

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

1

Fizika

Cild

II

1996

Bakı * Elm

THE INFLUENCE OF SPIN-LATTICE COUPLING ON AN EXCITATION IN TRIANGULAR LATTICE HEISENBERG ANTIFERROMAGNET (TLHA) SPIN WAVE EXCITATIONS

M.N. ABDULLAEV, N.G. ABDULLAEV, K.M. SULTANOV

Institute of Physics Academy of Sciences of Azerbaijan,

370143, Baku, H. Javid prosp., 33

(Received 01.03.96)

Using the Green function method the elementary excitations in noncollinear antiferromagnets of the triangular lattice have been investigated. The paper consists of two sections. In the first section the ground state is derived for the case when the angle between projections of magnetic moments of sublattices on a plane is equal to 120° . Then the elementary excitation spectrum in this system is calculated.

Recently, many theoretical and experimental studies of triangular lattice Heisenberg antiferromagnets have been carried out. As it is known below the Neel point the neighbouring spins in the triangular lattice are arranged in the same crystal plane at 120° between each other. From Fig. 1, it is evident that such arrangement of the spins in the ground state corresponds to three sublattices forming 120° angle, that leads to a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ periodicity. An excitation of the spin wave in TLHA with an easy plane and an axis was previously discussed by Nishimori and Miyake [1,2] and Suzuki and Natsume [3,4].

The paper consists of two sections. The first section is devoted to the calculation of spin wave spectrum. An analytical expression for spin-wave spectrum with $k_x \neq 0$ has been found. So far, the spin waves for such type of systems has been studied numerically [3]. In this case the spin keeps to be in the (zx) -plane due to the single-ion type anisotropy with easy axis (z -axis). The behaviour of this mode under the influence of spin-lattice coupling is considered in the second section.

Spin Wave

We start with the Hamiltonian

$$H = \sum_{j=1,2} \sum_{\substack{j_1, j_2 \\ j=j_1+j_2}} J(R_{j_1, j_2}) \vec{S}_{j_1} \cdot \vec{S}_{j_2} - D \sum_{j_1} \left(S_{j_1}^z \right)^2 \quad (1)$$

where $S_{j_1}, S_{j_2}, S_{j_1}$ are the spin operators for the sublattices 1, 2 and 3, respectively. Here the primed coordinate system (x', y', z') is defined by the crystal axes. The easy axis single-ion anisotropy field is the z' -directed.

The equilibrium orientation of the spins is shown in figure 1.

We now define three unprimed coordinate systems (x_1, y_1, z_1) , (x_2, y_2, z_2) and (x_3, y_3, z_3) by taking the x_1, z_1 and z_3 directions to be the equilibrium directions of the spins on the sublattices 1, 2 and 3, respectively. The transformation from the primed coordinate system to the unprimed systems is accomplished by clockwise rotations around the y' -axis in the $(x'x')$ plane of $0^\circ, \theta$ and ϕ , respectively.

Using the relationships between the new and the old coordinate systems, we define the spin components for the three sublattices in terms of the magnon creation and

annihilation operators $a_k^+, a_k; b_k^+, b_k$ and c_k^+, c_k , which obey the usual boson commutation relations [5].

Thus

$$\begin{aligned} S_{j_1}^x &= \sqrt{\frac{SN}{6}} \sum_k e^{i\vec{k}\vec{R}_{j_1}} (a_k + a_k^+); \\ S_{j_1}^y &= -i\sqrt{\frac{SN}{6}} \sum_k e^{i\vec{k}\vec{R}_{j_1}} (a_k - a_k^+); \\ S_{j_2}^x &= \sqrt{\frac{SN}{6}} \sum_k e^{i\vec{k}\vec{R}_{j_2}} (b_k + b_k^+); \\ S_{j_2}^y &= -i\sqrt{\frac{SN}{6}} \sum_k e^{i\vec{k}\vec{R}_{j_2}} (b_k - b_k^+); \\ S_{j_3}^x &= \sqrt{\frac{SN}{6}} \sum_k e^{i\vec{k}\vec{R}_{j_3}} (c_k + c_k^+); \\ S_{j_3}^y &= -i\sqrt{\frac{SN}{6}} e^{i\vec{k}\vec{R}_{j_3}} (c_k - c_k^+); \\ S_{j_1}^z &= S - \frac{N}{3} \sum_{k,k'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_{j_1}} a_k^+ a_{k'}^-; \\ S_{j_2}^z &= S - \frac{N}{3} \sum_{k,k'} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_{j_2}} b_k^+ b_{k'}^-; \\ S_{j_3}^z &= S - \frac{N}{3} \sum_{k,k'} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_{j_3}} c_k^+ c_{k'}^-, \end{aligned} \quad (2)$$

where N is the total number of magnetic atoms, R_j is the position of the spin j and S is the magnitude of the spin vector.

Note that the number of magnetic atoms belonging to a single sublattice is $\frac{N}{3}$. Substituting the expressions (2) into (1) we represent the Hamiltonian in the form [6]

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots \quad (3)$$

where H_0 denotes the non-interacting term, while H_1 and H_2 denote the linear and quadratic terms for magnon operators, respectively.

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \frac{N}{3} S^2 \{ 2Jz[\cos\theta + \cos\varphi + \cos(\varphi - \theta)] + D(1 + \cos^2\theta + \cos^2\varphi) \} \\
 H_1 &= \sqrt{\frac{NS}{6}} 2Jz \{ (\sin\theta + \sin\varphi)(a_0 + a'_0) - [\sin\theta - \sin(\varphi - \theta)](b_0 + b'_0) - \\
 &\quad - [\sin(\varphi - \theta) + \sin\varphi](c_0 + c'_0) \} + D[\sin 2\theta(b_0 + b'_0) + \sin 2\varphi(c_0 + c'_0)] \\
 H_2 &= \sum_k \{ \varepsilon_{11} a_k^* a_k + \varepsilon_{22} b_k^* b_k + \varepsilon_{33} c_k^* c_k + M_{12}^-(\lambda_k a_k b_k + \lambda_k a'_k b'_k) + M_{23}^-(\lambda_k b_k c_k + \\
 &\quad + \lambda_k b'_k c'_k) + M_{13}^-(\lambda_k c_k a'_k + \lambda_k c'_k a_k) + M_{12}^+(\lambda_k a_k b'_k + \lambda_k a'_k b_k) + M_{23}^+(\lambda_k b_k c'_k + \\
 &\quad + \lambda_k b'_k c_k) + M_{13}^+(\lambda_k c_k a'_k + \lambda_k c'_k a_k) + D_{12}(b_k b'_k + b'_k b_k) + D_{13}(c_k c'_k + c'_k c_k) \}
 \end{aligned} \tag{4}$$

