  and the physi-

cal ones  $\eta, \eta'$  [Eq.(1)] lead to the similar relations between the physical  $\eta\gamma, \eta'\gamma$  and the  $\eta_1\gamma, \eta_8\gamma$  transition form factors

$$\begin{aligned} F_{\eta\gamma}(Q^2) &= \cos \theta F_{\eta_8\gamma}(Q^2) - \sin \theta F_{\eta_1\gamma}(Q^2), \\ F_{\eta'\gamma}(Q^2) &= \sin \theta F_{\eta_8\gamma}(Q^2) + \cos \theta F_{\eta_1\gamma}(Q^2). \end{aligned} \quad (10)$$

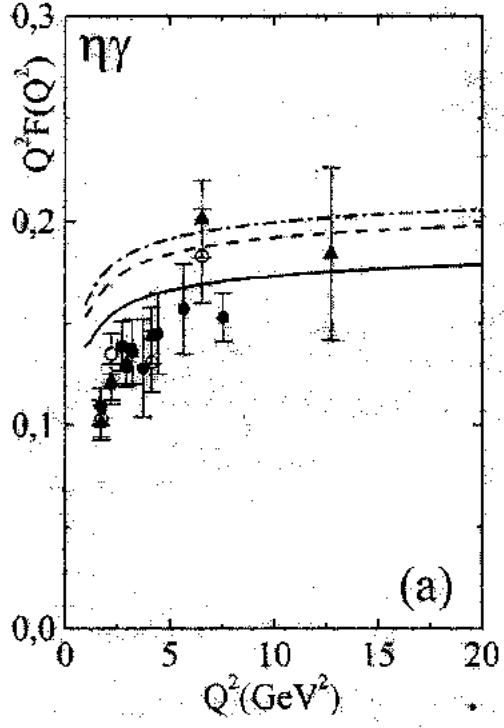
$$f_1 = 1.17 f_\pi = 0.108 \text{ GeV}, \quad f_8 = 1.26 f_\pi = 0.116 \text{ GeV}, \quad \theta = -15.4^\circ. \quad (11)$$

The obtained result (9) is valid for all DA's of the mesons  $\eta_1, \eta_8$ . But we are going to consider in our numerical calculations only small admixture of the Gegenbauer polynomials  $C_2^{3/2+\alpha}(2x-1)$  and  $C_4^{3/2+\alpha}(2x-1)$  to the  $\eta_1, \eta_8$  mesons DA's. Then in Eqs.(8) and (9)  $n = 0+4$ . The explicit expressions of the coefficients  $K_n, n=0+4$  can be found in Appendix B of our work [19].

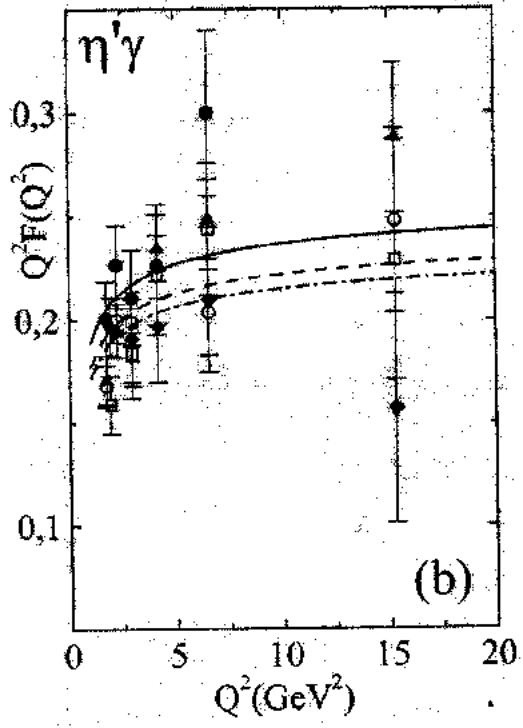
The  $\eta\gamma$  and  $\eta'\gamma$  transition form factors calculated employing the  $\eta_1$  and  $\eta_8$  mesons asymptotic DA's ( $b_0=1, b_n=0$

As we have emphasized above, in the literature the different values for  $\theta$  were predicted. For example, in the chiral perturbation theory the value  $\theta = -20^\circ$  [22], in Ref.[12]  $\theta = -18^\circ \pm 2^\circ$  were obtained. In this work we rely on the recent phenomenological analysis carried out in Ref.[14] and use in numerical calculations the following values of  $f_1, f_8$  and  $\theta$

for  $n \neq 0$ ) and the various values of the mixing angle (at fixed  $f_1, f_8$ ) are shown in Fig.1. As is seen the  $\eta\gamma$  form factor for all  $\theta$  lies above the corresponding data [Fig.1(a)] excluding some points. At the same time the  $\eta'\gamma$  FF can be considered as describing the data [Fig. 1(b)]. By varying the value of  $\theta$  at fixed  $f_1, f_8$  we observe that at  $\theta$  smaller than  $\theta = -15.4^\circ$  the situation with  $F_{\eta'\gamma}(Q^2)$  becomes better, whereas  $F_{\eta\gamma}(Q^2)$  increases with decreasing of  $\theta$ . At  $\theta$  larger than  $\theta = -15.4^\circ$  we find the opposing picture (it is not shown in Fig. 1).



(a)



(b)

Fig.1. The  $\eta\gamma$  (a) and  $\eta'\gamma$  (b) electromagnetic transition form factors vs  $Q^2$ . All curves are obtained employing the asymptotic DA's for both the  $\eta_1$  and  $\eta_8$  mesons. The solid curves correspond to the octet-singlet mixing angle  $\theta = -15.4^\circ$ , the dashed curves to  $\theta = -20^\circ$ , the dot-dashed curves to  $\theta = -22^\circ$ . The data are taken from Ref.[8].

The admixture of the Gegenbauer polynomials  $C_2^{3/2+\alpha}, C_4^{3/2+\alpha}$  to the mesons DA's changes the situation. The results found using the  $\eta_1, \eta_8$  mesons model DA's are depicted in Fig. 2. As is seen DA's with  $b_2=b_4=-0.2$  for both  $\eta_1$  and  $\eta_8$  can be considered as DA's describing the data within the scheme employed in this work.

To reveal the effect of the IR renormalons on the transition form factors we have also computed  $F_{\eta\gamma}^0(Q^2), F_{\eta'\gamma}^0(Q^2)$  using the ordinary ( $\alpha=0$  in Eq.(5)) DA's [Fig. 3]. This effect

is significant for the asymptotic DA's and amounts to 14 % at  $Q^2 = 1 \text{ GeV}^2$  and to 6 % at  $Q^2 = 20 \text{ GeV}^2$  of the ordinary FF's  $F_{\eta\gamma}^0(Q^2), F_{\eta'\gamma}^0(Q^2)$ .

Let us compare the obtained in this work results with ones from Ref.[17], where the same FF's have been computed applying the running coupling constant method and the ordinary DA's. This method allows one to evaluate the power suppressed corrections to the form factors. From the comparison it is evident that these corrections play the important role in explaining the CLEO data, mainly in the region of small  $Q^2$ .

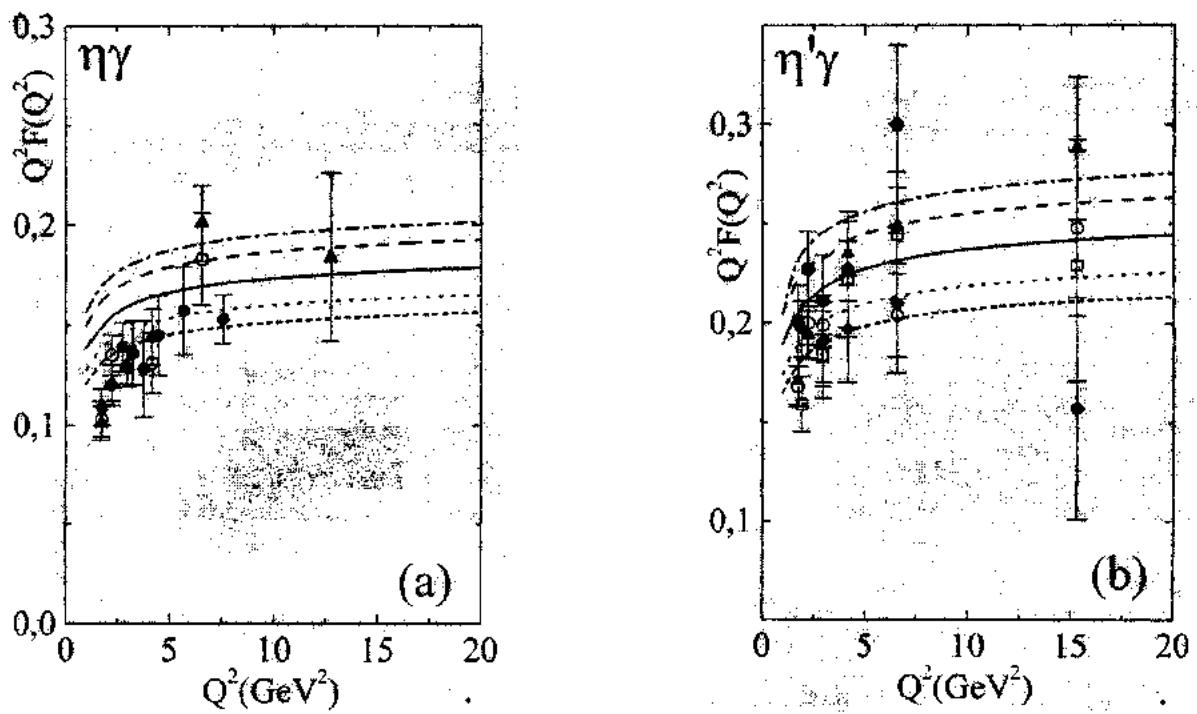


Fig.2. The  $\eta\gamma$  (a) and  $\eta'\gamma$  (b) electromagnetic transition form factors as functions of  $Q^2$ . The octet-singlet mixing angle is  $\theta = -15.4^\circ$ . The solid curves are found using the asymptotic DA's for both the  $\eta_1$  and  $\eta_8$  mesons. The correspondence between the other curves and the parameters of the  $\eta_1$  and  $\eta_8$  mesons model DA's is: the dashed curves  $b_2(\eta_1) = b_2(\eta_8) = 0.2$ ; the dot-dashed curves  $b_2(\eta_1) = b_2(\eta_8) = 0.2$ ,  $b_4(\eta_1) = b_4(\eta_8) = 0.2$ ; the dotted curves  $b_2(\eta_1) = b_2(\eta_8) = -0.2$ ; the short-dashed curves  $b_2(\eta_1) = b_2(\eta_8) = -0.2$ ;  $b_4(\eta_1) = b_4(\eta_8) = -0.2$ .

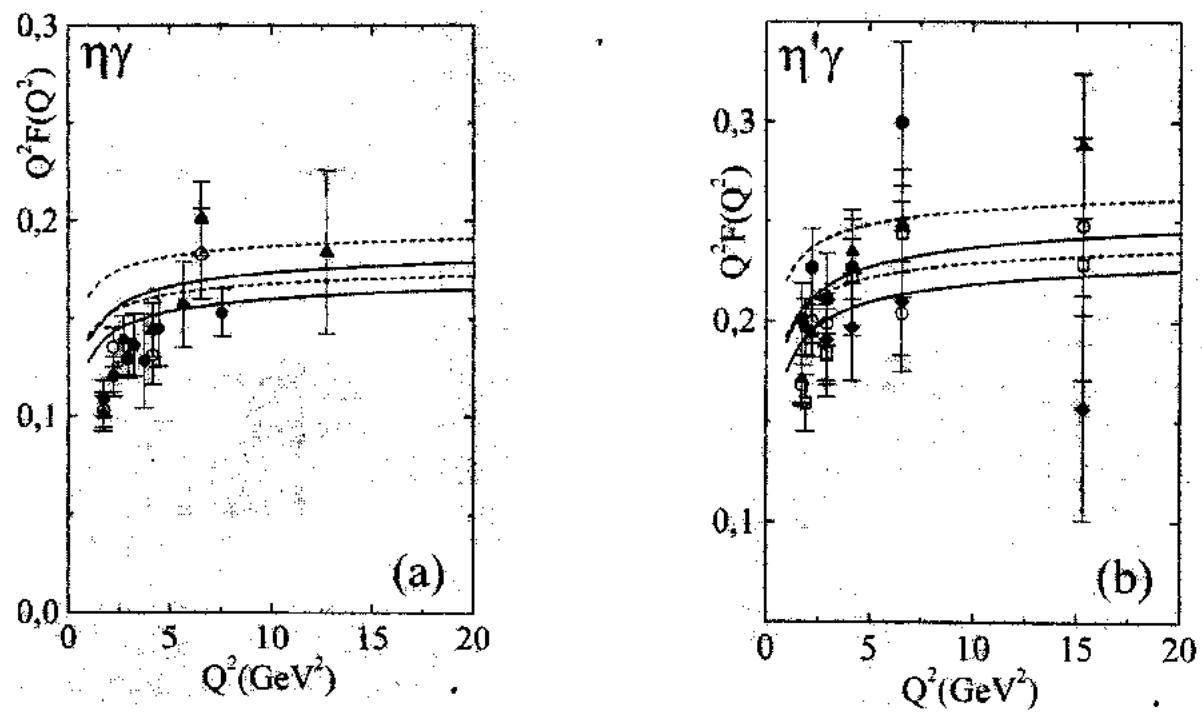


Fig.3. The  $\eta\gamma$  (a) and  $\eta'\gamma$  (b) transition form factors. The mixing angle is  $\theta = -15.4^\circ$ . The solid curves are obtained by means of the IR renormalon corrected DA's [Eq.(5)], whereas the dashed curves are computed using the  $\eta_1, \eta_8$  mesons ordinary ( $\alpha = 0$  in Eq.(5)) DA's. The correspondence between the curves and the mesons DA's parameters is; the upper solid and dashed curves - asymptotic DA's for both the  $\eta_1$  and  $\eta_8$ ; the lower solid and dashed curves  $b_2(\eta_1) = b_2(\eta_8) = -0.2$ .

- [1] G.P. Lepage and S.J. Brodsky. Phys. Rev., 1980, D22, 2157. [2] A.V. Efremov and A.V. Radyushkin. Phys. Lett., 1980, 94B, 245; A. Duncan and A.H. Mueller. Phys. Rev., 1980, D21, 1636.

- [3] V.L.Chernyak and A.R.Zhitnitsk. Phys. Rep., 1984, 112, 173.
- [4] G.Sterman and P.Stoler. Annu.Rev.Nucl.Part.Sci., 1997, 47, 193.
- [5] F. Del Aguila and M.K.Chase. Nucl.Phys., 1981, B193, 517.
- [6] E. Braaten. Phys. Rev., 1983, D28, 524.
- [7] E.P. Kadantseva, S.V. Mikhailov and A.V. Radyushkin. Sov. J. Nucl. Phys., 1986, 44, 326.
- [8] CLEO Coll., J.Gronberg et al. Phys. Rev., 1998, D57, 33.
- [9] CELLO Coll., H.-J.Behrend et al. Z. Phys., 1991, C49, 401.
- [10] J. Cao, F.-G. Cao, T. Huang and B.-Q.Ma. Phys. Rev., 1998, D58, 113006.
- [11] S.J.Brodsky, T.Huang and G.P.Lepage. In Particles and Fields-2, Proceedings of the Banff Summer Institute, Banff, Alberta 1981 (Plenum, New York, 1983).
- [12] R.Jakob, P.Kroll and M.Raulfs. J. Phys., 1996, G22, 45.
- [13] Th.Feldman and P.Kroll. Eur. Phys. J., 1998, C5, 327.
- [14] Th.Feldman and P.Kroll and B.Stech. Phys. Rev., 1998, D58, 114006.
- [15] S.S.Agaev. Phys. Lett., 1995, B360, 117; 1996, 369, 379(E); Mod. Phys. Lett., 1995, A10, 2009; 1996, A11, 957.
- [16] M.Beneke. Phys. Rep., 1999, 317, 1.
- [17] S.S.Agaev. Phys. Rev., 2001, D64, 014007.
- [18] P.Gosdzinsky and N.Kivel. Nucl. Phys., 1998, B521, 274.
- [19] S.S.Agaev, A.I.Mukhtarov and Y.V.Mamedova. Fizika, 2000, v.6, №1, 3.
- [20] M.K.Chase. Nucl. Phys., 1980, B174, 109; M.V.Terent'ev. Sov. J. Nucl. Phys., 1981, 33, 911; V.N.Baier and G.Grozin. Nucl. Phys., 1981, B192, 476.
- [21] A.Erdelyi. Higher Transcendental Functions (McGraw-Hill, New York, 1953), Vols. 1 and 2.
- [22] E.P.Venugopal and Barry R. Holstein. Phys. Rev., 1998, D57, 4397.

Ş.S. Ağayev, A.İ. Muhtarov, Y.V. Məmmədova

## MEZONLARIN INFRAQIRMIZI RENORMALON DÜZƏLİŞLİ PAYLANMA FUNKSIYALARI VƏ $\eta\gamma$ , $\eta'\gamma$ KEÇİD FORMFAKTORLARI

Pseudoskalar  $\eta$  və  $\eta'$  mezonlarının elektromaqnit keçid formfaktorları  $F_{\eta\gamma}(Q^2)$ ,  $F_{\eta'\gamma}(Q^2)$  "donmuş" qarşılıqlı tə'sir sabiti yaxınlaşmasında, mezonların infraqirmizi renormalon düzəlişli paylanma funksiyalarından istifadə etməkələr hesablanmışdır. Hesablamalarda adı  $\eta$ - $\eta'$  qarışma sxemindən istifadə edilir. Oktet-sinqlet qarışma bucağının  $\theta = -15.4^\circ$  və parçalanma sabitlerinin  $f_1 \approx 0.108$  GeV və  $f_8 \approx 0.116$  GeV fenomenoloji qiymətləri məsələnin parametrləri kimi seçilmişdir. CLEO kollaborasiyasının nticələri ilə müqayisə aparılır.