where

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{11} &= 2S[-Jz(\cos\theta + \cos\varphi) + D]; \\
 M_{12}^\pm &= JS \cdot z(\cos\theta \pm 1) \\
 \varepsilon_{22} &= 2S[-Jz[\cos\theta + \cos(\varphi - \theta)] + \\
 &\quad + D(3\cos^2\theta - 1)]; M_{13}^\pm = JS \cdot z[\cos(\varphi - \theta) \pm 1] \\
 \varepsilon_{33} &= 2S[-Jz[\cos\varphi + \cos(\varphi - \theta)] + \\
 &\quad + D(3\cos^2\varphi - 1)]; M_{23}^\pm = JS \cdot z[\cos(\varphi - \theta) \pm 1] \\
 2D_{12} &= -DS \cdot \sin^2\theta; 2D_{13} = -DS \cdot \sin^2\varphi; \\
 \lambda_{2k} &= z^{-1} \sum_\Delta e^{\frac{\pm i k \Delta}{z}}
 \end{aligned} \tag{5}$$

where $\tilde{\Delta} = R_i - R_j$ (shown in fig.1).

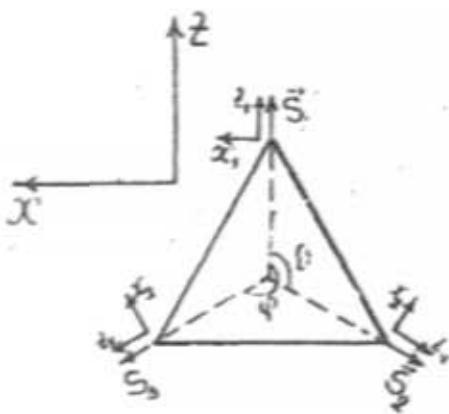


Fig. 1. The equilibrium spin configuration for the 120° structure. Upon the inclusion of a z-directed anisotropy field D .

The ground state of the investigation magnetic system obtainable by the standard method of differentiation H_0 in the polar coordinate

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial H_0}{\partial \theta} &= 2Jz[\sin\theta - \sin(\varphi - \theta)] - D \cdot \sin 2\theta = 0 \\
 \frac{\partial H_0}{\partial \varphi} &= 2Jz[\sin(\varphi - \theta) + \sin\varphi] - D \cdot \sin 2\varphi = 0
 \end{aligned} \tag{6}$$

where z is the number of the nearest neighbours.

Hence the exact solutions of these equations can be obtained, but it is practically very complicated due to the cumbersome calculations. To avoid the difficulty we have to perform an approximation with respect to θ and φ .

The result is

$$\begin{aligned}
 1. \sin\theta &= 0; \cos\theta = -\frac{J \cdot z}{2(J \cdot z - D)} \text{ at } \varphi = -\theta \\
 2. \sin\theta &= 0; \cos\theta = -\frac{J \cdot z}{2(J \cdot z + D)} \text{ at } \varphi = 2\theta
 \end{aligned} \tag{7}$$

In the second solution in (7) we neglect terms which contain $\cos^2\theta$ and its higher degrees. It is easy to see that in each case we have two solutions. They correspond to the ground states where in the first case the spins are collinear, while in the second case the spins are to keep 120°-structure. Further we shall consider the second case.

Now we define the law of the spin wave dispersion in the spin system with the 120°-structure. This is conveniently calculated in terms of thermodynamical two-time Green functions, which, in turn, may be obtained from their equations of motion. The required theory of the Green functions is given in monograph by S.V. Tyablikov [7].

We introduce the following Green functions are defined by

$$\begin{aligned}
 G_{j_1 j_2}^I(t-t') &= \langle \langle S_{j_1}^x(t)/S_{j_2}^y(t') \rangle \rangle; \\
 G_{j_1 j_2}^{II}(t-t') &= \langle \langle S_{j_1}^y(t)/S_{j_2}^y(t') \rangle \rangle; \\
 G_{j_1 j_2}^{III}(t-t') &= \langle \langle S_{j_1}^x(t)/S_{j_2}^x(t') \rangle \rangle; \\
 G_{j_1 j_2}^{IV}(t-t') &= \langle \langle S_{j_1}^y(t)/S_{j_2}^y(t') \rangle \rangle; \\
 G_{j_1 j_2}^V(t-t') &= \langle \langle S_{j_1}^x(t)/S_{j_2}^x(t') \rangle \rangle; \\
 G_{j_1 j_2}^{VI}(t-t') &= \langle \langle S_{j_1}^y(t)/S_{j_2}^x(t') \rangle \rangle;
 \end{aligned} \tag{8}$$

For convenience, we introduce $S_{j_k}^a$ ($a=x, y; i=1, 2, 3$) as a linear combination of the magnon operators $a_k \pm a'_k; b_k \pm b'_k$ and $c_k \pm c'_k$. Therefore, their equation

of motion, based on the Hamiltonian H_2 , in momentum space is following

$$\begin{aligned} -EG_k^I &= S + \varepsilon_{11} G_k^{II} + (M_{12}^+ - M_{12}^-) \lambda_k G_k^{IV} + (M_{13}^+ - M_{13}^-) \lambda_k G_k^{VI} \\ -EG_k^{II} &= \varepsilon_{11} G_k^I + (M_{12}^+ + M_{12}^-) \lambda_k G_k^{III} + (M_{13}^+ + M_{13}^-) \lambda_k G_k^V \\ -EG_k^{III} &= (\varepsilon_{22} - 2D_{12}) G_k^{IV} + (M_{12}^+ - M_{12}^-) \lambda_k G_k^{VI} + \\ &\quad + (M_{23}^+ - M_{23}^-) \lambda_k G_k^V \\ -EG_k^{IV} &= (\varepsilon_{22} + 2D_{12}) G_k^{II} + (M_{12}^+ + M_{12}^-) \lambda_k G_k^I + \\ &\quad + (M_{23}^+ + M_{23}^-) \lambda_k G_k^V \\ -EG_k^V &= (\varepsilon_{33} - 2D_{13}) G_k^{VI} + (M_{23}^+ - M_{23}^-) \lambda_k G_k^{IV} + \\ &\quad + (M_{13}^+ - M_{13}^-) \lambda_k G_k^{II} \\ -EG_k^{VI} &= (\varepsilon_{33} + 2D_{13}) G_k^V + (M_{23}^+ + M_{23}^-) \lambda_k G_k^{III} + \\ &\quad + (M_{13}^+ + M_{13}^-) \lambda_k G_k^I \end{aligned} \quad (9)$$

$$M_{12}^\pm = zJS(\cos\theta \pm 1);$$

$$M_{13}^\pm = zJS(\cos\varphi \pm 1);$$

$$M_{23}^\pm = zJS[\cos(\varphi - \theta) \pm 1];$$

Note, that these sets of equations can not be solved exactly for any value of k . Therefore, we shall perform an approximation with respect to k . After this approximation λ_k takes the form

$$\lambda_{k_x} = \lambda_{k_x} \frac{1}{3} \left(1 + 2 \cos \frac{1}{2} ak_x \right) \quad \text{at} \quad k=k_x$$

Note also, the sum is carried out A_1, A_2 or A_3 in figure 1 at obtained λ_{k_x} .

Using this, the solutions of the equ.(9) can be rewritten as follows

$$\{-E^2 + \omega_{15}^2(k_x)\}\{E^4 - \gamma_1^2(k_x)E^2 + \gamma_2^2(k_x)\} = 0 \quad (10)$$

where

$$\begin{aligned} \omega_{15}^2(k_x) &= [2JS \cdot z(1 - \lambda_{k_x}) + DS/2] \times \\ &\quad \times [2JS \cdot z(1 + \lambda_{k_x}/2) - DS] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_1^2(k_x) &= 2 \left[(JSz)^2 (1 - \lambda_{k_x})(4 + 5\lambda_{k_x}) + \frac{DS}{4} \times \right. \\ &\quad \times \left. JS \cdot z(17 - 2\lambda_{k_x}) + 2DS \right] \\ \gamma_2^2(k_x) &= 2 \left[(JSz)^2 (1 - \lambda_{k_x})(2 + \lambda_{k_x}) + \frac{DS}{4} \times \right. \\ &\quad \times \left. JS \cdot z(7 - 4\lambda_{k_x}) - DS \right] \times \\ &\quad \times [(2JSz)^2 (1 - \lambda_{k_x})(1 + 2\lambda_{k_x}) + DS \times \\ &\quad \times JS \cdot z(5 + 4\lambda_{k_x}) + DS] \end{aligned} \quad (11)$$

The results of the solutions (7) at the terms of expression (11) have been also used. At $k_x=0$ the roots of the equation (10) lead to the following expression

$$E_1^2 = \omega_{15}^2(k_x=0) = \frac{DS}{2}(3JS \cdot z - DS) \quad (12)$$

$$E_{2,3}^2 \approx \frac{DS}{4}(15JS \cdot z + 2DS) \pm \frac{DS}{4}(3JS \cdot z + 18DS)$$

We note that the obtained second and third terms, terms type $-39(DS)^3(3JS \cdot z + 18DS)^{-1}$ and its higher degrees are neglected.

The spin wave excitation energy for this triangular structure has been calculated in the paper [3] at $k=0$. However, it is not very accurate calculations (one of the solutions as to E^2 is zero, but in our calculation all three solutions differ from zero).

We note that the solutions of the equ. (9) may be obtained in another way. If to apply the group theory to our spin system, we may construct a unitary matrix. With the help of this matrix it may be factorized the determinant constructing from coefficient of the Green functions in (9). As a result, we obtain the factorized determinant as in (10). We also note that construction of the unitary matrix in (9) based on irreducible representations of the D_3 group [8,9].

- [1] T. Oguchi. Proc. Int. Meet. Transition to "New Type of Ordered Phase" IM NEW TOP. Kyoto, 1982, J. Phys. Soc. Jpn. 52, 1983, Suppl. p. 183.
- [2] H. Nishimori and S.J. Miyake. Prog. Theor. Phys., 73, 1985, p. 18.
- [3] T. Suzuki and Y. Natsume. J. Phys. Soc. Jpn. 56, 1987, p. 1577.
- [4] M.N. Abdullaev. Some questions of theoretical physics, p. 97, 1992, Baku, Elm., (in Russian).
- [5] T. Holstein and H. Primakoff. Phys. Rev. 58,

- [6] 1940, p. 1098.
- [7] M.N. Abdullaev, Yu.M. Seidov. Preprint. - 284, Baku-1988.
- [8] S.V. Tyablikov. Quantentheoretische Methoden des Magnetismus, Teubner, Stuttgart, 1969, h. 334.
- [9] V. Heine. Group Theory in Quantum Mechanics. Moscow. 1963. p. 522.
- [10] W. Opechowski and Rosalia Guccione. Magnetism v11A, p. 114, Academic Press, New-York and London, 1963.

M.N. Abdullaev, N.Q. Abdullaev, K.M. Sultanov

QEYRİ-KOLLİNEAR ÜÇ ALTQƏFƏSLİ HEYZENBERQ ANTİFERROMAQNİTLƏRİNDE ELEMENTAR OYANMALARA SPİN-FONON QARŞILIQLI TƏ'SİRİ

Baxılan maqnit sistemlərinin əsas hələ tədqiq edilmişdir. Mə'hum olmuşdur ki, belə sistemlər özüne məxsus maqnit nizam-hunmasına malik olurlar. Belə ki, yarımqəfəslərin maqnit momentlərinin hər hansı kristallik məstəvi üzərində alınmış proyeksiya-

ian arzusundaki buseqilar 120° olur. Belə sistemlərdə oyanan spin dalğalarının dispersiya qanunu Qrin funksiya fislə ilə təqdim edir.