Ш.С. Агаев, А.И. Мухтаров, Е.В. Мамедова

## КОРРЕКТИРОВАННЫЕ ИНФРАКРАСНЫМИ РЕНОРМАЛОНАМИ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЗОНОВ И ПЕРЕХОДНЫЕ $\eta\gamma$ , $\eta'\gamma$ ФОРМФАКТОРЫ

Электромагнитные переходные формфакторы  $F_{\eta\gamma}(Q^2)$ ,  $F_{\eta'\gamma}(Q^2)$  псевдоскалярных мезонов  $\eta$  и  $\eta'$  вычислены в приближении "зажоренной" константы связи с использованием функций распределений мезонов, корректированных инфракрасными ренормалонами. При вычислениях применяется обычная схема  $\eta$ - $\eta'$  смешивания. В виде входных данных используются феноменологические значения угла октет-синглетного смешивания  $\theta = -15.4^\circ$  и постоянных распада  $f_1 \approx 0.108$  ГэВ и  $f_8 \approx 0.116$  ГэВ. Проводится сравнение с данными коллаборации CLEO.

## ВЛИЯНИЕ $K_2SO_4$ НА СТРУКТУРУ ФАЗ ВОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛЛИДОН-ДЕКСТРАН

Э.С. ГАРАЕВ, Д.А. ТАЛЫБОВА

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

В работе проведено исследование влияния различных концентраций  $K_2SO_4$  на совместимость полимеров двухфазной водной системы поливинилпирролидон (ПВП)-декстран. Доказано, что максимальная совместимость фазообразующих полимеров наблюдается при концентрации  $K_2SO_4$  0,08 М. Установлено, что увеличение концентраций  $K_2SO_4$  в фазе обогащенной декстраном в двухфазной системе ПВП-декстран сопровождается скачкообразным изменением структуры, в отличие от фазы обогащенной ПВП.

В проведенном ранее исследовании концентрационного влияния набора неорганических солей на характер фазовых диаграмм водных растворов различных пар полимеров был обнаружен ряд аномалий, к наиболее интересным из которых относится необычное концентрационное влияние  $K_2SO_4$  на двухфазную водную систему поливинилпирролидон (ПВП)-декстран [1]. Оказалось, что в узкой области концентраций этой соли наблюдается чрезвычайно резкое увеличение совместимости полимеров, т.е. увеличение суммарной концентрации ПВП и декстрина, при которой происходит фазовое разделение (Рис.1). Максимальная совместимость наблюдается в области концентрации  $H_2SO_4$  0,06 – 0,08 М.

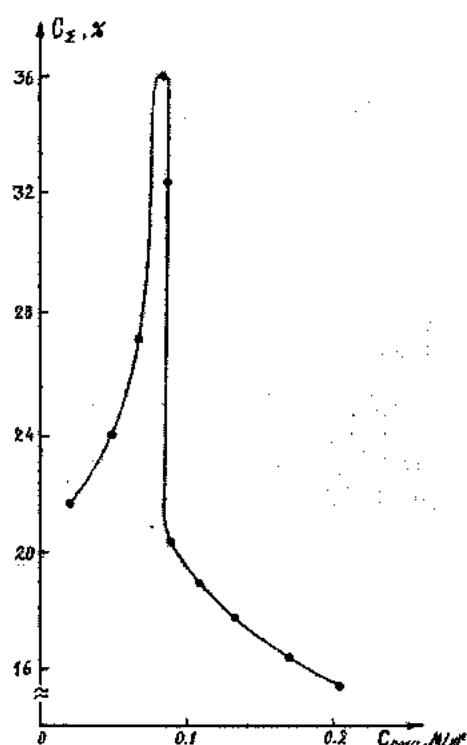


Рис. 1. Зависимость суммарной концентрации ПВП и декстрина, при которой происходит фазовое расслоение от концентрации в системе  $H_2SO_4$ .

С целью попытки объяснения этого необычного эффекта (как правило, увеличение концентрации солей сопровождается монотонным падением или повышением совместимости полимеров в зависимости от характера влияния полимеров и солей на структуру воды [1]) были изучены структуры фаз, обогащенных декстраном и ПВП

при различных концентрациях  $K_2SO_4$ . Методика получения микрофотографий, иллюстрирующих структуру раствора подробно описана в [2].

На рис.2 приведены микрофотографии, иллюстрирующие структуру ПВП в воде (25 % ПВП) (рис.2а); фазы, обогащенной ПВП - состав фазы ПВП 25%, декстрина 2,5% (рис.2б); фазы, обогащенной ПВП, содержащей 0,04 М  $K_2SO_4$  (рис.2в) и фазы, обогащенной ПВП, содержащей 0,08 М  $K_2SO_4$  (рис.2г) и 0,1 М  $K_2SO_4$  (рис.2д). Из рассмотрения приведенных микрофотографий можно заключить: во-первых, как и в случае системы ПВС-декстран [3], для системы ПВП-декстран структура фазы, обогащенной ПВП, заметно отличается от структуры водного раствора ПВП той же концентрации [2]. Во-вторых, можно заметить, что наличие в фазе, обогащенной ПВП,  $K_2SO_4$  не сопровождается сколь бы то ни было принципиальным изменением структуры. Можно считать, что и во всем исследованном интервале концентраций  $K_2SO_4$ , включая исходное состояние фазы, система скорее бесструктурна, и влияние  $K_2SO_4$  также как и в случае фазы обогащенной декстраном, в системе ПВС-декстран [3] не прослеживается.

Принципиально иная и по нашему мнению очень интересная картина наблюдается при исследовании влияния различных концентраций  $K_2SO_4$  на структуру фазы, обогащенной декстраном в системе ПВП-декстран. На рис.3а приведена микрофотография, иллюстрирующая структуру фазы, обогащенной декстраном 24,5%, ПВП 6%. В отличие от структуры водного раствора декстрина наблюдается отсутствие выраженной структуры (картина напоминает состояние фазы, обогащенной ПВП). На рис.3 б, в, г приведены микрофотографии, описывающие состояние фазы, обогащенной декстраном при содержании в фазе 0,08, 0,16 М  $K_2SO_4$ . (При содержании декстрина в фазе 25%, ПВП 5%). Из рассмотрения приведенных микрофотографий видно, что при содержании в фазе 0,08 М  $K_2SO_4$  возникает достаточно регулярная микроячеистая структура, по типу близкая к структуре водного раствора декстрина (рис.3б, в). Увеличение концентрации  $K_2SO_4$  в этой фазе до 0,16 М приводит к разрушению возникшей структуры (рис.3г), т.е. к возвращению в исходное (при нулевой концентрации соли) бесструктурное состояние. Таким образом, можно заключить, что увеличение концентраций  $K_2SO_4$  в фазе, обогащенной декстраном в двухфазной системе ПВП-декстран сопровождается в отличие от фазы, обогащенной ПВП скачкообразным изменением структуры. Самым существенным является очевидно, совпадение концентрационного интервала, в котором происходит описанное скачкообразное изменение структуры

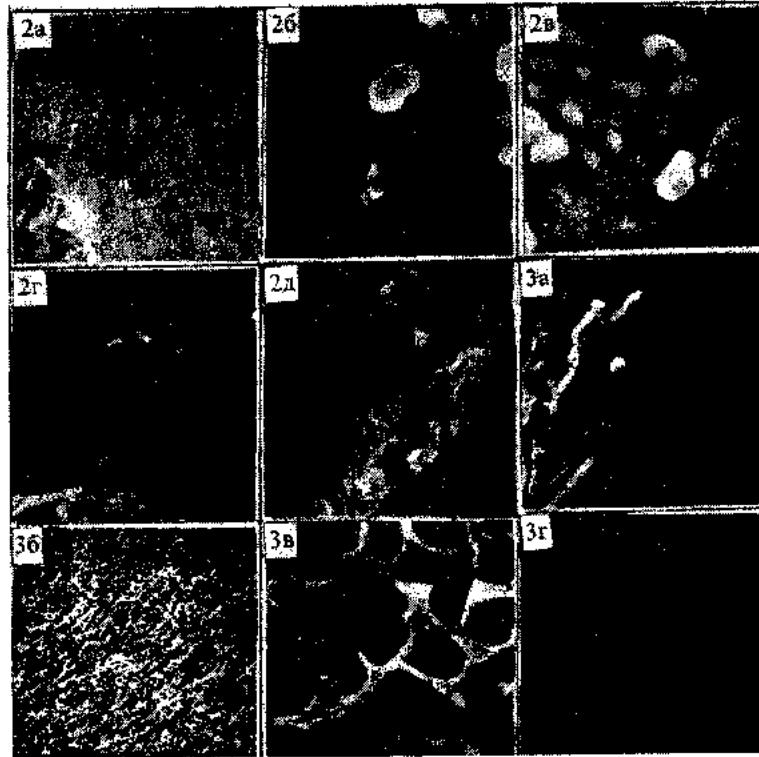


Рис.2,3. Микрофотографии, иллюстрирующие структуру водного раствора ПВП (рис.2а); фазы, обогащенной ПВП (рис. 2б); фазы, обогащенной ПВП и содержащей 0,04 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 2в), 0,08 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 2г) и 0,1 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 2д); структуру фазы, обогащенной декстраном (рис.3а); структуру фазы, обогащенной декстраном, содержащей 0,08 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис.3б,в) и 0,16 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 3г). (Увеличение на всех микрофотографиях ×1000, на микрофотографии 2в - ×10000).

фазы с концентрационным интервалом соли, при которой наблюдается аномалия условий фазового расслоения. В настоящее время невозможно рассмотреть количественную связь между характером изменения структуры раствора и условиями фазового расслоения, однако качественно такая связь определенно прослеживается. Изменение условий фазового расслоения (экстремальное увели-

чение совместимости), которые, согласно высказанным ранее соображениям [1] в первую очередь определяются изменением структуры воды, коррелируют с изменениями наблюдаемой структуры раствора полимеров (фазы), которая также, по нашему мнению, определяется в первую очередь структурой воды.

- [1] B.Yu.Zaslavsky, A.U.Mahmudov, T.O.Bagirov, A.A. Borovskaya, G.Z.Gasanova, N.D.Gulaeva, V.Yu.Levin, N.M.Meshtchikina, L.M.Miheeva. Golloid Polim. Sci., 1987.

- [2] Э.С. Гараев, Дж.П. Хасаев. БДУ, «Хябярляр», 1999, №3-4, с. 98-102.  
[3] Э.С. Гараев, Аз. АН, «Физика», 2001, № 1(в печати).

E.S. Qarayev, D.A. Talibova

### PVP-DEKSTRAN İKİ FAZALI SULU SİSTEMİNİN FAZA QURULUŞUNA K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ÜN TƏ'SİRİ

İşde polivinilpirrollidon (PVP)-dekstran ikifazalı sulu sisteminde polimerlerin uygunlaşmasına K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ün müxtəlif qatılıqlarının tə'sirinin tədqiqi aparılmışdır.

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ün qatılığının 0,08 M heddinde faza eməle gətirən polimerlerin maksimal uygunlaşmasının müşahidə olunduğu göstərilmişdir.

PVP-ile zengin fazadan fərqli olaraq, dekstrana zəngin olan PVP-dekstran ikifazalı sistemində K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ün qatılığının artımı kuruluşun sıçrayış eməle gətirici dəyişikliyi ilə müşayet olunduğu aydınlaşdırılmışdır.

E.S. Garayev, D.A. Talibova

### INFLUENCE OF K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ON THE STRUCTURE PHASE IN WATER TWO-PHASE SYSTEMS IN POLYVINYLPIRROLIDONE-DEXTRAN

In the present work investigation of influence of different K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on compatibilities of polymers in two-phase water systems in polyvinylpirrolidon (PVP)-dextran has been carried out.

It was demonstrated that maximum compatibility of phaseorganizing polymers is observed at the concentration 0,08 M of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

It was determined that the increase of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration in phase by enriched dextran in two-phase PVP-dextran system leads to discontinuous form changes of structure differing from enriched PVP-phase.

# ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ И ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ МИЛЛИМЕТРОВЫЙ СПЕКТРЫ ГОШ-КОНФОРМЕРА МОЛЕКУЛЫ ИЗОПРОПАНОЛА.

С.А. МУСАЕВ

*Институт Фотоэлектроники АН Азербайджана,  
370141, Баку, ул. Ф. Агаева, 555 квартал*

На гибридном радиоспектрометре записан миллиметровый спектр изопропилового спирта, идентифицированы 352 вращательных, вращательно-колебательных перехода его гош-конформера, уточнены вращательные, квадратичные центробежные постоянные и параметр туннельного расщепления и впервые определены постоянные внутреннего вращения этой молекулы. Предложена модель Гамильтониана Квайда-Лина хорошо описывающая этот спектр.

Впервые вращательный спектр молекулы изопропилового спирта (транс-конформер) в сантиметровом диапазоне был исследован Имановым, Абдурахмановым и Елчиевым [1], а позже Хиротой [2].

Хиротой [3] начаты работы по исследованию вращательного и колебательно-вращательного спектров гош-конформера молекулы изопропанола. Было идентифицировано 208 переходов. Более подробно гош-конформер молекулы был исследован в работе [4]. В этой работе было идентифицировано 340 переходов. 140 запрещенных переходов гош-формы молекулы изопропилового спирта было идентифицировано в работе [5]. Для более подробного изучения вращательного и вращательно-колебательного спектра и более корректного определения параметров внутреннего вращения гош-конформера молекулы изопропилового спирта необходимо было продолжить идентификации его спектра в миллиметровом диапазоне, куда попадают интенсивные переходы с низкими и высокими  $J$ .

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Миллиметровый спектр изопропилового спирта был записан на гибридном спектрометре [6,7] и составлен каталог более 7000 спектральных линий [8]. Точность измерений частот спектральных линий была в пределах 0,05-0,15 МГц и зависела от интенсивности и взаиморасположения спектральных линий. Спектрально чистый образец изопропилового спирта марки ОП-2 ОСЧ 11-5

(99,4% основного продукта) использовался без дальнейшей очистки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекула изопропилового спирта состоит из двух метильных и одной гидроксильной групп, совершающих внутреннее вращение относительно ординарных связей С-С и С-О соответственно. Наличие такой вращательной степени свободы относительно связи С-О приводит к существованию транс- и гош-конформеров. Гош-конформер молекулы не имеет плоскость симметрии и существует в виде двух ротамеров, структуры которых являются зеркальным отражением друг друга, причем одна из них получается из другого при туннелировании водорода гидроксильной группы через цис-барьер (плоскость симметрии метильных групп). Это приводит к сильному усложнению вращательного спектра, и его описание в рамках модели нежесткого асимметричного волчка (Гамильтониан Ватсона) становится невозможным. Поэтому для расчета спектра был использован Гамильтониан Квайда-Лина, учитывающий внутреннее вращение молекул типа асимметричных волчков. Матрица этого гамильтониана имеет вид:

$$\begin{vmatrix} \langle s|H|s\rangle & \langle \alpha|H|\alpha\rangle \\ \langle \alpha|H|s\rangle & \langle s|H|\alpha\rangle \end{vmatrix} \quad (1)$$

где:

$$\begin{aligned} \langle s|H|s\rangle = & \frac{1}{2} (\tilde{X}_s - \tilde{Y}_s) J^2 + [\tilde{Z}_s - \frac{1}{2} (\tilde{X}_s + \tilde{Y}_s)] J^2 - D_{J_s} J^4 - D_{JK_s} J^2 J_z^2 - D_{R_s} J_z^4 \\ & + \frac{1}{2} (\tilde{X}_s - \tilde{Y}_s) J^2 J_{XY}^2 - 2d_{J_s} J^2 J_{XY}^2 - d_{K_s} (J_z^2 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_z^2) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha|H|\alpha\rangle = & \frac{1}{2} (\tilde{X}_\alpha - \tilde{Y}_\alpha) J^2 + [\tilde{Z}_\alpha - \frac{1}{2} (\tilde{X}_\alpha + \tilde{Y}_\alpha)] J^2 - D_{J_\alpha} J^4 - D_{JK_\alpha} J^2 J_z^2 - D_{R_\alpha} J_z^4 \\ & + \frac{1}{2} (\tilde{X}_\alpha - \tilde{Y}_\alpha) J^2 J_{XY}^2 - 2d_{J_\alpha} J^2 J_{XY}^2 - d_{K_\alpha} (J_z^2 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_z^2) + \Delta \end{aligned} \quad (3)$$

$$\langle \alpha|H|s\rangle = iQ_y J_Y + iQ_z J_z + \frac{1}{2} R_{XY}(J_X J_Y + J_Y J_X) + \frac{1}{2} R_{ZX}(J_z J_X + J_X J_z) \quad (4)$$

где:  $\tilde{X}_s, \tilde{Y}_s, \tilde{Z}_s, \tilde{X}_\alpha, \tilde{Y}_\alpha, \tilde{Z}_\alpha$  - вращательные постоянные;  $D_{J_s}, D_{JK_s}, D_{R_s}, d_{J_s}, d_{K_s}, D_{J_\alpha}, D_{JK_\alpha}, D_{R_\alpha}$  - квадратичные центробежные постоянные, и  $\Delta$  - параметр рас-