М.Н. Абдуллаев, Н.Г. Абдуллаев, К.М. Султанов

ВЛИЯНИЕ СПИН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В НЕКОЛЛИНЕАРНЫХ ТРЕХПОДРЕШЕТОЧНЫХ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Методом функции Грина исследованы элементарные возбуждения в неколлинеарных трехподрешеточных антиферромагнетиках. Работа состоит из двух частей. В первой части определено основное состояние, для которого угол между проекциями магнитных моментов подрешеток на одной из кристаллических плоскостей составляет 120°. Во второй части вычислен спектр элементарного возбуждения в таких системах.

Editor: Yu. M. Seidov

ON NEW ADDITION THEOREM FOR THE BESSSEL FUNCTIONS

G.A. KERIMOV AND Y.I.A. VERDIEV

Institute of Physics Academy of Sciences of Azerbaijan

370143, Baku, H. Javid prosp., 33

(Received 01.03.96)

Addition theorem for the Bessel functions used for evaluation of higher-order Feynman diagrams, is obtained by group theoretical methods.

Connection between group representations and special functions are well known since the work of Vilenkin [1], Miller [2], and these two fields are progressing together as it can be nicely seen in this Talman [3] book based on Wigner lectures. The theory of group representations gives new addition theorems for special functions.

Some years ago we outlined [4-6] the general procedure of evaluating Feynman integrals, in which the spins of the particles are used as regulating parameters. In this context, we established a new addition theorem for the Bessel functions, which can be used to evaluate the higher-order diagrams such as triangle graph and multiple-loop diagrams. The present paper is devoted to the derivation of the addition theorem by group theoretic methods. For this purpose we will have to deal with the universal covering group \bar{E}_4 of the 4-dimensional Euclidean group E_4 which is semi-direct product of the 4-dimensional translation group T_4 and $SU_2 \times SU_2$.

An element of E may be written as $(x, (u_1, u_2))$, where u_1, u_2, SU_2 , and x is a two-by-two matrix constructed from the translation 4-vectors x as

$$x = x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2 + x_3 \sigma_3 + i x_4 \sigma_4 \quad (1)$$

Here σ_4 is the unit matrix and $\sigma_k, k=1, 2, 3$, are the familiar Pauli matrices. The unit element is $(0, (1, 1))$. The group multiplication is defined by

$$(x, (u_1, u_2)) (x_1, (u_1', u_2')) = \\ = (x + u_1', x', u_2', (u_1 u_1' \cdot u_2 u_2')) \quad (2)$$

(u' being the transposed of u).

The unitary irreducible representations of \bar{E}_4 characterized by the real number $\rho > 0$ may be realized in the Hilbert space $L^2(SU_2)$ of Lebesgue square integrable functions over SU_2 with the inner product

$$(f, g) = \int f(u) g(u) du \quad f, g \in L^2(SU_2) \quad (3)$$

where du is the normalized invariant measure on SU_2 . The unitary operator $U^\rho(x, (u_1, u_2))$ representing the group element $(x, (u_1, u_2))$ acts on

$f(u)$ in the following way

$$U^\rho(x, (u_1, u_2)) f(u) = \\ = \exp\left(\frac{1}{2} i \rho \text{ptr}(xu^{-1})\right) f(u_1 u u_2) \quad (4)$$

where ptr denotes the trace of the matrix indicated.

An orthonormal basis for $L^2(SU_2)$ is known as [1]

$$h_{mn}^j(u) = \sqrt{2j+1} D_{mn}^j(u), \\ j=0, \frac{1}{2}, 1, \dots, m, n=-j, -j+1, \dots, j, \quad (5)$$

where $D^j(u)$ are the irreducible representation matrices of SU_2 .

In the following we consider the matrix element of the representation (4) with respect to the orthonormal basis given in (5). These matrix elements may be calculated from the formula

$$\langle j_1 m_1 n_1 | U^\rho(x, (u_1, u_2)) | j_2 m_2 n_2 \rangle = \\ = (h_{m_1 n_1}^{j_1}, U^\rho(x, (u_1, u_2)) h_{m_2 n_2}^{j_2}) = \\ = \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)} \int_{SU_2} \exp\left(\frac{1}{2} i \rho \text{ptr}(xu^{-1})\right) * \\ * D_{m_1 n_1}^{j_1}(u) D_{m_2 n_2}^{j_2}(u_1 u u_2) du \quad (6)$$

It is sufficient to calculate only matrix elements of the translation subgroup. In order to simplify the calculations one may use formula

$$\exp\left(\frac{1}{2} i \rho \text{ptr}(xu^{-1})\right) = \\ = 2(\rho|x|)^{-1} \sum_{j=0}^{\infty} i^{2j} (2j+1) J_{2j+1}(\rho|x|) \text{ptr} D^j(\hat{x}u^{-1}) \quad (7)$$

which follow from 7.10 (5) of [7]. Here \hat{x} is two-by-two matrix constructed from the unit vector \hat{x} corresponding to x and J_{2j+1} is the Bessel functions of the first kind [7]. Making use of (7) and integrating with respect to u we obtain

$$\begin{aligned} & \langle j_1 m_1 n_1 | U^\rho(x, (1, 1)) | jmn \rangle = \\ & = 2 \left(\frac{2j+1}{2j_1+1} \right)^{\frac{1}{2}} (\rho|x|)^{-1} \sum_{j_2=j_1-j}^{j_1+j} \sum_{m_2, n_2=-j_2}^{j_2} i^{2j} (2j_2+1) \times \\ & \times \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \langle j_1 n_1 j_2 n_2 | jn \rangle D_{m_1 m_2}^{j_2}(\hat{x}) J_{2j_2+1}(\rho|x|) \end{aligned} \quad (8)$$

where $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle$ are Clebsch-Gordan coefficients of SU_2 .

In particular,

$$\begin{aligned} & \langle 000 | U^\rho(x, (1, 1)) | jmn \rangle = \\ & = 2\sqrt{2j+1} i^{2j} (\rho|x|)^{-1} D_{mn}^j(\hat{x}) J_{2j+1}(\rho|x|) \end{aligned} \quad (9)$$

By the group property

$$U^\rho(x - x', (1, 1)) = U^\rho(x, (1, 1)) U^\rho(-x', (1, 1))$$

we obtain a new addition theorem for the Bessel function of the first kind

$$\frac{1}{|x - x'|} D_{mn}^j(x - x') \underset{\sim}{\wedge} J_{2j+1}(\rho|x - x'|) =$$

$$\begin{aligned} & = 2(2j+1)^{-1} \frac{1}{\rho|x||x'|} \sum_{j_1, j_2, m_1, n_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2, n_2=-j_2}^{j_2} (-)^{j_1-j_2-j} \times \\ & \times (2j_1+1)(2j_2+1) \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \langle j_1 n_1 j_2 n_2 | jn \rangle \times \\ & \times D_{m_1 m_2}^{j_2}(\hat{x}) D_{m_2 n_2}^{j_2}(\hat{x}') J_{2j_1+1}(\rho|x|) J_{2j_2+1}(\rho|x'|) \end{aligned} \quad (10)$$

Using the formulas 8.5(12) and 8.11(15) of [8] we can also get an addition theorem for the modified Bessel function of the third kind K_{2j+1} [7] from (10).

$$\begin{aligned} & \frac{1}{|x - x'|} D_{mn}^j(x - x') \underset{\sim}{\wedge} K_{2j+1}(\rho|x - x'|) = \\ & = 2(2j+1)^{-1} \frac{1}{\rho|x||x'|} \sum_{j_1, j_2, m_1, n_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2, n_2=-j_2}^{j_2} (2j_1+1) \times \\ & \times (2j_2+1) \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \langle j_1 n_1 j_2 n_2 | jn \rangle \times \\ & \times D_{m_1 m_2}^{j_2}(\hat{x}) D_{m_2 n_2}^{j_2}(\hat{x}') I_{2j_1+1}(\rho|x|) K_{2j_2+1}(\rho|x'|) \end{aligned}$$

if

$$|x'| > |x|.$$

Here I_{2j+1} is the modified Bessel function of the first kind. In fact, we have the addition theorem for covariant propagator [4] for massive particle of spin j in a $2j+1$ -component formalism.

- [1] N.Ya. Vilenkin Special Functions and the Theory of Group Representations. Am. Math. Soc., Providence, R.I., 1968
- [2] W. Miller Lie Theory and Special Functions. Academic, New York, 1968
- [3] J.D. Talman Special Functions. A Group Theoretic Approach. Benjamin, New York, 1968
- [4] Y.I.A. Verdiyev and G.A. Kerimov, in Proceedings of the International Seminar on High Energy Physics and

- Quantum Field Theory. Protvino, 1979, p.495 (In Russian)
- [5] G.A. Kerimov and Y.I.A. Verdiyev Lett. Math. Phys., 1980, 4, 29
- [6] G.A. Kerimov, Y.I.A. Verdiyev Lect. Notes Phys., 1982, 180, 352
- [7] A. Erdelyi et. al., Higher Transcendental Functions, vol.2, McGraw-Hill, New York, 1953
- [8] A. Erdelyi et. al., Tables of Integral Transforms, vol.2, McGraw-Hill, New York, 1954

G.A. Karimov, Y.I.A. Verdiyev

BESSEL FUNKSIYALARININ YENİ TOPLAMA TEOREMİ HAQQINDA

Yüksek tərtibli Feynman diaqramlarının hesablanması tətbiq olunmuş Bessel funksiyalarının toplama teoremi qrup pəzəriyyəsi metodları ilə isbat edilmişdir.

Й.А. Вердиев, Г.А. Керимов

О НОВОЙ ТЕОРЕМЕ СЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ФУНКЦИЙ БЕССЕЛЯ

Теорема сложения для функций Бесселя, использованная при вычислении фейнмановских диаграмм высокого порядка, доказана с помощью группового метода.

Редактор: И.Г. Джасаров

НЕСОИЗМЕРИМАЯ ФАЗА В β -Tl₂S₃

В.А АЛИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана,

Баку-143, пр. Г.Джавида, 33

(Поступило 08.02.96)

Предпринята попытка уточнения границ существования несоизмеримой фазы и изучения динамики изменения ее параметров с изменением температуры (в интервале 79-250 К) низкотемпературной рентгенографией кристаллов Tl₂S₃. Показано, что с уменьшением температуры кристалл переходит из пафазы в несоизмеримую фазу ($T=213$ К), которая существует до температуры 193 К. При 193 К несоизмеримая фаза исчезает, остается только соизмеримая, которая существует до 80 К. В некотором узком интервале температур (вблизи 195 К) существуют две фазы - соизмеримая и несоизмеримая.

Tl₂S₃ - типичный представитель сильноанизотропных -квазидвумерных-кристаллов. Реальная структура этих кристаллов весьма богата макроскопическими дефектами. Поэтому длительное время не удавалось однозначно определить их кристаллическую структуру. Согласно обзору, приведенному нами в [1], имеются данные о наличии кристаллов Tl₂S₃ моноклинной, тетрагональной, гексагональной и триклинной сингонии. С другой стороны, неоднозначность в стыковке слов приводит к полигипному и тем самым смешиванию всех типов колебаний решетки.

Исследования тепловых [2-4], упругих [5,6] и диэлектрических [7,8] свойств Tl₂S₃ указали на существование в этих кристаллах последовательности фазовых переходов. Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных исследованию фазовых переходов в Tl₂S₃, нет четкой ясности о количестве фазовых переходов, о температурах, при которых они происходят, а тем более о природе и механизме превращений, наблюдавшихся в этих кристаллах. В [9] методом дифракции нейтронов показано существование модулированных структур в Tl₂S₃ и определены их параметры. Установлено, что в области температур 214-200 К существует несоизмеримая фаза с вектором модуляции $q_1 = (\delta; \delta; 0.25)$, а при $T \approx 200$ К происходит переход в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу с учетверенным элементарной ячейки вдоль оси "C". В [1] нами сообщались результаты изучения температурного поведения параметров решетки кристаллов Tl₂S₃ методом порошковых дифрактограмм.