щепления внутреннего вращения  $Q_z, Q_y, R_{XY}, R_{ZX}$  - постоянные внутреннего вращения;  $J_X, J_Y, J_z$  - компоненты полного углового момента  $J$  в произвольной системе ко-

ординат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ;  $J^2 = J(J+1)$ ,  $J_{xx}^2 = J_x^2 + J_y^2$ . Как видно из выражения (1) диагональные элементы этой матрицы являются матрицами редуцированного гамильтониана Ватсона относящимся к симметрическим и антисимметрическим состояниям гош-формы, а недиагональные элементы характеризуют взаимодействие этих двух состояний. Эта матрица имеет порядок  $2(2J+1)$  и симметрия ее позволяет, используя преобразование Ванга, разбить ее на две субматрицы с порядком  $2J+1$ , а матрица гамильтониана Ватсона имеет порядок  $2J+1$  и преобразованием Ванга делится на четыре субматрицы с порядками  $J/2$  и  $(J+1)/2$  в зависимости от четности  $J$ . Таким образом, порядок субматрицы Гамильтониана Квайда-Лина в четыре раза выше, чем порядок Гамильтониана Ватсона. Кроме этого, количество постоянных Гамильтониана Ватсона, включающих все квартичные члены центробежного возмущения - 8, а Гамильтониана Квайда-Лина - 21. Эти два обстоятельства играют огромную роль при решении обратной спектроскопической задачи. При решении обратной спектроскопической задачи с одинаковыми среднеквадратичными отклонениями частот используемых переходов в транс-форму молекулы изопропилового спирта с использованием Гамильтониана Ватсона, включающего квартичные термы центробежного возмущения и гош-конформера этой молекулы с использованием Гамильтониана Квайда-Лина требуется приблизительно в 8 раз больше экспериментальных частот, идентифицированных переходов. Видимо, из-за ограниченного количества идентифицированных переходов, автор работы [3] вынужден был принять квартичные члены Гамильтониана симметрических и антисимметрических состояний равными друг другу и зафиксировать их равными квартичным постоянным транс-конформера молекулы, а также задать параметры внутреннего вращения  $Q_b$  и  $Q_c$ . Таким образом, он уменьшил количество искомых параметров обратной спектроскопической задачи с 21 до 9. После чего решение обратной спектроскопической задачи сходилось. Изменяя задаваемые значения  $Q_b$  и  $Q_c$  из решений нескольких обратных задач выбрал те, которые имели наименьшее среднеквадратичное отклонение. При этом он правильность почти каждого идентифицированного перехода проверил методом двойных резонансов и правилом сумм. Все расчеты в этой работе и в работе [4] проводились в осевом представлении  $II'$ . Для сравнения полученных результатов все расчеты в настоящей работе тоже проводились в этом осевом представлении. В таблице 1 приводятся значения постоянных внутреннего вращения молекулы гош-

изопропанола, полученные в работах [2,3] и в настоящей работе.

Таблица 1  
Постоянные внутреннего вращения молекулы гош-изопропанола

Параметр (МГц)	Работа [3]	Работа [4]	Настоящая работа
$R_{CA}$	89,559(92)	68,24(11)	67,205(24)
$R_{AB}$	-58,215(12)	-65,91(43)	-65,313(89)
$Q_c$	-153,00*	25,1(17)	2,14(35)
$Q_b$	-279,663*	280,49(68)	-286,77(14)

\* - значение параметра фиксировано

Как видно из таблицы 1 параметры  $R_{CA}$  и  $R_{AB}$  не очень сильно отличаются друг от друга тогда, как заданный параметр  $Q_c$  отличается от них почти на два порядка. Фиксирование значений подгоняемых параметров при решении обратной задачи, как видно из таблицы 1, не всегда приводит к правильным результатам. Кроме этого следует отметить, что вклад внутреннего вращения в частоты переходов превосходит вклад центробежного возмущения иногда на несколько порядков и становится соизмеримым с вкладами вращательных постоянных.

В работе [4], используя методы двойных РЧ-МВ резонансов, было идентифицировано около 340 переходов, попадающих в сантиметровый диапазон гош-конформера молекулы и определены молекулярные постоянные этой молекулы более корректно, чем в работах [3].

Идентификация переходов в миллиметровой области спектра, куда попадает большое количество достаточно интенсивных спектральных линий, относящихся к переходам гош-конформера молекулы изопропилового спирта, было начато с расчета спектра, используя программы [4] составленным на языке ФОРТРАН с помощью выражений (1) - (4) и статистического метода наименьших квадратов. Идентификация большого количества переходов дала возможность более корректно определить 21 спектроскопическую постоянную гош-конформера молекулы и дополнительно идентифицировать ее субмиллиметровый спектр. В решение обратной спектроскопической задачи было включено 1111 переходов. Из них 208 переходов работы [3], 340 переходов работы [4], 140 запрещенных вращательных переходов работы [5]. Было идентифицировано 352 миллиметровых перехода (таблица 2). Частоты 71 субмиллиметрового перехода молекулы будут публиковаться отдельно. Среднеквадратичное отклонение подгонки было  $\sigma = 0,19$  МГц.

В работе [5] приводятся найденные молекулярные постоянные и их корреляционная матрица.

Таблица 2

Частоты (МГц) вращательных переходов молекулы изопропанола (гош-форма)

		Переход						$\nu_{\text{экспер.}}$	$\Delta\nu$				Переход						$\nu_{\text{экспер.}}$	$\Delta\nu$	
a	17	18	1	-	a	17	16	2	25892,05	0,07	s	8	1	s	-	s	7	2	6	34613,86	-0,24
a	15	13	3	-	a	15	14	1	26853,5	-0,11	s	8	0	s	-	s	7	1	6	34613,86	-0,25
s	14	10	4	-	s	14	9	5	27122,48	0,45	a	19	18	2	-	s	19	16	3	35153,79	0,06
a	15	11	5	-	s	15	11	4	27468,56	-0,3	a	8	6	s	-	s	8	6	2	35239,63	0,3

Продолжение таблицы 2

		Переход				Изслеп.	$\Delta v$			Переход			Изслеп.	$\Delta v$							
A	12	10	3	-	A	12	9	4	27703,98	0,06	a	21	15	6	-	a	21	14	7	35301,81	-0,22
S	22	13	9	-	s	22	13	10	28142,64	-0,2	a	3	1	2	-	a	22	10	0	35365,12	0,38
S	22	14	9	-	s	22	12	10	28157,11	0,14	s	16	10	6	-	s	16	9	7	36127,33	-0,04
a	5	2	3	-	s	5	4	2	28259,84	-0,31	a	13	8	5	-	a	13	7	6	36482,91	-0,12
a	20	16	2	-	a	20	19	1	28408,79	-0,13	a	14	14	1	-	a	14	13	2	36847,6	0
a	22	21	1	-	a	22	20	2	28494,7	0,12	a	15	14	2	-	a	15	13	3	36894,93	0,07
a	11	11	0	-	a	11	10	1	28668,26	0,04	s	15	5	11	-	a	15	3	12	37064,36	0,1
a	11	11	1	-	a	11	10	2	29320,66	0,32	a	22	19	3	-	s	22	21	2	37465,83	-0,26
s	12	8	4	-	s	12	7	5	29828,63	-0,31	s	19	18	4	-	s	19	15	5	37676,06	0,14
a	12	9	4	-	s	12	8	3	29988,23	0,19	a	19	15	6	-	a	19	14	8	37716,28	0,37
s	14	12	3	-	s	14	11	4	30546,39	0,31	s	10	0	10	-	s	9	1	8	37976,67	-0,04
a	13	10	4	-	a	13	9	5	30808,66	0,39	a	10	6	5	-	a	10	5	6	37998,44	-0,06
s	14	11	3	-	s	14	12	2	31456,86	-0,23	s	17	8	11	-	a	17	6	12	38059,71	0,1
s	17	7	10	-	a	17	7	11	31496,48	-0,12	s	17	7	11	-	a	17	5	12	38059,71	0,1
s	17	8	10	-	a	17	8	11	31496,48	-0,13	s	18	8	11	-	a	18	6	12	38589,4	0,16
a	12	12	1	-	a	12	11	1	31576,32	-0,29	s	7	5	2	-	s	7	4	4	38647,87	0,02
a	12	12	0	-	a	12	11	1	31589,83	-0,11	s	16	15	2	-	s	16	14	3	38762,16	0,26
a	14	11	4	-	a	14	10	5	31599,32	0,16	s	6	1	5	-	s	6	0	6	39105,3	0,23
a	17	12	5	-	a	17	11	6	31769,24	0,27	a	14	10	5	-	a	14	9	6	39106,02	-0,45
s	12	10	2	-	s	12	9	4	31897,3	-0,13	a	6	2	5	-	a	6	1	6	39190,98	0,01
a	12	12	1	-	a	12	11	2	31955,36	-0,36	s	20	9	11	-	a	20	9	12	39703,85	0,15
s	6	2	4	-	s	6	1	5	32091,29	0,29	s	20	10	11	-	a	20	8	12	39703,85	0,14
a	10	7	4	-	a	10	6	5	32111,55	-0,22	a	6	4	2	-	a	6	3	4	39947,43	-0,45
a	7	0	7	-	a	6	1	5	32139,67	-0,31	a	5	4	2	-	s	5	4	1	40039,35	-0,12
a	7	1	7	-	a	6	2	5	32139,76	-0,48	a	17	12	8	-	a	17	11	7	40039,35	0,21
s	11	8	4	-	s	11	7	5	32225,86	-0,23	s	13	8	5	-	s	13	7	6	40127,31	-0,24
a	11	8	4	-	a	11	7	5	32749,78	0,47	s	5	2	4	-	s	4	3	2	40227,77	0,48
a	15	13	3	-	a	15	12	4	33291,36	-0,35	s	21	10	11	-	a	21	10	12	40284,33	-0,21
a	10	8	2	-	a	10	7	4	33368,98	0,47	s	21	11	11	-	a	21	9	12	40284,33	-0,21
a	2	2	0	-	a	1	1	0	33474,48	0,23	s	11	1	11	-	s	10	2	9	40397,37	-0,14
s	15	12	4	-	s	15	11	5	33734,88	0,41	s	11	0	11	-	s	10	1	9	40397,37	-0,14
s	4	4	1	-	a	3	2	2	33780,58	-0,16	s	17	13	5	-	s	17	12	8	40469,91	0,42
s	18	13	6	-	s	18	12	7	34121,06	0,25	a	19	18	4	-	a	19	15	5	40497,85	-0,02
a	12	9	4	-	a	12	8	5	34354,02	-0,1	s	11	6	5	-	s	11	5	6	40622,72	-0,12
a	15	10	5	-	a	15	9	6	34598,81	0,18	s	10	6	5	-	s	10	5	8	40696,96	-0,12
s	12	8	5	-	s	12	7	6	40699,94	-0,03	s	20	9	12	-	a	20	7	13	46297,47	-0,11
s	11	7	5	-	s	11	6	6	40728,17	-0,09	s	17	17	0	-	s	17	16	2	46855,01	0,23
s	22	11	11	-	a	22	11	12	40877,72	-0,37	s	21	10	12	-	a	21	8	13	46864,6	-0,2
s	22	12	11	-	a	22	10	12	40877,72	-0,39	s	17	17	1	-	s	17	16	2	46866,28	-0,17
a	11	1	11	-	a	10	2	9	40933,29	-0,11	a	22	19	4	-	a	22	18	5	47252,1	0,16
a	11	0	11	-	a	10	1	9	40933,29	-0,11	a	7	7	0	-	s	7	7	1	47338,09	0,22
s	19	14	5	-	s	19	15	6	41158,22	0,26	a	22	17	5	-	a	22	18	5	47501,39	-0,39
s	19	17	3	-	s	19	16	4	41168,73	0,01	a	22	16	7	-	a	22	15	8	47601,59	-0,27
a	16	10	6	-	a	16	9	7	41181,5	-0,36	a	14	12	3	-	s	14	12	2	47883,36	0,48

Продолжение таблицы 2

	Переход			$\nu_{\text{экспер.}}$	$\Delta\nu$		Переход			$\nu_{\text{экспер.}}$	$\Delta\nu$
s 5 1 4	-	s 4 2 2		41187,19	-0,22	a 14	1 14	-	a 13 2 12	48000,52	0,14
a 19 14 5	-	a 19 15 5		41241,52	0,06	a 14	0 14	-	a 13 1 12	48000,52	0,14
s 5 3 2	-	s 5 2 4		41308,63	0,11	s 20	17 3	-	a 20 17 4	48374,38	-0,11
s 17 14 3	-	s 17 15 3		41435,24	-0,4	s 8	2 7	-	s 7 3 5	48481,45	-0,06
s 21 18 4	-	s 21 17 5		41527,15	-0,03	s 22	16 6	-	a 22 16 7	48858,32	-0,25
a 17 13 5	-	a 17 12 6		41825,73	-0,2	a 12	9 3	-	a 12 8 5	48894,04	-0,22
s 23 18 5	-	s 23 19 5		42266,59	0,12	a 4	2 3	-	a 3 1 2	49084,06	-0,07
s 10 5 6	-	s 10 4 7		42342,19	0,18	a 18	15 3	-	s 18 17 2	49417,23	0,13
a 14 6 6	-	a 14 7 7		42600,4	-0,25	a 8	1 7	-	a 7 2 6	49436,21	-0,08
a 14 6 6	-	a 14 8 7		42726,99	0,02	a 20	16 4	-	s 20 18 3	49442,76	-0,33
s 12 1 12	-	s 11 2 10		42796,84	-0,14	a 10	2 9	-	a 9 3 7	49776,07	0,35
s 12 0 12	-	s 11 1 10		42796,84	-0,14	a 10	1 9	-	a 9 2 7	49776,07	0,16
s 6 1 5	-	s 5 2 3		43010,9	0,32	s 15	1 15	-	s 14 2 13	49958,83	0,41
a 17 14 3	-	a 17 13 4		43118,17	-0,36	s 15	0 15	-	s 14 1 13	49958,83	0,41
s 9 4 6	-	s 9 3 7		43273,31	-0,16	a 14	13 2	-	s 14 11 3	50353,57	-0,38
s 9 3 6	-	s 9 2 7		43273,31	0,03	s 15	2 13	-	a 15 2 14	50481,3	-0,04
s 14 2 12	-	a 14 2 13		43317,67	-0,01	s 15	3 13	-	a 15 1 14	50481,3	-0,04
s 14 3 12	-	a 14 1 13		43317,67	-0,01	s 5	0 5	-	s 4 1 4	51250,76	0,16
s 22 17 8	-	s 22 18 7		43343,91	0,06	s 17	5 13	-	a 17 3 14	51400,02	0,09
a 20 17 4	-	a 20 18 5		43347,62	-0,24	a 21	17 4	-	a 21 16 5	51844,1	0,35
a 20 16 5	-	a 20 16 5		43717,05	-0,24	s 10	2 9	-	s 9 3 7	52035,41	-0,05
s 20 16 3	-	s 20 17 4		43829,98	0,22	s 10	1 9	-	s 9 2 7	52035,42	-0,05
s 7 1 6	-	s 6 2 4		44363,5	0,1	s 21	15 7	-	s 21 14 6	52140,81	0,13
s 5 4 1	-	a 4 2 2		44635,11	-0,19	s 9	2 8	-	s 8 3 6	52196,96	-0,2
a 9 3 6	-	a 9 2 7		44691,81	0,36	s 9	1 8	-	s 8 2 6	52196,96	-0,24
a 8 3 6	-	a 8 2 7		45077,53	-0,27	s 19	6 13	-	a 19 6 14	52409,41	0,12
s 19 16 3	-	a 19 16 4		45167,22	0,27	s 19	7 13	-	a 19 5 14	52409,41	0,12
s 7 2 6	-	s 7 1 7		45240,07	0,29	a 15	14 2	-	s 15 12 3	52565,97	-0,09
a 7 2 6	-	a 6 3 4		45631,09	-0,11	s 20	7 13	-	a 20 7 14	52945,4	-0,08
s 19 7 12	-	a 19 7 13		45748,24	0,08	s 20	8 13	-	a 20 6 14	52945,4	-0,08
s 19 8 12	-	a 19 8 13		45748,24	0,08	a 4	2 2	-	a 3 3 1	53351,48	0,18
s 20 6 12	-	a 20 6 13		46297,47	-0,11	s 21	8 13	-	a 21 6 14	53500,77	-0,35
S 21 9 13	-	a 21 7 14		53500,77	-0,35	a 10	2 8	-	a 10 1 9	60030,04	0,02
S 7 4 3	-	a 6 4 2		53680,36	-0,14	s 19	11 8	-	s 19 10 9	60073,99	0,12
S 10 4 7	-	s 10 3 8		54058,62	0	s 21	7 14	-	a 21 7 15	60166,46	-0,27
S 10 3 7	-	s 10 2 8		54058,62	0,03	s 21	8 14	-	a 21 6 15	60166,46	-0,27
S 11 5 7	-	s 11 4 8		54091,08	-0,02	a 9	2 8	-	a 9 1 9	60196,16	0
s 11 4 7	-	s 11 3 8		54091,08	0,08	a 9	1 8	-	a 9 0 9	60196,16	0
s 12 5 7	-	s 12 5 8		54092,78	-0,18	s 10	2 9	-	a 9 2 8	60242,25	-0,04
s 12 5 7	-	s 12 4 8		54092,78	0,21	s 10	1 9	-	a 9 1 8	60242,25	-0,04
s 11 2 10	-	s 10 3 8		54632,29	-0,06	a 13	10 3	-	s 13 10 4	60413,61	0,19
s 11 1 10	-	s 10 2 8		54632,29	-0,06	a 19	14 5	-	s 19 16 4	60497,25	0,23
s 17 1 17	-	s 16 2 15		54721,81	-0,39	a 20	17 4	-	s 20 15 5	60502,13	-0,1