В настоящей работе, нами предпринята попытка уточнения границ существования несоизмеримой фазы и изучения динамики изменения ее параметров с изменением температуры - прямым методом - низкотемпературной рентгенографией кристаллов Tl₂S₃.

В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки Tl₂S₃ с размерами 5x7x0,5 мм, вырезанные из монокристаллических слитков. Отражающими плоскостями служили плоскости скола (001). Образцы, используемые нами, имели моноклинную кристаллическую структуру β -модификации с пространственной группой симметрии $P2_1/m$ [10]. Параметры элементарной ячейки, определяемые рентгенографическим методом при комнатной температуре, составили: $a=b=7,768\text{ \AA}$, $c=30,018\text{ \AA}$, $\beta=90,17^\circ$. Условия эксперимента нами детально описаны в [3].

На рис.1 приведена температурная зависимость параметра решетки в интервале температур 79-250 К. На кривой наблюдается ряд аномалий, свидетельствующих о наличии в этом кристалле последовательности фазовых переходов. При $T=218$ К обнаружен излом на кривой $C(T)$, т.е. коэффициент линейного расширения изменяется скачком. При 193-197 К коэффициент линейного расширения имеет максимум. Излом параметра решетки C наблюдается также при 170 К.

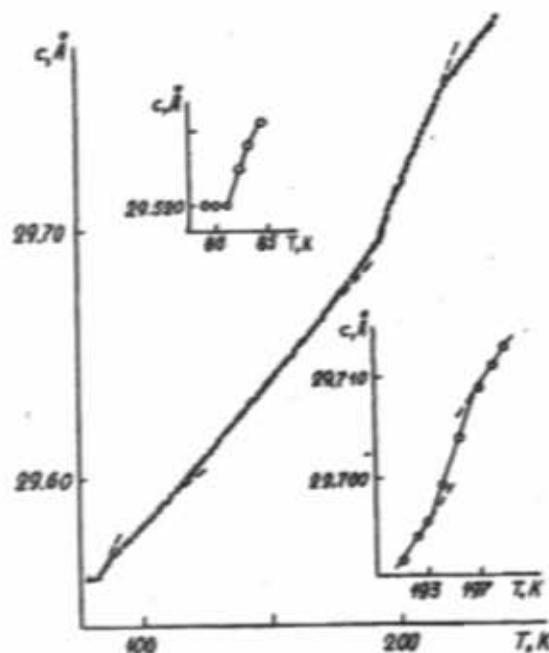


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки монокристалла Tl₂S₃

Наши рентгенографические исследования теплового расширения показали наличие аномалий на температурной зависимости параметра решетки C при $T_1=218$ К, $T_2=193+197$ и $T_3=170$ К, что хорошо согласуется с данными [1,9,11].

Как предполагается в [9], при T_1 происходит переход в несоизмеримую фазу, а при T_2 образуется соизмеримая фаза с учетверенным элементарной ячейки вдоль оси z . Природа перехода при T_3 пока не выяс-

исна. Кроме этих переходов, нами впервые на кривой температурной зависимости параметра решетки C в интервале температур 79-81 К обнаружен инвариантный эффект, т.е. в этом интервале температур параметр решетки C практически не изменяется, а при $T=85$ и ≈ 120 К наблюдаются изломы.

В литературе имеется ряд экспериментальных работ, в которых при исследовании теплового расширения кристаллов в некоторых интервалах температур наблюдается инвариантный эффект, т.е. коэффициент линейного расширения в некоторых кристаллографических направлениях или во всех равен нулю [12-14]. Следует отметить, что у всех этих кристаллов наблюдается несоизмеримая фаза. Более того, в [15] при исследовании твердых растворов $Sn_2P_2(S_{0.5}S_{1-x})_6$ установлена прямая связь инвариантного эффекта с несоизмеримостью. Показано, что в системе $Sn_2P_2(S_{0.5}S_{1-x})_6$ интервал инвариантного эффекта однозначно определяет температурные границы несоизмеримой фазы. При изменении состава с увеличением x температурные границы несоизмеримой фазы и интервалы инвариантного эффекта синхронным образом смещаются в область более низких температур. Таким образом можно предположить, что в $TlInS_2$ в интервале температур 79-81 К существует несоизмеримая фаза.

В результате рентгенофотосъемки дифракционных спектров $TlInS_2$ от плоскостей (001) в интервале температур 135-220 К показано, что вблизи узлов 001 обратной решетки с 1 четным появляются сателлиты. Следует отметить, что для данной структуры рефлексы 001 с 1 нечетным отсутствуют. Интенсивности рефлексов 001 с 1=4n очень большие, в то время, как рефлексы 001 с 1=4n+2 очень слабые и их интенсивности сравнимы с интенсивностью сателлитов. Для анализа сверхструктуры были выбраны участки дифракционного спектра вблизи рефлексов 001 с 1=4n+2, так как в этом случае исключались искажения, вносимые "крыльями" сильных брэгговских рефлексов 001 с 1=4n.

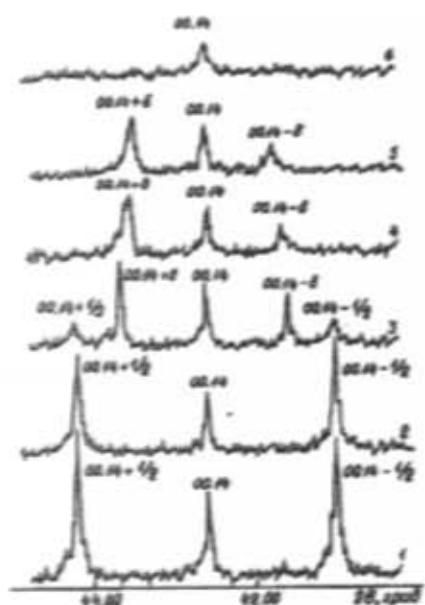


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм в окрестности рефлекса 0014 кристалла β - $TlInS_2$, полученные при разных температурах образца. $T, \text{К}$: 1 - 180, 2 - 193, 3 - 195, 4 - 200, 5 - 213, 6 - 215.

На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм в окрестности рефлекса 0014, полученные от образцов при различных температурах. Из этого рисунка видно, что при $T=215$ К на дифрактограмме появляется только рефлекс 0014. С уменьшением температуры кристаллы из парафазы переходят в несоизмеримую фазу. Свидетельство тому - появление сателлитов вокруг узла 0014 в точках (0014 ± 6) при 213 К. Дальнейшее уменьшение температуры образца сопровождается небольшим ростом интенсивности сателлитов и увеличением расстояния между ними. Интересное явление наблюдается при температуре 195 К, при которой сще не исчезает несоизмеримая фаза и уже появляется соизмеримая с вектором модуляции $q_c = (1/2)C^*$ рис. 2, т.е. в некотором узком интервале температур в кристалле $TlInS_2$ существуют две фазы - соизмеримая и несоизмеримая. При температуре 193 К несоизмеримая фаза исчезает, остается только соизмеримая, которая существует вплоть до 80 К.

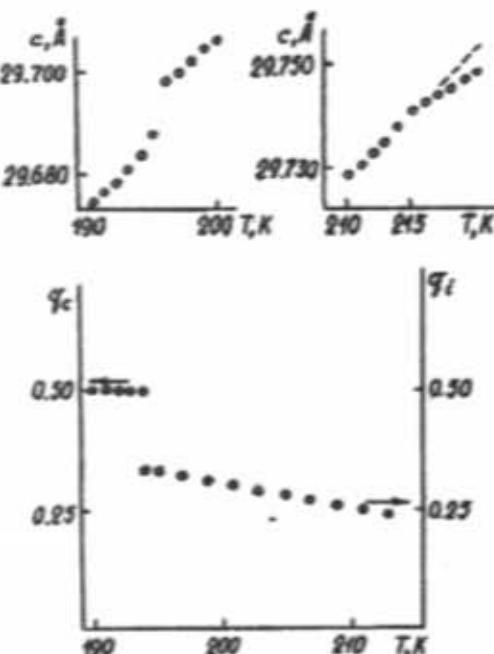


Рис. 3. Температурные зависимости векторов модуляции q_1, q_2 и параметра решетки C в β - $TlInS_2$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости векторов модуляции q_1, q_2 в интервале температур 220-187 К и параметра кристаллической решетки C в окрестности фазовых переходов. Видно, что с уменьшением температуры q_1 увеличивается практически линейно, а вектор модуляции соизмеримой фазы $q_c = (1/2)C^*$ с температурой не изменяется. Интересно отметить, что на температурной зависимости параметра решетки C при T_1 наблюдается только излом (фазовый переход II рода), в то время как при переходе несоизмеримая - соизмеримая фаза (T_2) происходит скачок параметра решетки (фазовый переход I рода).

Наши результаты отличаются от результатов работы [9], где методом дифракции нейтронов показано, что происходит участие элементарной ячейки вдоль оси C в области существования соизмеримой

фазы, а параметр некомменисурности δ остается постоянным с изменением температуры. Учитывая склонность кристаллов $TlInS_2$ к политипизму и возможность кристаллизоваться в разных кристаллических сингониях, эти расхождения, вероятнее всего, можно

объяснить использованием различных образцов.

В заключении автор благодарит Шелег А.У. и Гашимзаде Ф.М. за обсуждение результатов, Плюц О.Б. за помощь в проведении рентгеновских экспериментов.

- [1] В.А.Алиев, Э.Ф.Багирзаде, Г.Д.Гусейнов, Н.З.Гасанов. Кристаллическая структура и фазовые превращения в $TlInS_2$, $TlGaSe_2$. Препринт № 212. Институт Физики Баку, 1987 - 54 с.
- [2] Е.С.Крупников, Ф.Ю.Алиев, Р.Г.Оруджев. - ФТТ, 1992, т.34, № 9, с. 2935-2937.
- [3] О.Б.Плюц, А.У.Шелег, В.А.Алиев, Г.Д.Гусейнов. - ФТТ, 1989, т. 31, № 7, с. 257-260.
- [4] К.К.Мамедов, А.М.Абдуллаев, Е.М.Керимова. - Physica Stat. Solidi (a), 1986, v. 94, № 1, p. 115-119.
- [5] Ю.В.Илисавский, Р.А.Сулейманов, Ф.М.Салаев, В.М.Степнин, М.Ю.Сейдов. - ФТТ, 1991, т. 33, № 1, с. 104-109.
- [6] Ю.П.Гололов, И.Н.Салимонов. - ФТТ, 1991, т.33, № 1, с. 298-299.
- [7] Р.А.Сулейманов, М.Ю.Сейдов, Ф.М.Салаев, Т.С.Мамедов. - ФТТ, 1992, т. 34, № 6, с. 1829-1833.
- [8] Р.А.Сулейманов, М.Ю.Сейдов, М.Ф.Салаев,
- [9] Ф.А.Микаилов. - 1993, т. 35, № 2, с. 348-354.
- [10] С.Б.Вахрушев, В.В.Жданова, Б.Е.Кеятховский, Н.М.Окунева, К.Р.Аллахвердиев, Р.М.Сардарлы. - Письма в ЖЭТФ, 1984, т.39, № 6, с. 245-247.
- [11] T.J. Isaacs. - Z. Crystallogr., 1975, v.141, № 1-2, p. 104-108.
- [12] N.A. Abdullayev, K.R. Allaikhverdiev, G.L. Belenki, T.G. Mamedov, R.A. Suleimanov, Ya.N.Sharifov. - Sol.St.Comm., 1985, v.53, № 7, p. 601-603.
- [13] Y. Ueda, T. Dgava, N. Hanami, B.A. Strukov, T. Konayashi. - Phys.Stat.Sol. (a), 1981, v. 67, № 2, p. 693-699.
- [14] Da Costa Lamas, S.L. Chang, P. Caticha-Ellis. - Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 68, p. 173-178.
- [15] S.S. Khasanov, V.Sh. Shekhtman. - Ferroelectrics, 1986, v. 67, № 1, p. 371-377.
- [16] Т.К.Парсамян, С.С.Хасанов, В.Ш.Шехтман. - ФТТ, 1987, т. 29, № 6, с. 1665-1668.