Продолжение таблицы 2

		Переход					Изспер.	$\Delta v$		Переход					Изспер.	$\Delta v$					
s	17	0	-	s	16	1	16	54721,81	-0,39	s	8	3	6	-	s	7	4	4	60573,22	0,16	
S	21	2	1	-	s	21	20	2	56330,63	0,11	S	22	17	5	-	s	22	16	6	60609,36	-0,12
A	21	13	8	-	a	21	12	9	56438,97	0,19	S	15	8	8	-	s	15	7	9	60766,5	0,07
A	6	3	3	-	a	6	2	5	56508,12	-0,36	S	15	7	8	-	s	15	6	9	60766,5	0,46
A	9	3	7	-	a	9	2	8	56610,86	0,21	S	14	7	8	-	s	14	6	9	60848,57	-0,2
A	9	2	7	-	a	9	1	8	56510,86	0,4	S	14	6	8	-	s	14	5	9	60848,57	-0,08
A	21	14	6	-	a	21	13	9	56776,12	0,41	A	6	1	6	-	a	5	0	5	60892,56	0,02
S	5	2	3	-	s	4	3	1	57000,3	-0,47	S	13	6	8	-	s	13	5	9	60905,31	0,08
A	20	12	8	-	a	20	11	9	57091,95	0,19	S	13	5	8	-	s	13	4	9	60905,31	0,11
S	18	6	14	-	a	18	3	15	58591,9	0,4	S	12	6	8	-	s	12	4	8	60939,61	-0,02
S	18	4	14	-	a	18	3	15	58591,9	0,4	S	12	4	8	-	s	12	3	9	60939,62	0
A	12	5	7	-	a	12	4	8	58687,29	-0,02	S	9	2	6	-	s	9	1	9	60945,06	0,23
A	15	6	8	-	a	15	7	9	59020,1	0,15	S	9	1	8	-	s	9	0	8	60945,06	0,23
S	19	5	14	-	a	19	5	15	59095,78	0,31	S	11	4	8	-	s	11	3	9	60955,6	0,09
S	19	6	14	-	a	19	4	15	59095,78	0,31	S	11	3	8	-	s	11	2	9	60955,6	0,09
S	3	2	1	-	s	2	1	2	59181,78	-0,32	S	11	0	11	-	a	10	0	10	61883,66	-0,22
A	14	7	8	-	a	14	6	9	59260,5	-0,42	S	14	2	13	-	s	13	3	11	61894,63	0
A	14	6	8	-	a	14	5	9	59260,5	0,44	S	14	1	13	-	s	13	2	11	61894,63	0
A	13	6	8	-	a	13	5	9	59477,39	-0,07	A	6	4	2	-	s	6	4	3	61966,91	0
A	13	5	8	-	a	13	4	9	59477,39	0,2	A	23	22	2	-	s	23	20	3	62508,6	0,17
S	13	2	12	-	s	12	3	10	59496,61	0,06	A	21	16	6	-	a	21	15	7	62559,47	-0,14
S	13	1	12	-	s	12	2	10	59496,61	0,06	A	12	9	3	-	s	12	9	4	62718,64	0,3
S	20	6	14	-	a	20	5	15	59620,87	0,01	S	23	22	1	-	a	22	22	0	62735,78	-0,09
S	20	7	14	-	a	20	5	15	59620,87	0,01	A	22	17	6	-	a	22	16	7	64836,5	0,25
A	3	3	1	-	s	3	1	2	59664,52	-0,04	A	10	3	8	-	a	9	4	6	65113,24	0,3
A	12	5	8	-	a	12	4	9	59674,37	-0,36	A	10	2	6	-	a	9	3	6	65114,86	0,38
A	12	4	8	-	a	12	3	9	59674,37	-0,28	S	18	3	15	-	a	18	3	16	65296,82	-0,25
A	11	4	8	-	a	11	3	9	59857,48	0	S	18	4	16	-	a	18	2	16	65296,82	-0,25
A	11	3	8	-	a	11	2	9	59857,48	0,02	A	11	3	9	-	a	10	4	7	65781,25	0,19
A	10	3	8	-	a	10	2	9	60030,04	0,01	A	4	3	1	-	a	3	2	1	65809,94	0,31
A	19	11	9	-	a	19	10	10	65963,73	0,47	S	12	2	10	-	s	11	3	8	71298,27	0,11
S	20	5	15	-	a	20	5	16	66307,99	-0,2	A	6	3	3	-	s	6	3	4	71435,28	0,09
S	20	6	15	-	a	20	4	16	66307,99	-0,2	S	17	1	15	-	a	17	1	17	71537,14	-0,29
A	22	22	1	-	s	22	22	0	66318,68	0,1	S	17	2	15	-	a	17	0	17	71537,14	-0,29
A	22	22	1	-	s	22	22	0	66318,68	0,1	A	17	12	6	-	a	17	11	7	71619,5	0,31
A	6	5	2	-	s	6	3	3	66325,38	-0,25	S	18	2	16	-	a	18	2	17	72001,68	0,05
S	8	6	3	-	a	7	6	2	66483,87	-0,21	S	18	3	16	-	a	18	1	17	72001,68	0,05
A	17	8	9	-	a	17	8	10	66483,87	-0,06	A	23	17	7	-	a	23	16	8	72324,19	0,43
A	17	8	9	-	a	17	7	10	66483,87	0,33	S	8	4	4	-	s	8	3	8	72389,51	0,33
A	9	3	7	-	a	8	4	5	66672,71	-0,06	S	19	3	16	-	a	19	3	17	72488,82	0,23
S	21	6	15	-	a	21	6	16	66845,78	-0,03	S	19	4	16	-	a	19	2	17	72488,82	0,23
S	21	7	15	-	a	21	6	16	66845,78	-0,03	A	23	13	10	-	a	23	12	11	72577,31	0,12
A	4	3	2	-	a	3	2	2	66870,84	0,02	A	23	14	10	-	a	23	13	11	72580,48	-0,01

Продолжение таблицы 2

		Переход		$\nu_{экспер.}$	$\Delta\nu$		Переход		$\nu_{экспер.}$	$\Delta\nu$		
A	15 <sub>7</sub>	8	-	a 15 <sub>6</sub> 10	66883,78	0,03	A	7 <sub>4</sub> 4	-	a 6 <sub>2</sub> 2	72734,05	0,01
A	15 <sub>6</sub>	9	-	a 15 <sub>5</sub> 10	66883,78	0,07	S	20 <sub>4</sub> 16	-	a 20 <sub>4</sub> 17	72998,03	0,3
A	14 <sub>8</sub>	9	-	a 14 <sub>5</sub> 10	67047,62	-0,14	s 20 <sub>5</sub> 16	-	a 20 <sub>3</sub> 17	72998,03	0,3	
A	14 <sub>5</sub>	9	-	a 14 <sub>4</sub> 10	67047,62	-0,13	a 9 <sub>8</sub> 2	-	s 9 <sub>8</sub> 3	73002,14	0,2	
S	20 <sub>11</sub>	9	-	s 20 <sub>10</sub> 10	67179,09	0,21	s 22 <sub>20</sub> 3	-	s 22 <sub>18</sub> 4	73016,71	-0,38	
S	20 <sub>12</sub>	9	-	s 20 <sub>11</sub> 10	67180,9	-0,2	a 9 <sub>7</sub> 3	-	s 9 <sub>5</sub> 4	73029,73	0,2	
A	13 <sub>5</sub>	9	-	a 13 <sub>4</sub> 10	67192,01	0,01	a 20 <sub>11</sub> 10	-	a 20 <sub>10</sub> 11	73466,66	-0,07	
A	13 <sub>4</sub>	9	-	a 13 <sub>3</sub> 10	67192,01	0,02	a 20 <sub>10</sub> 10	-	a 20 <sub>9</sub> 11	73466,66	0,13	
S	17 <sub>9</sub>	9	-	s 17 <sub>8</sub> 10	67684,29	0,03	s 21 <sub>5</sub> 16	-	a 21 <sub>5</sub> 17	73528,59	0,19	
A	7 <sub>6</sub>	2	-	s 7 <sub>4</sub> 3	67754,77	0,01	s 21 <sub>8</sub> 16	-	a 21 <sub>4</sub> 17	73528,59	0,19	
A	5 <sub>3</sub>	2	-	a 4 <sub>4</sub> 1	67760,83	0,06	a 19 <sub>10</sub> 10	-	a 19 <sub>9</sub> 11	73693,78	-0,17	
S	6 <sub>1</sub>	5	-	s 5 <sub>2</sub> 4	67826,12	0,04	a 19 <sub>9</sub> 10	-	a 19 <sub>8</sub> 11	73693,78	-0,1	
S	15 <sub>7</sub>	9	-	s 15 <sub>6</sub> 10	67878,65	-0,03	s 13 <sub>3</sub> 11	-	s 12 <sub>4</sub> 9	73777,86	0,05	
S	15 <sub>6</sub>	9	-	s 15 <sub>5</sub> 10	67878,65	-0,02	s 13 <sub>2</sub> 11	-	s 12 <sub>3</sub> 9	73777,86	0,05	
S	14 <sub>6</sub>	9	-	s 14 <sub>5</sub> 10	67944	0,01	a 17 <sub>7</sub> 10	-	a 17 <sub>6</sub> 11	74067,62	-0,04	
S	14 <sub>5</sub>	9	-	s 14 <sub>4</sub> 10	67944	0,01	s 22 <sub>6</sub> 18	-	a 22 <sub>6</sub> 17	74079,56	-0,33	
S	13 <sub>5</sub>	9	-	s 13 <sub>4</sub> 10	67991,78	-0,2	s 22 <sub>7</sub> 16	-	a 22 <sub>5</sub> 17	74079,56	-0,33	
S	13 <sub>4</sub>	9	-	s 13 <sub>3</sub> 10	67991,78	-0,2	a 10 <sub>8</sub> 3	-	s 10 <sub>6</sub> 4	74162,35	0	
S	10 <sub>2</sub>	9	-	s 10 <sub>1</sub> 10	68057,51	0,08	s 21 <sub>12</sub> 10	-	s 21 <sub>11</sub> 11	74338,29	-0,05	
S	10 <sub>1</sub>	9	-	s 10 <sub>0</sub> 10	68057,51	0,08	s 21 <sub>11</sub> 10	-	s 21 <sub>10</sub> 11	74338,29	0,19	
S	20 <sub>17</sub>	3	-	s 20 <sub>18</sub> 3	68223,32	-0,12	a 15 <sub>6</sub> 10	-	a 15 <sub>5</sub> 11	74352,95	0,03	
A	10 <sub>5</sub>	4	-	a 10 <sub>5</sub> 6	68416,04	-0,32	a 15 <sub>5</sub> 10	-	a 15 <sub>4</sub> 11	74352,95	0,03	
S	11 <sub>3</sub>	9	-	s 10 <sub>4</sub> 7	68620,13	0,04	a 14 <sub>5</sub> 10	-	a 14 <sub>4</sub> 11	74468,07	-0,4	
S	11 <sub>2</sub>	9	-	s 10 <sub>3</sub> 7	68620,13	0,02	a 14 <sub>4</sub> 10	-	a 14 <sub>3</sub> 11	74468,07	-0,4	
S	13 <sub>9</sub>	4	-	s 13 <sub>8</sub> 6	68675,53	-0,14	s 20 <sub>11</sub> 10	-	s 20 <sub>10</sub> 11	74516,09	-0,03	
S	6 <sub>5</sub>	1	-	a 5 <sub>4</sub> 2	70744,58	-0,17	s 20 <sub>10</sub> 10	-	s 20 <sub>9</sub> 11	74516,09	0,06	
A	7 <sub>4</sub>	3	-	s 7 <sub>4</sub> 4	70979,63	-0,1	a 12 <sub>3</sub> 10	-	a 12 <sub>2</sub> 11	74655,38	-0,06	
S	12 <sub>3</sub>	10	-	s 11 <sub>4</sub> 8	71298,27	0,11	a 12 <sub>2</sub> 10	-	a 12 <sub>1</sub> 11	74655,38	-0,06	
A	4 <sub>3</sub>	1	-	a 3 <sub>2</sub> 2	74863,61	0,2	a 5 <sub>4</sub> 2	-	a 4 <sub>3</sub> 1	75686,17	-0,2	
S	17 <sub>8</sub>	10	-	s 17 <sub>7</sub> 11	74894,87	0,06	a 15 <sub>10</sub> 5	-	a 15 <sub>9</sub> 7	76446,36	-0,3	
S	16 <sub>7</sub>	10	-	s 16 <sub>6</sub> 11	74979	-0,14	s 7 <sub>1</sub> 6	-	s 6 <sub>2</sub> 5	76454,02	-0,2	
S	15 <sub>6</sub>	10	-	s 15 <sub>5</sub> 11	75047,01	0,3	s 7 <sub>2</sub> 6	-	s 6 <sub>1</sub> 5	76454,02	-0,39	
S	15 <sub>5</sub>	10	-	s 15 <sub>4</sub> 11	75047,01	0,3	a 12 <sub>8</sub> 4	-	s 12 <sub>8</sub> 5	76476,94	-0,11	
S	14 <sub>5</sub>	10	-	s 14 <sub>4</sub> 11	75099,76	0,03	a 7 <sub>3</sub> 4	-	a 6 <sub>4</sub> 2	76740,77	0,05	
S	14 <sub>4</sub>	10	-	s 14 <sub>3</sub> 11	75099,76	0,03	s 23 <sub>21</sub> 3	-	s 23 <sub>20</sub> 4	76742,66	0,15	
S	13 <sub>4</sub>	10	-	s 13 <sub>3</sub> 11	75139,89	-0,35	a 21 <sub>20</sub> 2	-	a 21 <sub>19</sub> 3	77291,99	-0,19	
S	13 <sub>3</sub>	10	-	s 13 <sub>2</sub> 11	75139,89	-0,35	a 21 <sub>15</sub> 6	-	s 21 <sub>15</sub> 7	77488,04	-0,33	
S	12 <sub>3</sub>	10	-	s 12 <sub>2</sub> 11	75170,03	-0,07	s 6 <sub>3</sub> 3	-	a 5 <sub>1</sub> 4	77597,22	-0,28	
S	12 <sub>2</sub>	10	-	s 12 <sub>1</sub> 11	75170,03	-0,07	a 7 <sub>1</sub> 6	-	a 6 <sub>2</sub> 5	77694,59	-0,16	
S	11 <sub>2</sub>	10	-	s 11 <sub>1</sub> 11	75190,84	-0,21	a 7 <sub>2</sub> 6	-	a 6 <sub>1</sub> 5	77694,99	0,45	
S	11 <sub>1</sub>	10	-	s 11 <sub>0</sub> 11	75190,84	-0,21	s 15 <sub>12</sub> 3	-	s 15 <sub>11</sub> 4	77705,33	0,47	
S	5 <sub>4</sub>	2	-	s 4 <sub>3</sub> 1	75585,81	0,17	s 17 <sub>13</sub> 4	-	s 17 <sub>12</sub> 5	77775,8	-0,23	

где  $\Delta\nu = \nu_{экспер.} - \nu_{расч.}$

- [1] А.А. Абдурахманов, М.Н. Елчиев, Л.М. Иманов. Изв. АН Азерб. ССР., сер. ФТ МН, 1969, №4, сс. 30-35.
- [2] S. Kondo, E. Hirota. J. Mol. Spectrosc., 1970, v. 34, №1, pp. 97-107.
- [3] E. Hirota. J. Chem. Phys., 1979, v. 83, № 11, pp. 1457-1465.
- [4] O.N.Ulenikov, A.B.Malikova, Ch.O.Qajar, S.A.Musaev, A.A. Adilov and M.I. Mehtiev. J. Mol. Spectrosc., 1991, 144, pp. 262-269.,
- [5] С.А.Мусаев. Изв. АН Азербайджана, сер. ФТМН, 2000, т.2000, № 6, сс.155-161.
- [6] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ч. Саидов. ПТЭ, 1991, № 4, с. 134-137
- [7] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ч., Саидов. ПТЭ, 1992, № 4, с. 129-136.
- [8] Ч.О.Каджар, С.А.Мусаев, Д.А.Джафаров, И.З.Мовсумов, Н.М.Каграманова. Препринт 1997, №001, Института Фотоэлектроники АН Азерб., с 31.

S.A. Musayev

## İZOPROPİL SPİRTİ MOLEKULASININ QOŞ-KONFORMERİNİN MİLLİMETRİK FIRLANMA VƏ RƏQSİ-FIRLANMA SPEKTRLƏRİ

Hibrid spektrometrin kömeyi ilə izopropil spirti molekulasının millimetrik fırlanması spektri yazılmış və onun qoş-konformerinin 352 fırlanması və rəqsı-fırlanması keçidləri identifikasiya olunmuşdur. Molekulunun fırlanması, mərkəzəqəcəma sabitləri, daxili fırlanması tunnel parçalanma parametri və daxili fırlanması sabitləri dəqiqləşdirilmişdir. Spektr təsvir etmək üçün Kvad-Lin Hamiltonianından istifadə olunmuşdur.

S.A. Musayev

## THE MILLIMETER-WAVE ROTATIONAL AND VIBRATIONAL-ROTATIONAL SPECTRUM OF GAUCHE-ISOPROPYL ALCOHOL.

On hybrid radiospectrometer millimeter-wave spectrum isopropyl alcohol is written down. Nearly 352 lines were assigned to of gauche form transition. The frequencies of all transitions were least squares fitted to the inertial rotation Harniltonian, the molecular constants of gauche form of izopropyl alcohol was determined.

Дата поступления: 27.04.01

Редактор: Ч.О. Каджар

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ ТЕРМОПОЛЕВОМ ЛЕГИРОВАНИИ КРЕМНИЯ

**Э.К. ГУСЕЙНОВ, С.А. ИСМАЙЛОВА**

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

**Ф.Д. КАСИМОВ**

*Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое Агентство  
370106, Баку, пр. Азадлыг 159*

Экспериментально показано и теоретически подтверждено, что уменьшение «окна» в защитном слое  $\text{SiO}_2$  при термополевом легировании кремниевых пластин приводит к возрастанию напряженности электрического поля на границах окна и, тем самым, к увеличению глубины диффузии в этих местах по сравнению с центральным участком.

С развитием субмикронной технологии происходит вытеснение активной части микросхемы из объема в приповерхностный слой. При этом обостряются проблемы стабилизации параметров микрообъемов структур при термических обработках: традиционные, высокотемпературные способы обработки становятся непригодными. Возникает необходимость использовать нетермически активируемые процессы или резко сокращать длительность протекания высокотемпературных процессов.

В первом случае используются в качестве активаторов электрическое поле [1] ионизирующие излучения [2] и др. Во втором - быстрая термическая обработка [3] с использованием источников некогерентного ИК излучения [4].

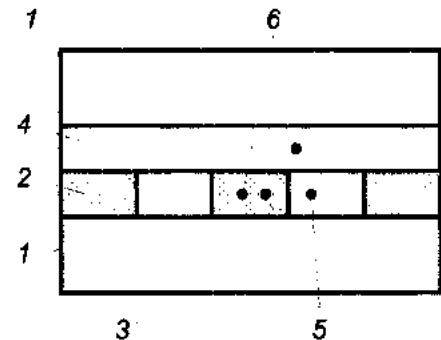
С этим же связано широкое распространение в последнее время твердых диффузионных источников (ТДИ), применение которых характеризуется более высоким процентом выхода годных приборов, однородностью параметров, снижением вредности производства и уменьшением его себестоимости. Одним из направлений применения ТДИ является исследование возможности легирования кремния при одновременном воздействии постоянного электрического поля и температуры, которое получило название термополевого легирования (ТПЛ).

Две пластины, одна из которых содержала слой источника примеси (фосфорно-либо боросиликатное стекло), а другая слой двуокиси кремния со вскрытыми в нем окнами, приводились в соприкосновение и прикладывалось напряжение порядка 30-80 В. Время ТПЛ при температуре 200-500°C составляло от 30 мин. и выше, в зависимости от требуемой глубины диффузии. Поскольку расстояние между электродами, которыми служат ТДИ и легируемая пластина, очень мало ( $\sim 0.5$  мкм), то напряженность поля в нем достигала  $10^5$ - $10^6$  В/см (рис. 1).

В [5] было показано, что постоянное электрическое поле стимулирует физико-химические процессы в объеме газовой фазы, в сформированном в  $\text{SiO}_2$  окне, на поверхностях источника и легируемой пластины. При напряженности электрического поля  $10^6$ - $10^7$  В/см потенциал адсорбционного центра уменьшается на 1-1,2 эВ, что свидетельствует о том, что поле способствует образованию химических связей между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента.

Для объяснения влияния электрического поля на снижение температуры процесса предложен следующий механизм процесса термополевого легирования кремния.

ханизм процесса термополевого легирования кремния. Как указывалось выше, наиболее эффективное влияние поля происходит на этапах адсорбции и диссоциации примесных молекул на активных центрах поверхности полупроводника за счет снижения энергии активации указанных процессов. Кроме того, на этапе образования хемосорбционного комплекса типа атом примеси - атом кремния происходит локальное выделение тепла равное энергии связи хемосорбционного комплекса. Последнее приводит к локальному перегреву данного участка поверхности, причем величина перегрева может достигать 500-600°C [5], а глубина перегретого слоя равняться глубине проникновения электрического поля в полупроводник. В результате перегрева будет происходить генерация вакансий и последующее за этим встраивание атома примеси в свободный узел кристаллической решетки.



Влияние поля на этом этапе способствует активации диффузии внедрившихся атомов вглубь кристалла.

*Рис. 1. Структура системы термополевого легирования из твердого источника: 1- кремниевая пластина; 2 - слой  $\text{SiO}_2$ ; 3 - окна в  $\text{SiO}_2$ ; 4 - слой ТДИ; 5 - параллельно расположенные диэлектрики; 6 - последовательно расположенные диэлектрики*

В процессе ТПЛ осуществлялось внедрение примеси, а затем отжиг легированных пластин при температуре 900°C в течение 10 минут. Оказалось, что распределение диффундирующей примеси по площади окна неравномерно. В областях вблизи границ окон при легировании из пленок ТДИ наблюдалось увеличение глубины залегания p-n-перехода. Измерение с помощью микроскопа МИИ-8 показало, что разница глубин залегания p-n-

перехода в окнах размером  $10 \times 10$  мкм в случае легирования фосфором составляет  $\Delta h=0,5$  мкм при глубине в центре окна  $h=4$  мкм. Полученные данные свидетельствуют о некоторой неравномерности распределения напряженности электрического поля по площади окна. Распределение напряженности постоянного электрического поля для двух последовательно соединенных диэлектриков известно [6]:

$$E_1 = \frac{\epsilon_2 U}{\epsilon_2 d_1 + \epsilon_1 d_2}; \quad E_2 = \frac{\epsilon_1 U}{\epsilon_2 d_1 + \epsilon_1 d_2}, \quad (1)$$

где  $E_1, E_2$  - напряженности электрического поля в первом и втором слоях диэлектрика;  $U$  - напряжение, приложенное к системе;  $\epsilon_1, d_1$  - диэлектрическая проницаемость и толщина первого диэлектрика;  $\epsilon_2, d_2$  - диэлектрическая проницаемость и толщина второго диэлектрика.

Это распределение имеет место в центре вскрытого в  $\text{SiO}_2$  окна при условии  $L >> d$ , что выполняется практически для всех реальных случаев. Однако на границе окна распределение электрического поля остается неизвестным. Для вычисления этого распределения в [7] развит метод конформного преобразования с использованием эллиптических функций Якоби. Было получено следующее выражение:

$$E(z) = \frac{U}{\pi} C \ln \left( \frac{k_1 t - 1}{k_1 t + 1} \right) \left( t^2 - \frac{1}{k_1^2} \right) \left( \sqrt{t^2 - \frac{1}{k_1^2}} / \sqrt{t^2 - 1} \right), \quad (2)$$

где  $C = \frac{2\pi}{p} \frac{kk_1 \operatorname{sna} \operatorname{dna}}{\operatorname{cna}}$ ;  $p$  - параметр межэлектродного промежутка в плоскости  $z$ ;  $k$  - модуль;  $\alpha$  - амплитуда;  $\operatorname{sna}$ ,  $\operatorname{cna}$ ,  $\operatorname{dna}$  - главные эллиптические функции Якоби;  $\Pi(U, \alpha)$  - эллиптический интеграл третьего рода в форме Якоби от переменных  $U$  и  $\alpha$ . Координата в плоскости  $t$  определяется как  $t = sna$  с модулем  $k$  (рис. 2).

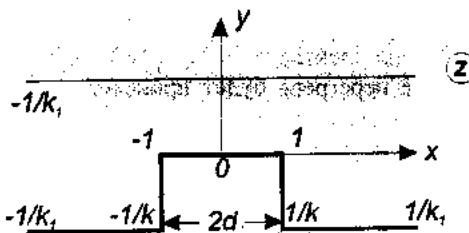


Рис. 2. Структура, представленная в виде системы плоских электронов, согласно [7].

Расчет показал наличие нормальной  $E_n(z)$  и тангенциальной  $E_t(z)$  составляющих вектора напряженности электрического поля.

Результаты расчетов  $E_n(z)$  для значений ширины окна, равной 1 и 10 мкм (крив. 1 и 2) представлен на рис. 3. Точка  $x=0$  соответствует центру окна. Толщина слоя  $\text{SiO}_2$  была равна 0,5 мкм, а разность потенциалов на элек-

тродах -20 В. Кривая 3 на рисунке показывает теоретическое распределение тангенциальной составляющей напряженности электрического поля для окна шириной 1,0 мкм.

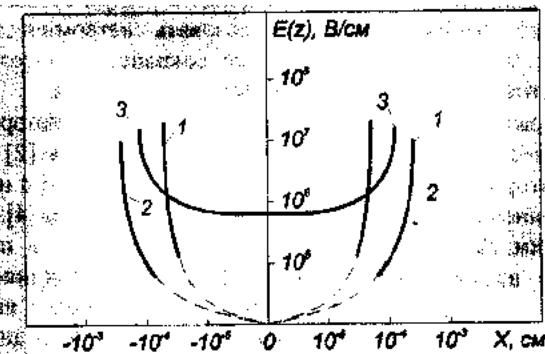


Рис. 3. Распределение напряженности электрического поля  $\text{SiO}_2$  при ТПЛ.

Видно, что при уменьшении ширины окна на порядок величины (от 10 до 1 мкм) напряженность поля возрастает от  $5 \cdot 10^6$  до  $5 \cdot 10^7$  В/см. Следует отметить, что в центре окна нормальная составляющая вектора напряженности электрического поля стремится к нулю, а тангенциальная составляющая имеет некоторую величину, значение которой может достигать  $10^6$  В/см. Как видно, вблизи границ окна обе составляющие напряженности возрастают, что экспериментально, приводило к большей глубине диффузии на этих участках.

- [1] В.В. Петров, В.Н. Котов. Физика и химия обработки материалов. 1994, №2, с.92-97.
- [2] Д.А. Сеченов. Нетермическая активация процессов легирования и формирования тонких пленок в технологии ИМС. Тезисы докладов Всероссийской НТК с международным участием «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники», Таганрог, 1995, ч.2, с.26.
- [3] В.А. Пилипенко, В.Н. Пономарев, В.А. Горушко. Применение быстрых термообработок в технологии соз-

- создания микросхем. Труды 5-ой Всероссийской НТК с международным участием «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники», Таганрог, 1998, с.27-29.
- [4] F.D. Kasimov, G.P. Kemerchev. Influence of pulse thermal annealing on photoelectrical properties of locally grown polycrystalline silicon films. Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, Institute of Semiconductor Physics of NASU, Kiev, 1999, v.2, №1, p.70-75.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ ТЕРМОПОЛЕВОМ ЛЕГИРОВАНИИ КРЕМНИЯ

- [5] А.Н. Коренев. Активация процесса адсорбции молекул примесного вещества на поверхности полупроводника электрическим полем. В межведомственном научном сборнике: Актуальные проблемы микроэлектроники, Таганрог, ТРТУ, 1994, с.28-35.
- [6] Б.М. Тареев. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982, с 320.
- [7] К. Бинс, П. Лауренсон. Анализ и расчет электрических и магнитных полей. Пер. с англ., М.: Энергия, 1970, с.376.

E.K. Hüseynov, S.A. İsmaylova, F.C. Qasimov

## **SİLİSİUMUN TERMİK VƏ ELEKTRİK SAHƏSİNİN TƏ'SİRİ İLƏ LEGİRƏLƏNMƏSİ ZAMANI ELEKTRİK SAHƏSİNİN PAYLANMASI**

Eksperimental gösterilmiş ve nəzəri olaraq təsdiqlənmişdir ki, silisium lövhələrinin termik və elektrik sahələrinin tə'siri ilə legirələnməsi zamanı  $\text{SiO}_2$  müdafiə təbəqəsində “pəncərənin” kiçilməsi “pəncərə” sərhədində elektrik sahəsinin intensivliyinin artmasına, bu da, öz növbəsində, mərkezi sahə ilə müqayisədə bu yerlərdə diffuziya derinliyinin böyüməsinə getirib çıxarır.

E.K. Guseinov, S.A. Ismailova, F.D. Kasimov

## **THE DISTRIBUTION OF ELECTRICAL FIELD UNDER THE THERMOFIELD DOPING OF SILICON**

It is shown experimentally and theoretically, that reduction of “windpow” dimension in the protective layers of  $\text{SiO}_2$  under the thermofield doping of silicon plates leads to the increase of electric field strength at the window boundary and diffusion depth.

## НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОТОН-ЯДЕРНОГО РАССЕЯНИЯ

М.М. МИРАБУТАЛЫБОВ

*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия  
370007, Баку, пр. Азадлыг, 20.*

В рамках искаженно-волнового ВЭП, на основе трехмерной формулировки в аналитическом виде получено выражение амплитуды рассеяния протонов высоких энергий на атомных ядрах. Как следствие короткодействующего характера протон-нуклонного взаимодействия рассеяние протонов на ядрах было представлено как последовательность однократных рассеяний. С помощью предложенного математического метода получена рекуррентная формула, которая позволяет выразить формфактор, полученный в искаженно-волновом ВЭП через борновский формфактор и его производные. В результате анализа экспериментальных сечений по упругому рассеянию протонов с энергией 1ГэВ определены параметры распределения протонов и нейтронов в сферических ядрах  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{48}\text{Ca}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ , в частности, ширина поверхностного слоя нуклонов, среднеквадратичные радиусы протонов, нейтронов и материи. При этом для распределения плотности нуклонов была использована ферми-функция.

Исследование рассеяния протонов на ядрах в области средних и высоких энергий имеет прочную теоретическую основу для применения потенциальных нерелятивистских моделей. Эти модели продемонстрировали свою конкурентоспособность в сравнении с более громоздкими вычислениями, включающими релятивистские динамические эффекты [1]. Эта область энергий заслуживает тщательного изучения и с точки зрения проверки особенностей поведения амплитуды упругого рассеяния нуклонов на ядрах и, особенно, с целью получения более полной информации о геометрических характеристиках эффективно нуклон-нуклонного взаимодействия в ядерной среде.

В настоящей работе в рамках искаженно-волнового высокоэнергетического приближения (ВЭП), на основе трехмерной формулировки, получено выражение амплитуды рассеяния протонов высоких энергий на атомных ядрах.

$$\Phi(r) = V(0) \frac{m_p}{k\hbar^2} \left( \frac{(k_f r)}{|k_f|} - \frac{(k_i r)}{|k_i|} \right) + \frac{m_p a}{2k\hbar^2} \left\{ 3k^2 r^2 (k_i r - k_f r) - 2(k_i r)^2 + 2(k_f r)^3 \right\} - b \{ (rk_f)^2 + (rk_i)^2 \} \quad (3)$$

За время пролета быстрого протона через ядро можно пренебречь изменением положений нуклонов в ядре. Рассеяние происходит в основном вперед – на малые углы. Рассеиваемый протон взаимодействует с несколькими нуклонами ядра – с каждым, который встречается на его пути. Поэтому, как следствие короткодействующего характера протон-нуклонного взаимодействия, рассеяние протона на ядре можно представить как последовательность однократных рассеяний. Учитывая это, ядерный потенциал представляем как сумму составляющих взаимодействий  $v = (r-x)$  падающей частицы с отдельными нуклонами рассеивающего ядра

$$v(r\xi) = \int v(|r-x|) \rho(x\xi) d^3x \quad (4)$$

В вычислении искажающего члена в волновых функциях рассеивающих частиц предполагаем, что искажение происходит в мезонном поле точечного источника (нуклона) ядра, в потенциале притяжения типа Юкавы:

Матричный элемент перехода представлен в стандартном виде:

$$T_{if} = \langle J_f M_f | \int dr \psi_f^{(+)}(r) V(r\xi) \psi_i^{(+)}(r) | J_i M_i \rangle \quad (1)$$

При этом, эти волновые функции имеют следующий вид:

$$\psi^{(\pm)}(r, k) = \exp \left\{ ikr \mp i \int_0^\infty V(r \mp ks) ds \right\} \quad (2)$$

Теперь в рамках ВЭП,  $E/V \gg KR \gg 1$ , где  $R$  – область действия ядерного потенциала и  $\Delta E \ll E$ ,  $|k_i| = |k_f| = k$  – представим [2]

$$\psi^{(+)} \psi_i^{(+)} = \exp[iqr + i\Phi(r)]$$

где

$v(r) = -f^2 r^{-1} \exp(-k_0 r)$ , член  $f$  соответствует нерационализированной константе связи, определяемой из эксперимента,  $y = f^2 = 0,008$  [3].

Так как энергия связи нуклонов ядра мала по сравнению с энергией налетающего протона, то эффектами связи нуклонов можно пренебречь и, следовательно, амплитуду рассеяния на нуклонах ядра можно заменить амплитудой рассеяния на свободных нуклонах, где амплитуда NN-рассеяния [3]

$$f_{NN}(q') = -\frac{\mu_0}{2\pi\hbar^2} \int e^{iq'r'} v(|r'|) d^3r' \quad (5)$$

где  $\mu_0 = \frac{m_p m_N}{m_p + m_N}$  приведенная масса  $q'$ - импульс передачи падающего протона нуклону-мишени. Учитывая Фурье-преобразование  $f_{NN}(q')$  в (4), для матричного элемента перехода имеем:

$$T_{if} = -\frac{\hbar^2}{(2\pi)^2 \mu_0} \sum_{LM} \frac{1}{\sqrt{2L+1}} \int e^{i(q_{\text{eff}} - q') u} d^3 q d^3 u e^{i(q + \Phi(x))} F_{NN}(q') \rho_L(x) Y_{LM}^* d^3 x$$

где

$$q_{\text{eff}} = q + \nabla_u \Phi(u+x) / u=0 \quad (6)$$

Здесь нуклон-нуклонная амплитуда параметризовалась в виде [4]

$$F_{NN}(q') = \frac{ik\sigma}{4\pi} (1-i\varepsilon_0) e^{-\beta^2 q'^2/2} \quad (7)$$

Окончательно, для дифференциального сечения, получаем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\hbar^4 E^2}{2\mu_0} \cos^2 \theta / 2 \cdot \frac{2J_f+1}{2J_i+1} \sum_{LM} \frac{1}{\sqrt{2L+1}} |F_{LM}|^2 \quad (8)$$

где

$$F_{LM}(q) = \int e^{i[qx+\Phi(x)]} F_{NN}(q_{\text{eff}}) \rho_L(x) Y_{LM}^*(\hat{x}) d^3 x \quad (9)$$

$d^3 x = -x^2 x d\mu \quad d\phi \rho_L(x)$  - радиальная переходная плотность ядра.

Таким образом, задача вычисления сечения рассеяния сводится к вычислению формфактора (9), с помощью которого можно исследовать как упругое, так и неупругое рассеяние.

После частичного интегрирования по углам в (9), формфактор сводится к одномерному интегралу ( $M=0$ ) [5].

$$F_{Lo}(q) = \pi i \sum_{\varepsilon=\pm 1} \int_0^\infty G_{Lo}(x, \varepsilon) e^{i[qxe+\Phi'(x, \varepsilon)]} \rho_L(x) x dx \quad (10)$$

Теперь представим (10) в следующем простом виде:

$$F_{Lo}(q) = a_0 F_L(q, \gamma) + a_1 \frac{\partial F_L(q, \gamma)}{\partial q} \quad (11)$$

где

$$F_L(q, \gamma) = 2\pi i \sum_{\varepsilon=\pm 1} \int_0^\infty e^{i[qxe+\Phi']} \rho_L(x) x dx \quad (12)$$

Таким образом, необходимо вычислить интеграл (12). С этой целью, разложим  $F_L(q, \gamma)$  по степени  $\gamma < 1$  в ряд

$$F_L(q, \gamma) = \sum_{m=0}^{\infty} \gamma^m F_{L,m}(q) \quad (13)$$

где

$$F_{L,0}(q) = 2\pi i \int_0^\infty e^{iqxe} \rho_L(x) x dx \quad (14)$$

Теперь дифференцируя (13) и (12) по  $\gamma$ , разложим последний по степени  $\gamma$ . После сопоставления полученных результатов, получаем следующую рекуррентную формулу

$$(m+1) F_{L,m+1}(q) = \sum_{n=0}^5 \alpha_n F_{L,m}^{(n)}(q) \quad (15)$$

где

$$F_{L,m}^{(n)}(q) = \frac{\partial^n F_{L,m}}{\partial q^n}$$

Эта рекуррентная формула позволяет выразить формфактор  $F_L(q, \gamma)$  в (13) через  $F_{L,0}(q)$  - борновским формфактором и его производные.

### УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ПРОТОНОВ НА СФЕРИЧЕСКИХ ЯДРАХ.

Теория дифракционного многократного рассеяния протонов высоких энергий позволяет получить достаточно точную информацию о нуклонных распределениях в ядрах. Известно, что быстрые протоны имеют приблизительно одинаковую чувствительность к протонам и к нейtronам ядра. Поэтому из данных по рассеянию протонов на ядрах можно извлечь сведения об изоскалярной плотности, т.е. о сумме нейтронной и протонной плотностей

$$\rho(r) = \rho_p(r) + \rho_n(r) \quad (16)$$

Распределение плотностей, протонов и нейтронов выбраны в виде ферми-функций

$$\rho_i(r) = \rho_{oi} \left( 1 + e^{\frac{r-R}{a_i}} \right)^{-1} = \rho_{oi} \tilde{\rho}(r/R, a_i), \quad i=p, n \quad (17)$$

Экспериментальные данные по упругому рассеянию, протонов с энергией  $\sim 1$  ГэВ, на ядрах  ${}^{40}\text{Ca}$ ,  ${}^{48}\text{Ca}$ ,  ${}^{90}\text{Zr}$  и  ${}^{208}\text{Pb}$  [6] проанализированы в рамках теории многократного рассеяния в искаженноволновом ВЭП с использованием пробной функции (17). Наилучшее согласие теоретических сечений, достигнутые при определенных наборах значений параметров протонов и нейтронов приведены на рис. 1 и 2, а сами параметры - в таблице.

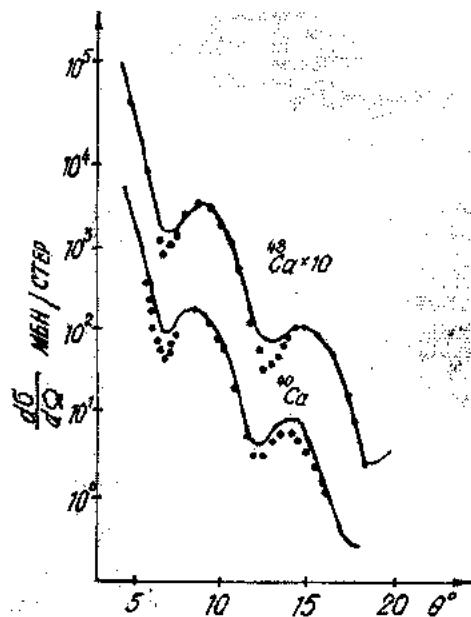


Рис.1

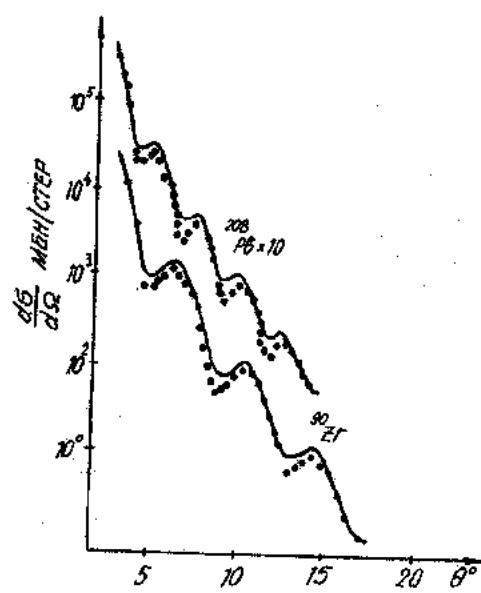


Рис.2

Таблица

Параметры, характеризующие распределение плотности протонов, нейтронов и нуклонов

Ядра	$W_p$	$W_n$	$t=4,4 \text{ а}$ фм	$\langle r_p^2 \rangle^{1/2}$ фм	$\langle r_n^2 \rangle^{1/2}$ фм	$\langle r_{\text{н}}^2 \rangle^{1/2}$ фм	$R \cdot A^{1/3}$ фм
<sup>40</sup> Ca	0,60	0,60	2,260	3,920	2,662	3,705	1,020
<sup>48</sup> Ca	0,64	0,43	2,480	3,590	2,754	3,184	1,023
<sup>90</sup> Zr	0,40	0,32	2,306	4,308	4,207	4,220	1,040
<sup>208</sup> Pb	0,60	0,39	1,710	5,482	4,982	5,266	1,048

Как видно из таблицы, хорошее согласие сечений получено при  $a_p = a_n = a$ , то есть, толщина поверхностного слоя протонов и нейтронов в сферических ядрах одна и та же. Это еще раз свидетельствует о том, что быстрые протоны на поверхностях в сферических ядрах нечувствуют тонкую структуру. Как известно, тонкая структура в распределении плотности протонов выявляется при учете трехпараметрической ферми-функции в упругом рассеянии электронов на ядрах [7].

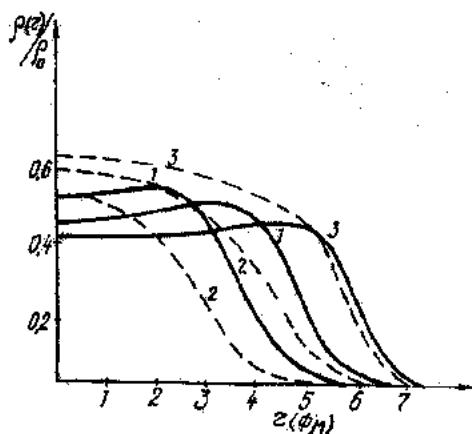


Рис.3.

Для того, чтобы выполнялось условие (17), выберем распределение протонных и нейтронных плотностей в следующем общем виде:

$$\rho_{p(n)}(r) = \frac{1}{2} [1 \mp \beta(r)] \tilde{\rho}(r),$$

$$\beta(r) = \alpha_0 - \alpha_1 \frac{r^2}{R^2}$$

Параметр  $\alpha_0 = (N-Z)/(N+Z)$  соответствует приближению пропорциональных плотностей  $\alpha_1 = (Z/A) W$ , где  $W$ - некоторый варьируемый параметр, характеризующий тонкую структуру в распределении плотности протонов [7].

Таким образом, распределения плотности протонов и нейтронов в ядрах соответственно принимают следующий вид:

$$\rho_{p(n)}(r) = \rho_{op(n)}^0 \left( 1 \pm W_{p(n)} \frac{r^2}{2R^2} \right) \tilde{\rho}(r) \quad (18)$$

где

$$\rho_{op}^0 = (Z/A) \rho_0, \quad \rho_{on}^0 = (N/A) \rho_0,$$

а параметры характеризующие тонкую структуру в  $\rho$  выражаются следующим образом:  $W_p=W$ ,  $W_n=(Z/N)W_p$ ,  $\rho_0$ - определяется из условия нормировки распределения плотности нуклонов ядра.

На рис. 3 приведены графики распределения плотностей протонов и нейтронов. Параметры этих распределе-

ний получены из совместного анализа экспериментальных сечений в искаженноволновом ВЭП протонного и электронного рассеяния на соответствующих ядрах [7].

Все параметры элементарных амплитуд (7) выбраны, согласно данным по упругому нуклон-нуклонному рассеянию [4]  $\sigma=4,75\text{Фм}^2$ ,  $\epsilon=-0,25$ ,  $\beta=0,2\text{Фм}$ .

- [1] C.I. Horowitz, D. Murdock. Phys.Rev., 1987, vol. C.35, p. 1442-1462.
- [2] А.В.Джавадов, М.М.Мираубаталыбов. Изв.АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, с. 1875-1879.
- [3] H.F. Arellano, F.A. Brieva. Phys. Rev., 1996, vol. C. 54, p. 2570-2581.
- [4] Т.Д. Алхазов. Изв.АН СССР, Сер.физ. 1984, т. 48, с.1858-1862.
- [5] М.М. Мираубаталыбов. Ученые записки. №4, с.48-55, Азерб.ГНА, Баку, 1996.
- [6] Markus Sim. Phys.Rev. Lett., 78, 1997, p.4161-4164.
- [7] А.В.Джавадов, М.М.Мираубаталыбов. Изв.АН СССР, Сер.физ.1978, т.42, с.1869-1873.

M.M. Mirabutalybov

## PROTON-NÜVƏ SƏPİLMƏSİNİN QEYRİ-RELYATİVİSTİK NƏZƏRİYYƏSİ

Yüksek enerji protonların atom nüvesinden səpilme amplitudasının analitik şəkli təhrif olunmuş dalğalar üçün yüksək enerjilər yaxınlaşmasında alınmışdır. Proton-nuklon qarşılıqlı te'sirin yaxına te'sir olduğunu nəzəre alaraq, proton-nüvə səpilməsi ardıcıl proton-nuklon səpilməsi kimi ifade olunmuşdur. Teklif olunmuş riyazi metoda esasən alınan rekurrent düsturun köməyi ilə təhrif olunmuş dalğalardakı formfaktoru ilə ifade olunmuşdur.

Protonların sferik nüvələrdən elastiki səpilməsinin differential effektiv kəsiyinin nezəri və təcrübə qiymətlərinin müqayisəsinə esasən atom nüvələrində protonların, neutronların və nuklonların paylama funksiyaların, bu paylamaların orta-kvadratik rəsuluları və səh tebəqəsinin qahnlığı təqdimmişdir.

M.M. Mirabutalybov

## NONRELATIVISTIC DESCRIPTIONS OF PROTON-NUCLEAR SCATTERING

The proton-nuclear scattering amplitude refers to the distorted wave approximation within the framework in analytical type. Nuclear potential exists in free NN amplitude and nuclear density. The suggested mathematical method has determined the recurrent formula that allows to express the obtained of the form factor through Born's one. Calculations have been carried out for differential cross section for 1 GeV proton elastic scattering on  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{48}\text{Ca}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ .

Theoretical proton nuclear scattering cross sections were found to be in good agreement with experimentation. Thus, the parameters of the proton and neutron distributions and also the mean-square radiiuses were determined.

## РЕНТГЕНОПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ TiGaSe<sub>2</sub>

**Э.М. КЕРИМОВА, С.Н. МУСТАФАЕВА, С.Д. МАМЕДБЕЙЛИ, А.И. ГАСАНОВ,  
С.М. БИДЗИНОВА**

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

Изучены рентгенопроводимость и коэффициент рентгеночувствительности слоистых монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub> в диапазоне эффективных значений жесткости 25-50 кэВ. Величина коэффициента рентгеночувствительности существенно изменялась в зависимости от дозы облучения ( $E$ ) и эффективной жесткости. Рентгоамперные характеристики монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub> имели степенной характер:  $\Delta J_p \sim E^\alpha$ , где значение  $\alpha$  в среднем составляло 0,5.

Соединение TiGaSe<sub>2</sub> принадлежит к слоистой группе неполновалентных полупроводниковых соединений типа A<sup>III</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup>. Фотоэлектрические и оптические свойства монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub> на сегодняшний день изучены достаточно обстоятельно [1-3]. Изучено также влияние гамма, электронного и нейтронного облучения на photoчувствительность монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub> [4]. В настоящей работе сообщается об рентгенопроводимости, в частности, о коэффициенте их рентгеночувствительности в диапазоне эффективных значений жесткости 25-50 кэВ.

Монокристаллы TiGaSe<sub>2</sub> для измерения рентгенопроводимости выращены видоизмененным методом Бриджмена. Плоскопараллельные монокристаллические пластинки размерами  $a \times b \times c = 2,0 \times 0,2 \times 3,0$  мм<sup>3</sup> были отколоты от массивного слитка вдоль естественной плоскости скола (001). Измерительные электроды из жидкой эвтектики были запаяны к торцам указанных пластинок, что обеспечивало протекание тока вдоль слоев. Источником рентгеновского излучения являлась установка УРС-55А с трубкой типа СuK $\alpha$ .

Соответствующая доза рентгеновского излучения при этом измерена кристаллическим рентгендозиметром ДРГЗ-02 для заданных значений ускоряющего потенциала в диапазоне 25-50 кэВ. Измеряемый образец располагался в рентгеновской светонепроницаемой камере.

В результате проведенных измерений выявлено, что монокристаллы TiGaSe<sub>2</sub> проявляют достаточно высокую рентгеночувствительность при фиксированных значениях ускоряющего потенциала в области 25-50 кэВ.

В качестве параметра, характеризующего рентгеночувствительность изученного кристалла, выбрано относительное изменение проводимости на единицу дозы рентгеновского излучения для случая измерения в режиме малого нагрузочного сопротивления, либо же относительное изменение сопротивления на единицу дозы излучения в случае измерения в режиме разбалансировки мостовой схемы. Следовательно, в случае регистрации изменения проводимости под действием рентгеновского облучения коэффициент рентгеночувствительности определялся как

$$K_\sigma = \frac{\Delta \sigma_{E,0}}{\sigma_0 \cdot E} \quad (1)$$

где  $\Delta \sigma_{E,0} = \sigma_E - \sigma_0$ ;  $\sigma_E$  и  $\sigma_0$ - величина проводимости в отсутствии облучения и при наличии облучения дозой  $E$ . А в случае измерения сопротивления под действием рент-

геновского облучения коэффициент рентгеночувствительности определялся как

$$K_R = \frac{\Delta R_{E,0}}{E \cdot R_0} \quad (2)$$

где  $\Delta R_{E,0} = R_E - R_0$ ;  $R_E$  и  $R_0$ - сопротивление в отсутствии и при наличии облучения дозой  $E$ .

Определенные отмеченным выше образом величины указанных параметров для кристалла TiGaSe<sub>2</sub> при соответствующих значениях ускоряющего потенциала и дозы рентгеновского излучения приведены в таблице и на рис. 1.

Как следует из рассмотрения этих данных, величина коэффициента рентгеночувствительности, особенно при малых значениях ускоряющего потенциала (эффективной жесткости) и величин дозы облучения, существенным образом меняется с изменением указанных параметров (см. пунктирные кривые 1-6 и сплошную кривую 7).

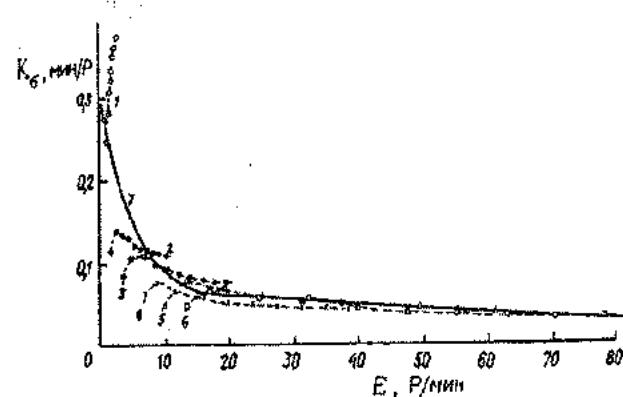


Рис. 1. Зависимость коэффициента рентгенопроводимости монокристаллов вдоль плоскости (001) от "эффективной" жесткости и дозы облучения

- 1- 25 кэВ
- 2- 30 кэВ
- 3- 35 кэВ
- 4- 40 кэВ
- 5- 45 кэВ
- 6- 50 кэВ
- 7- усредненная кривая, отражающая общую тенденцию изменения коэффициента рентгенопроводимости.

Возрастание эффективной жесткости, в частности, приводит к заметному уменьшению величины коэффициента рентгеночувствительности. При фиксированных

# РЕНТГЕНОПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ TiGaSe<sub>2</sub>

значениях ускоряющего потенциала величина коэффициента рентгенчувствительности с повышением дозы облучения, главным образом, уменьшается. Исключение составляет случай "эффективной" жесткости  $V_y=25$  кэВ и начальная доза при каждой величине ускоряющего потенциала, при которых наблюдается возрастание  $K_\sigma$  с повышением дозы. Общая тенденция уменьшения величины коэффициента рентгенчувствительности как с увеличением "эффективной" жесткости ( $V_y=25+50$  кэВ), так и с возрастанием дозы облучения на рис.1 представлена усредненной условной кривой 7. Физической причиной уменьшения величины коэффициента рентгенчувствительности с возрастанием "эффективной" жесткости излучения может являться уменьшение доли излучения, принимающего участие в генерации свободных носителей, обуславливающих рентгенопроводимость. А что касается наблюдаемой зависимости коэффициента рентгенчувствительности от дозы облучения при фиксированных значениях "эффективной" жесткости ( $V_y$ ), то она является прямым следствием отклонения рентгенамперных (рентгендозиметрических) характеристик от линейности (см.рис.2). Указанная зависимость для "эффективной" жесткости  $V_y=25$  кэВ, является сверхлинейной, а для больших значений "эффективной" жесткости ( $V_y=30+50$  кэВ) является сублинейной. В действительности, как это следует из анализа соответствующих рентгенамперных характеристик, представленных в логарифмическом масштабе на рис. 2, показатели степеней " $\alpha$ " зависимости  $\Delta\sigma_{E,0} \sim \Delta J_{E,0} \sim E^\alpha$  для значений "эффективной" жесткости 25, 30, 35, 40, 45, 50 кэВ оказываются соответственно 1,33; 0,77; 0,8; 0,7; 0,7; 0,66. Указанные величины показателей степеней " $\alpha$ ", согласно (1), должны привести к зависимости коэффициента рентгенчувствительности от дозы

$$K_\sigma \sim E^{0,33}; \quad K_\sigma \sim E^{-0,23}; \quad K_\sigma \sim E^{-0,2}$$

$$K_\sigma \sim E^{-0,3}; \quad K_\sigma \sim E^{-0,3}; \quad K_\sigma \sim E^{-0,34}$$

что экспериментально наблюдается (см. рис.1, кривые 1-6).

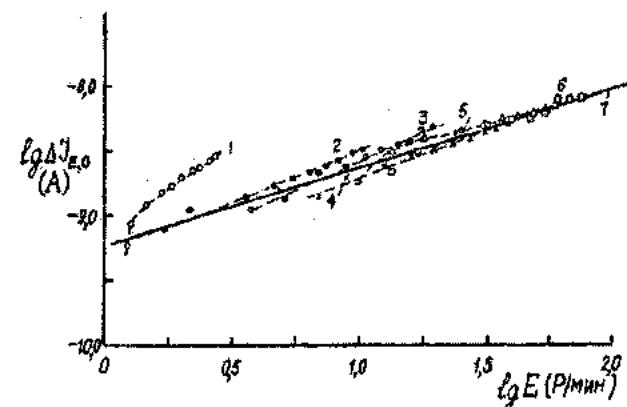


Рис.2. Зависимость тока рентгенпроводимости  $\Delta J_{E,0} \sim \Delta\sigma_{E,0}$  от дозы рентгеновского излучения в логарифмическом масштабе для соответствующих величин "эффективной" жесткости

1-  $V_y=25$  кэВ;  $\alpha=1,33$

2-  $V_y=30$  кэВ;  $\alpha=0,77$

3-  $V_y=35$  кэВ;  $\alpha=0,8$

4-  $V_y=40$  кэВ;  $\alpha=0,7$

5-  $V_y=45$  кэВ;  $\alpha=0,7$

6-  $V_y=50$  кэВ;  $\alpha=0,7$

7- кривая, отражающая зависимость  $\Delta J_{E,0} \sim \Delta\sigma_{E,0} \sim E^{1/2}$ .

Для всех эффективных величин жесткости и дозы излучения указанная зависимость усредненно подчиняется закономерности  $\Delta\sigma_{E,0} \sim \Delta J_{E,0} \sim E^{1/2}$  (сплошная линия 7, рис.2), свидетельствующей о преобладающей роли квадратичной рекомбинации.

Приведенные выше параметры и выявленные закономерности их изменения могут быть использованы при разработке соответствующих полупроводниковых рентгendetекторов на основе монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub>.

Таблица

Рентгендозиметрические параметры монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub>.

$E, \text{Р/мин}$	$J_{E,0} \cdot 10^{-10} \text{А}$	$K_\sigma = \frac{\Delta\sigma_{E,0}}{\sigma_0 \cdot E}$	$K_R = \frac{\Delta R_{E,0}}{E \cdot R_0}$	Примечания
1	2	3	4	5
0,75	6	0,276	-0,228	$J_{\text{тепл}} = 29 \cdot 10^{-10} \text{ А}$
1,26	9	0,246	-0,188	
1,47	12	0,281	-0,199	
1,68	15	0,308	-0,203	
1,82	17	0,322	-0,203	
2,03	20	0,339	-0,201	
2,24	23	0,354	-0,197	
2,38	25	0,362	-0,194	
2,59	27	0,359	-0,186	
2,73	30	0,378	-0,186	
1,75	8	0,114	-0,09	$U_{\text{пит}} = 4 \text{ В}$
2,73	11	0,138	-0,1007	
3,54	14	0,132	-0,0894	
4,62	17	0,127	-0,0799	
5,53	19	0,118	-0,0715	
6,44	22	0,117	-0,0689	
7,42	25	0,116	-0,0623	
8,33	27	0,111	-0,0578	

$V_y=30$  кэВ

Продолжение таблицы

$E, \text{В/мин}$	$J_{E,0} \cdot 10^{-10} \text{А}$	$K_\sigma = \frac{\Delta\sigma_{E,0}}{\sigma_0 \cdot E}$	$K_R = \frac{\Delta R_{E,0}}{E \cdot R_0}$	Примечания
1	2	3	4	5
9,31	30	0,111	-0,0546	
10,22	32	0,108	-0,0513	
3,75	11	0,0842	-0,0611	
5,18	16	0,106	-0,686	
7,0	22	0,108	-0,0616	
8,82	25	0,0977	-0,0524	
10,64	29	0,0934	-0,0469	
12,46	31	0,0857	-0,0414	
14,28	34	0,0821	-0,0377	
16,1	37	0,0792	-0,0348	
17,92	41	0,0788	-0,0326	
19,74	44	0,0768	-0,0305	
7,0	14	0,0635	-0,428	
8,89	10	0,0775	-0,0459	
12,6	24	0,0656	-0,0359	
16,38	28	0,0589	-0,0290	
20,09	32	0,0527	-0,0260	
23,8	36	0,0521	-0,0232	
27,58	39	0,0488	-0,0207	
31,29	43	0,0473	-0,0190	
1	2	3	4	
35,07	47	0,0462	-0,0170	
38,78	51	0,0450	-0,0164	
10,00	18	0,05	-0,0308	
13,37	31	0,0799	-0,386	
19,32	39	0,0696	-0,0296	
25,34	44	0,0598	-0,0237	
31,29	49	0,0539	-0,0201	
37,24	53	0,0490	-0,0173	
43,26	57	0,0454	-0,0153	
49,21	61	0,0434	-0,0138	
55,23	65	0,0405	-0,0125	
61,18	70	0,0395	-0,0115	
13,5	22	0,0492	-0,0280	
17,01	32	0,0649	-0,0308	
24,54	41	0,0573	-0,0237	
32,27	45	0,0480	-0,0188	
39,9	51	0,0439	-0,0159	
47,53	55	0,0399	-0,0137	
55,16	60	0,0375	-0,0122	
62,79	64	0,0350	-0,0109	
70,42	68	0,0330	-0,0099	
78,05	74	0,0326	-0,0092	

- [1] С.Н. Мустафаева, С.Д. Мамедбейли. Электрическая и фотоэлектрическая память в слоистых монокристаллах TiGaSe<sub>2</sub>. Тезисы докладов VIII-ой Научно-технической конференции "Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов. Ужгород. Украина, 1994, 12-14 окт., с. 45.
- [2] Е.М. Kerimova, S.N. Mustafaeva, D.A. Guseinova, K.R. Allakhverdiev. Exciton in TiGaSe<sub>2</sub> and TiGaS<sub>2</sub>

Materials of 12-th International Conference ICTMC-12. Taiwan. 1999, p. 1-10.

- [3] С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, Н.З. Гасанов. ФТП, 1998, т.32, № 2, 145.
- [4] A. Z. Abasova, E. M. Kerimova, G. A. Muradova, A. M. Pashaev. Inst. Phys. Conf. Ser. №152: Section H: single crystal and thin film devices. 1998. 10P, published LTD. p. 983.

Е.М. Керимова, С.Н. Мустафаева, С.Д. Мамедбейли, А.І. Нәзәнов, С.М. Бидзинова

### TiGaSe<sub>2</sub> MONOKRİSTALININ RENTGENKEÇİRİCİLİYİ

Effektiv sertliyin qiymetleri 25-50 keV diapazonunda laylı TiGaSe<sub>2</sub> monokristalının rentgenkeçiriciliyi ve rentgenhessashiq emsalı tədqiq edilmişdir.

Şüalanma dozasından ( $E$ ) ve effektiv sertlikden asılı olaraq rentgenhessashiq emsalının qiyməti nəzəre çarpacaq dətəcəde dəyişir.

## РЕНТГЕНОПРОВОЛИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $TiGaSe_2$

$TiGaSe_2$  monokristalının rentgenamper xarakteristikaları üstlü xarakter daşıyır:  $\Delta J_r \sim E^\alpha$  burada  $\alpha$ -nın qiyməti orta hesabla 0,5-ə bərabərdir.

**E.M. Kerimova, S.N. Mustafayeva, S.D. Mamedbeili, A.I. Gasanov, S.M. Bidzina**

### **ROENTGENOCONDUCTIVITY OF $TiGaSe_2$ SINGLE CRYSTALS**

Roentgenoconductivity and roentgenosensitivity coefficient of layer  $TiGaSe_2$  single crystals have been investigated at various values of radiation hardness from 25 up to 50 keV. It was shown that roentgenosensitivity coefficient significantly depends on dose ( $E$ ) of x-ray and effective hardness of radiation. Dependence of roentgeno-current ( $\Delta J_r$ ) on dose of x-ray is as follows:  $\Delta J_r \sim E^\alpha$ , where average value of  $\alpha$  is 0.5.

*Дата поступления: 24.04.01*

*Редактор: Ю.Г. Асадов*

## PHOTOLUMINESCENCE OF $Mn^{2+}$ IONS IN $CaGa_2S_4$

R.B. JABBAROV

*Institute of Physics of Academy of Sciences of Azerbaijan  
370143, Baku, G. Javid ave., 33*

The photoluminescence (PL) for  $CaGa_2S_4$ : Mn and its kinetics were investigated in the temperature range 77-300K. The samples were excited by the mercury line of 365, 313 and 254 nm.

It is found, that the PL is caused by intracentred transitions of the  $Mn^{2+}$  ions namely of  $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$  and  $^4A_1(^4E) (^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$ .

The lifetimes of the excited states corresponding to maxima at 545 and 650 nm, are  $1,3 \cdot 10^{-6} \div 9 \cdot 10^{-7}$ s and  $2,6 \cdot 10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-6}$ s relatively in the temperature range 77-300K.

### 1. Introduction

Investigation of the luminescence of ions of elements with unfilled  $3d$  and  $4f$  shells in new matrices at the present time has scientific and practical interest. The partial filling internal  $3d$  and  $4f$  shells creates a possibility for optical transitions between of energy, levels, having of the same electronic configuration. Thus in most cases there is no essential change of interaction of the activator with surrounding ions (atoms), in bond formation with which the electrons of internal shell do not participate. A consequent of that is the ruled nature of radiation spectra. We investigated in detail the photoluminescence properties of the compounds  $CaGa_2S_4$  activated by rare-earth elements and we found that these compounds are effective photoluminescence materials with high quantum exit [1-3]. In the present paper we investigate the photoluminescence properties of the compound  $CaGa_2S_4$  activated by  $Mn^{2+}$  ions.

### 2. Experimental results and discussion

The compound  $CaGa_2S_4$  was synthesized in the evacuated quartz ampoule and in the medium on the activated coal. Activation of this compound by manganese ions was carried out in synthesize process.

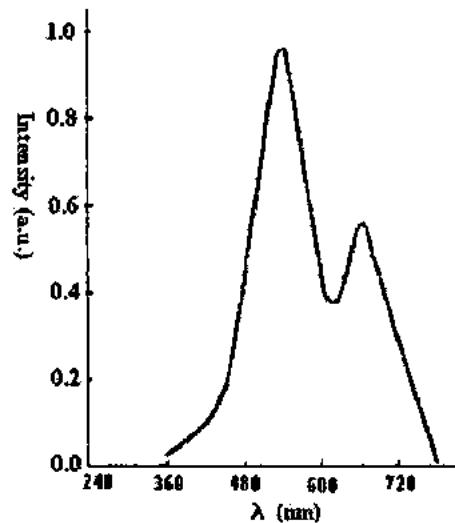


Fig. 1. PL spectra of  $CaGa_2S_4$  activated by Mn at 77K

In the wide temperature range (77-300K) crystals  $CaGa_2S_4$ : Mn, transform ultraviolet radiation to visible one at their excitation by the radiation of mercury lines of 365, 313, 254 nm. The results of PL investigations at 77K for  $CaGa_2S_4$ : Mn (excited by the radiation of mercury line -365nm) are shown

in fig.1. It is seen that bands with maxima at 545 and 650 nm are observed in the PL spectrum of  $CaGa_2S_4$ : Mn. The ratio of these maxima values increases from 1,85 at 1% up to 3,3 at 5% Mn with increasing of the Mn concentration. The half-width of indicated maxima is equal to 0,33 and 0,25 eV for the samples containing 1% Mn. The increase of an ion concentration of Mn ions results in extinguishing and widening of maxima. It is established that the PL is caused by the intracentred transitions of  $Mn^{2+}$  ions  $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$  and  $^4A_1(^4E) (^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$ .

Investigation of PL kinetics of  $CaGa_2S_4$ : Mn was the most interesting in wide temperature range. Measurements were made using of pulsed -nitrogen -laser LGI-21 (wave length 337 nm, length of impulses  $3 \cdot 10^{-6}$ ) for determination of lifetime of the  $Mn^{2+}$  ions excited state as well as the PL kinetics in these compounds.

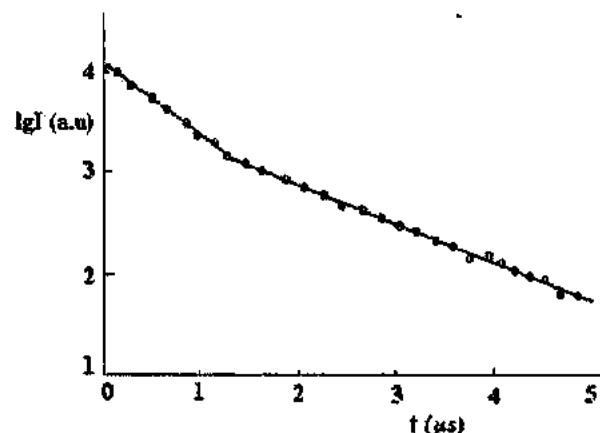


Fig. 2. Time dependence of intensity in the PL spectra of  $CaGa_2S_4$ : Mn at 77K

The time dependence of the intensity for the maximum 545 nm in the spectra PL  $CaGa_2S_4$ : Mn, at 77K is presented in fig.2. The lifetimes of excited states corresponding to the maxima 545 and 650 nm in temperature range 77-300K are equal to  $1,3 \cdot 10^{-6} \div 9 \cdot 10^{-7}$ s and  $2,6 \cdot 10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-6}$ s respectively. The linear dependence between  $lg I$  and  $t$  shows on the time decreasing of the maximum intensity in the PL spectra according to the exponential law:

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t}, \quad (1)$$

where  $I_t$  is the luminescence intensity at moment  $t$  and  $I_0$  is the one at  $t=0$ ;

$$a = S \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad , \quad (2)$$

where  $S$  is the frequency factor.

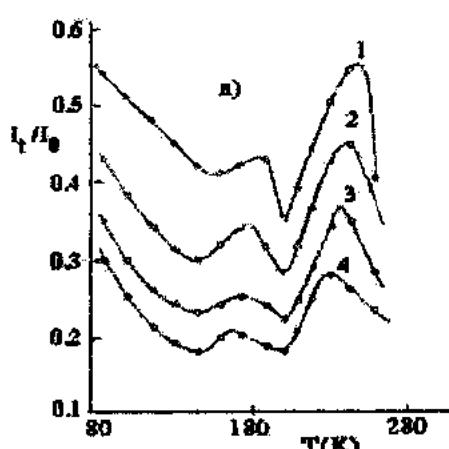


Fig. 3. a) Temperature dependence ratio  $I_t/I_0$  for the maximum 545 nm in the PL spectra CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Mn, at different times,  $t$ ,  $\mu$ s: 1-0,50, 2-0,75, 3-1,00, 4-1,25.

Such dependence corresponds to the monomolecular mechanism of the luminescence. We analyzed the kinetics of the kinetics of the PL at different temperatures on the basis of the method, described in [4]. Agrees [4], for a case of the monomolecular mechanism of photoluminescence at different temperatures the ratio  $I_t/I_0$  is obtained. There are maxima at  $T=T_{max}$  on dependence  $I_t/I_0$  from  $T$ . If to construct relation  $I_t/I_0$  from  $T$  at different times, the value of a maximum will be increased with decreasing of time, also its position shifts in the party of heats.

According to (1), maxima on the  $I_t/I_0=f(t)$  dependence appear when  $a t_m=1$ . In this case,  $t_m$  may be considered as the time that is equal to lifetime of the excited states of the activator ions, i.e.  $t_m=\tau$ . Substituting value  $\alpha$  in (2), we have:

$$\frac{1}{\tau} = S \exp\left(\frac{E_t}{kT_{max}}\right) \quad (3)$$

or

$$\tau = \frac{1}{S} \exp\left(\frac{E_t}{kT_{max}}\right) \quad (4)$$

From (3) follows, that with increase  $\tau$  the value  $T_{max}$  decreases. On the basis experimental data, submitted on fig.3 (a), at different temperatures  $\tau$  are determined. The experimental results in the coordinates  $\lg \tau \sim 10^3/T_{max}$  lie down on the straight line very well. From the dependences (1)-(3) we determined the activation energies of traps which are equal to 0,12 and 0,07 (see fig.3 (b)). The same values we found earlier from the temperature dependence of the electrical conductivity and on the basis of measurements of thermo-activated currents in crystals CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mn.

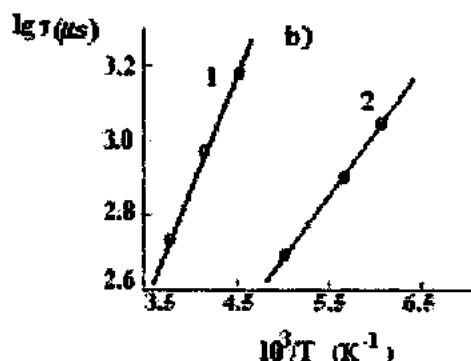


Fig. 3. b) The dependence of  $\lg \tau$  from  $10^3/T_{max}$  for high (1) and low (2) temperature maxima.

Substituting the experimental data for  $\tau$  and  $E_t$  into Eq.(3), we find the value of the frequency factor  $S = 10^{10} \div 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

- 
- [1] A.N.Georgobiani, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev, B.M.Izzatov, R.B.Jabbarov. Cryst. Res. Technol., 1996, v.31, Specialissne 2, pp. 849-852.
  - [2] S.Iida, T.Matsumoto, N.Mamedov, G.An, Y.Maruyama, A.Bairamov, B.Tagiev, O.Tagiev, R.Dzhabbarov. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, v.36, pp. L857-859.
  - [3] A.N.Georgobiani, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev, B.M.Izzatov. Inorganic Materials 31, 1995, №1, pp.19-22.
  - [4] E.A.Nakazawa. Jpn. J. Appl. Phys., 1984, vol. 23, №10, pp. 1392-1394.

R.B. Cabbarov

### Mn<sup>2+</sup> İONLARININ CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> - DƏ FOTOLÜMİNESSENSİYASI

CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Mn kristalının fotoluminessensiyası (FL) və kinetikası 77+300K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Nümunə 365, 313 və 254 nm cıvə xətleri ilə heyecanlandırılmışdır. İonların heyecanlanmış hallarının yaşama müddətlərini tə'yin etmək üçün impuls azot lazerindən ( $\lambda=337,1$  və  $\tau=3,10^{-8}$  s) istifadə olunmuşdur.

CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Mn birləşməsinin FL spektrində 545 və 650 nm maksimumlar müşahidə edilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, FLMn<sup>2+</sup> ionlarının aşağıdakı mərkəzdaxili keçidləri ilə əlaqədardır  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  və  ${}^4A_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ . 77+300K temperatur intervalında 545 və 650 nm maksimumlara uyğun gelen heyecanlanmış halların yaşama müddətləri uyğun olaraq  $1,3 \cdot 10^{-6} \div 9 \cdot 10^{-7}$  s və  $2,6 \cdot 10^{-6} \div 1,4 \cdot 10^{-6}$  s -dir.

Р.Б. Джаббаров

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Mn<sup>2+</sup> В CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Фотолюминесценция (ФЛ) CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Mn и ее кинетика исследованы в интервале температур 77÷300 К. Образцы возбуждались линиями ртути 365, 313 и 254 нм. Для определения времени жизни возбужденных состояний ионов Mn<sup>2+</sup> и кинетики ФЛ в CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Mn измерения проводились с помощью импульсного азотного лазера ( $\lambda=337.1$  и  $t=3 \cdot 10^{-8}$  с). В спектре ФЛ CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Mn обнаружены полосы с максимумами при 545 и 650 нм.

Установлено, что ФЛ обусловлен внутрицентровыми переходами ионов Mn<sup>2+</sup>  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  и  ${}^4A_1({}^4E) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ . Время жизни возбужденных состояний, соответствующее максимумам 545 и 650 нм, в интервале температур 77÷300К составляет  $1,3 \cdot 10^{-6} \div 9 \cdot 10^{-7}$  с и  $2,6 \cdot 10^{-6} \div 1,4 \cdot 10^{-6}$  с.

Редактор: Э.Ю. Салаев

Дата поступления: 14.03.01

# ON THE ROLE OF INTERPHASE SPACE CHARGES AND THEIR RELATED EFFECTS IN POLYMER-PIEZOELECTRIC COMPOSITES

**S.N. MUSAYEVA, M.A. KURBANOV, I.A. FARAJZADE, R.I. NAJAFOV**

*Institute of Physics Azerbaijan Academy of Sciences*

*H.Javid, av. 33, Baku, 370143*

In the present paper it is shown that an immediate information received from the phase boundary of the composite (in particular about the potential barrier) allows to explain the change of macroscopic characteristics of composites depending on properties of separate phases and their heat treatment conditions. It is also shown that all changes of parameters characterizing the boundary essentially change the piezoelectric properties of composites as a whole.

Before it was shown that in formation of the piezoelectric effect in polymer-piezoelectric heterogeneous system interphase space charges and their related effects play an important role [1]. Contribution of interphase charges was investigated by study of dielectric characteristics ( $\epsilon$ ,  $\operatorname{tg}\delta$ ) and charge state of the composite before and after thermopolarization. However, for more detail revealing of the role of interphase charges in formation process of effective domain-orientation polarization of piezoparticles it is necessary to receive an information from the phase boundary, where charges accumulate. To receive an immediate information from the phase boundary by physical methods is very difficult due to small extent of interphase layer [2,3]. We regard that a certain information about the phase boundary state, related with formation of interphase space charges in polymer-piezoelectric composites can be received by determination of the potential barrier value on the boundary and by research of its change under the action of external factors, in particular, the electric field, temperature and also the preliminary heat treatment of separate phase particles.

In the present paper the value of potential barrier on the phase boundary and its influence on the piezoelectric properties of polymer-piezoelectric composite are investigated. For this purpose a charge state by the thermally stimulated depolarization (TSD) method and dependences of steady-state current on electric field strength at different temperatures for composites on the base of polyvinylidene fluoride (PVDF), polypropylene (PP) and piezoceramics of different structure are investigated. As the piezoelectric phase the sintered and nonsintered

piezoceramics of lead-zirconate-titanate (PZT) type, in particular PCR-3M, PCR-11, PCR-26 are used.

Before on the base of the large number of experiments it was established that the dependences of steady-state current ( $\ln j$ ) on  $E^{1/2}$  at different temperatures are expressed by straight line [4]. It is shown at the same place that the indicated dependence is described satisfactorily by Richardson-Schottky mechanism. In this connection the dependence of  $\ln \frac{j}{AT^2}$

on  $\frac{1}{T}$ , calculated by results of  $\ln j = f(E^{1/2})$  dependences, is

expressed by straight line, the inclination of which allows to determine the value of potential barrier on the phase boundary under different electrophysical conditions and also properties of the composite separate phases [4]. The change of the inclination of the dependence of  $\ln \frac{j}{AT^2}$  on  $\frac{1}{T}$  before and after polarization is seemed to us as an important result of the role of interphase space charges and their related effects. It is noted that the initial value of potential barrier on the phase boundary and the degree of its change as for nonpolarized and as for polarized samples depend on matrix properties, structure and properties of filler, volume fraction of polymer and filler and also thermopolarization conditions and heat treatment of phases (table 1).

Table 1.

Composites	Polymer Structure	Filler structure	$\varphi, eV$	
			Before polarization	After polarization
PVDF + 50% vol.PCR-3M	polar	rhombohedral	0,65	0,54
PVDF + 50% vol.PCR-7M	polar	tetragonal	0,76	0,69
PP + 50% vol.PCR-3M	nonpolar	rhombohedral	0,7	0,62
PVDF + 60% vol.PCR-3M	polar	rhombohedral	0,63	0,48

We regard that the change of interphase potential barrier depending on the above mentioned factors in the first turn depends on electron-ion and polarization processes on the phase boundary.

Confirmation of this is the change of the boundary charge value, of the potential barrier and the thermally stimulated depolarization current (fig.1).

In fig.1 the TSD currents for PP+50% vol. PCR-3M composite at the first heating up to the temperature at which the minimum of the TSD current (at 443 K) was observed (curve 1) and with discrete line is shown the extension of the TSD curve obtained at the same another sample polarized under the same conditions are shown. After the first heating the value of potential barrier  $\varphi$  is determined, piezoelectric

modulus  $d_{33}$  is measured and the total charge  $Q$  from the TSD curves and the charge  $Q_1$  at the first heating are calculated (table 2).

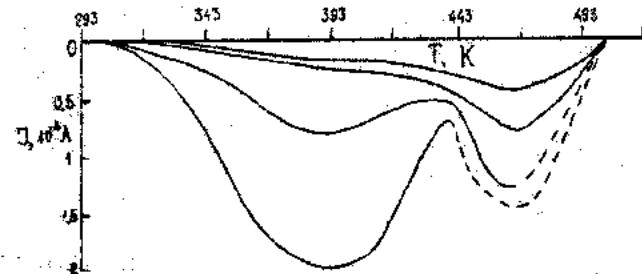


Fig.1.

Then the same polarized composite after the first heating and cooling up to room temperature, the second time is heated up to the temperature of arising of the second maximum of the TSD current (468 K), then cooled up to room temperature. From fig.1 it is seen that after that the first maximum of the TSD current decreases significantly and

the second maximum (the discrete line 2) also several decreases. From measurements  $\varphi=0.62$  eV,  $d_{33}=30$  pC/N,  $Q=1.15 \times 10^{-5}$  C,  $Q_1=6.2 \times 10^{-6}$  C are obtained. Then the new same polarized and heat treated (the heating up to 468 K and cooling) sample is heated to 10 K higher than the temperature of the second maximum (478 K) and cooled up to room temperature. As it is seen from fig.1 (curve 3) the first maximum of the TSD current is absent and the second maximum amplitude significantly decreases. For this sample  $\varphi=0.7$  eV,  $d_{33}=15$  pC/N,  $Q=5.55 \times 10^{-6}$  C are obtained. Further the polarized composite under the above mentioned conditions is heated to the temperature 20 K higher than the temperature of the second maximum of the TSD current. After that the values of piezoelectric modulus and charge were correspondingly,  $d_{33}=10$  pC/N,  $Q=3 \times 10^{-6}$  C and the value of the potential barrier completely restored. These results (Table 2) show that at the second heating a part of charged traps on the interphase boundary is released. Increase of the barrier at the every heat treatment and restoration of its value after the heating up to the temperature 488 K show that the cause of decrease of the potential barrier on the phase boundary is space charges on the polymer-piezoelectric boundary.

Table 2.

Regime of treatment	$d_{33}$ , pC/N	$\varphi$ , eV	$Q$ , C	$Q_1$ , C
Before polarization	-	0.7	-	-
After polarization	72	0.56	$2.2 \times 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
After I heating (up to 443 K)	60	0.59	$2.2 \times 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
After II heating (up to 468 K)	30	0.62	$1.15 \times 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-6}$
After III heating (up to 478K)	15	0.7	$5.55 \times 10^{-6}$	-
After IV heating (up to 488 K)	10	0.7	$3 \times 10^{-6}$	-

Further influence of heat treatment, that is a sintering of piezoelectric phase particles on the ability of the composite to accumulate charges on the phase boundary in thermopolarization process was investigated. We note that a sintering of particles does not influence on piezophase structure. However, a sintering essentially influences on mobility of domain walls and domain sizes. Activity of the piezofiller particle surface also changes

and it, as known, determines as thickness and as physical structure of interphase layer. Change of interphase layer extent and its structure undoubtedly determines the height and width of the potential barrier on the phase boundary. In table 3 values of the potential barrier ( $\varphi$ ) and piezoelectric modulus ( $d_{33}$ ) for composites on the base of PVDF and different piezoceramics are presented.

Table 3.

Composites	Piezofiller particle size	Before polarization	After polarization	
		$\varphi$ , eV	$\varphi$ , eV	$d_{33}$ , pC/N
PVDF+PCR-11	<50 $\mu m$ , nonsintered	1,03	0,84	12
PVDF+PCR-26	<50 $\mu m$ , nonsintered	1,01	0,84	9
PVDF+PCR-11	<50 $\mu m$ , sintered	0,83	0,76	24
PVDF+PCR-11	160-200 $\mu m$ , sintered	0,73	0,57	80

The results show that under the same of polarization conditions, volume fraction and particle size of piezofiller the piezoelectric modulus of the composite with nonsintered ceramics is smaller than for composites with sintered ceramics. The value of interphase potential barrier, on the contrary, that

is  $\varphi$  in the case of nonsintered ceramics is higher for composites with sintered ceramics. One may regard that this is related with the change of surface state, volume conduction, domain structure and domain size of piezoceramics after its sintering [5]. Really, after sintering the electrical

conductivity of piezoceramics decreases and domain size several rises [6].

Summing up the can do a conclusion that the electron

and electrical properties of the phase boundary and therefore macroscopic properties (for example,  $d_{33}$ ,  $\epsilon$ ) are determined by interphase space charges.

- 
- [1] A.I. Mamedov, M.G. Shakhtakhtinsky, M.A. Kurbanov, S.N. Musaeva. Fizika, 1995, v.1, № 3, p.18-23.
  - [2] Hyeung-Gye Lee, Ho-Gi Kim. Journal of Applied Physics, 1990, v.67, № 4, p.2024-2028.
  - [3] Yu.S. Lipatov. Interphase phenomena in polymers. Kiev, 1980, p. 259.
  - [4] M.A. Kurbanov, M.G. Shakhtakhtinsky, A.I. Mamedov, S.N. Musaeva, Kh.S. Aliev, I.A. Farajzade, A.O. Orujov. Fizika, 1997, v.3, № 3, p.23-26.
  - [5] A.Ya. Dantsiger. "Ferroelectric solid solutions of multicomponent system of complex oxides and high effective piezoceramic materials on their base". Thesis for a doctor's degree of physico-mathematical sciences. Rostov-na-Donu, 1985, p. 480.
  - [6] K.Okadzaki Technology of ceramic dielectrics. Moscow, 1976, p. 336.

S.N. Musayeva, M.Ә. Qurbanov, İ.A. Fərəcəzadə, R.İ. Nəcəfov

## POLİMER-PYEZOELEKTRİK KOMPOZİTDƏ FAZALAR ARASI FƏZA YÜKLƏRİNİN VƏ ONLARLA ƏLAQƏLİ EFFEKTLƏRİN ROLU HAQQINDA

Bu işdə göstərilmişdir ki kompozitdə fazalar arası sərhəddən (xüsusen potensial çəpər haqqında) alınmış məlumat kompozitlərin makroskopik xarakteristikalarının ayrı-ayrı fazaların xasselerindən və onların termoemaletmə şəraitindən asılı olaraq dəyişməsini izah etməyə imkan verir. Həmçinin göstərilmişdir ki, fazalararası sərhədi xarakterize edən parametrlərin istenilən dəyişməsi kompozitlərin pyezoelektrik xasselerini xeyli dəyişdirir.

С.Н. Мусаева, М.А. Курбанов, И.А. Фараджзаде, Р.И. Наджафов

## О РОЛИ МЕЖФАЗНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЗАРЯДОВ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ ЭФФЕКТОВ В КОМПОЗИТЕ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК.

В данной работе показано, что непосредственная информация, полученная из границы раздела фаз композита (в частности, о потенциальном барьере) позволяет удовлетворительно объяснить изменения макроскопических характеристик композитов в зависимости от свойств отдельных фаз и условий их термообработки. Показано, что всякие изменения параметров, характеризующих границы раздела фаз существенно изменяют пьезоэлектрические свойства композитов в целом.