V.Ə. Əliyev

β -TlInS₂ KRİSTALLARINDA ÖLÇÜSÜ UZLAŞMAYAN FAZA

$TlInS_2$ kristallarında ölçüsü uzlaşan ve uzlaşmayan fazalar ve onların məvcud olduğu temperatur serüdürləri, mikroskopik səviyyədə rentgen difraktometriyası ilə tədqiq olunmuşdur.

V.A. Aliyev

THE INCOMMENSURATE PHASE OF $TlInS_2$

The limits of the incommensurate phase existence and the dynamic dependence of its parameters on temperature by means of the low-temperature X-ray crystallography of $TlInS_2$ have been investigated (in interval 79-250 K). It is established, that if the temperature decreases, then the crystal transits from the para-phase to the incommensurate one ($T=213$ K) which exists up to the temperature 193 K. At the temperature 193 K the incommensurate phase disappears, the only commensurate phase exists up to temperature 80 K. In some small temperature interval (near 195 K) the commensurate and incommensurate phases exist together.

Редактор: Ф.М. Гашимзаде

THE TIME RESOLUTION OF THE BALANCED COMPARATORS ON THE TUNNEL JOSEPHSON JUNCTIONS FED BY THE SLOW-GROWING RATE STROBE PULSES

I.N. ASKERZADE

Institute of Physics, Academy of Science of Azerbaijan,

370143 Baku, H. Javid pr. 33

(Received 01.03.96)

The time resolution of the balanced comparators on the tunnel Josephson junctions fed by slow-growing rate strobe pulses is calculated.

The replacement of the semiconductor elements in the impulse comparators by the tunnel Josephson junctions allows to improve not only the resolution but also the sensitivity of samplers. The time resolution $\delta t = 2 \text{ ps}$ and sensitivity $\delta I = 1 \text{ mKA}/\text{Hz}^{1/2}$ are obtained in [1]. The scheme of the balanced comparator with the tunnel Josephson junctions which gives the chance to approach to the fundamental limit value of the sensitivity is proposed in [2]. In this paper the numerical modelling of the process to the so-called *R*-state of the such comparators fed by the different growing rates of the strobe pulses is carried out.

In the present paper the time resolution magnitude of the comparator, proposed in [2], is analysed in the slow-growing strobe pulses case.

The equivalent scheme of balanced comparators on the tunnel Josephson junctions is shown in Fig. 1. The comparator is pair of identical Josephson J_1 and J_2 (shunted by the resistor R_s), connected with the strobe pulse generator by the L, R_s -circuit. The strobe pulse is the form step wise of potential drop. I_s - is the sum of the measured and feedback currents. The average value the $V_{1,2}$ -voltage is output signal of the comparator. Under the influence of the strobe pulse of the stepwise form, the comparator is switched over to the one of the possible *R*-states. The switching regions of such Goto pairs are presented in [2].

The time resolution δt of these samplers can be determined by means of the transitional characteristic $H(\tau)$, representing output signal of samplers V_{out} under the input signal to comparators of the small stepwise form of the current $I_s = I_c \delta(\tau)$. The time resolution δt is the time of growing of the $H(\tau)$ from the level of 0.1 H up to level of 0.9 H [3], where τ - the time of delay (outstrip) of the strobe pulses with respect of moment of the beginning of the stepwise input signal feeding the comparator. For the values of the phases of the Josephson junctions J_1 and J_2 we have the following set of equations:

$$\begin{aligned}\beta \ddot{\phi}_1 + \dot{\phi}_1 + \sin \phi_1 &= i_0 \\ \beta \ddot{\phi}_2 + \dot{\phi}_2 + \sin \phi_2 &= i_0 + i_1\end{aligned}\quad (1)$$

where the following dimensionless parameters are introduced: i - the current in units of I_c ; I_c - the critical current for the Josephson junctions; τ - the time in units of $\Phi_0 / 2\pi I_c R_s$; Φ_0 - the quantum of the magnetic flux, R_s - the resistivity of the Josephson junctions; $\beta = 2\pi I_c R_s^2 C$ - the so-called McCumber parameter, C - the capacity of the junctions. For the small magnitude of the signal with respect of strobe pulses, and also for the small difference of phases $\tilde{\phi} = \phi_1 - \phi_2$ the following relationships holds true:

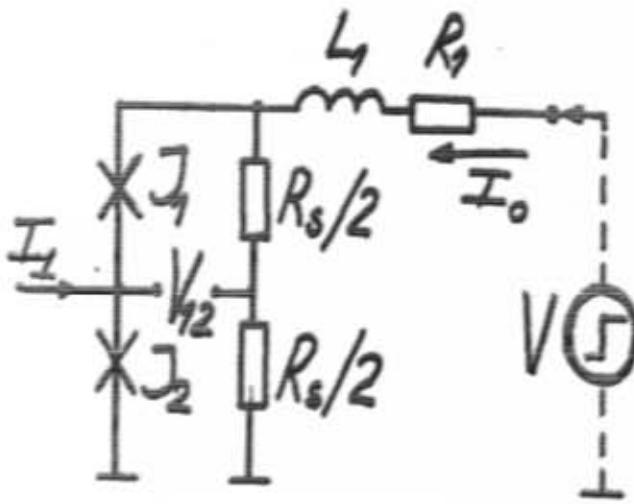


Fig. 1. The equivalent scheme of the balanced comparator.

$$\begin{aligned}\beta \ddot{\tilde{\phi}} + \dot{\tilde{\phi}} + \cos \frac{\phi_+}{2} \cdot \tilde{\phi} &= i_1 \\ \beta \frac{\ddot{\phi}_+}{2} + \frac{\dot{\phi}_+}{2} + \sin \frac{\phi_+}{2} &= i_0\end{aligned}\quad (2)$$

where $\phi_+ = \phi_1 + \phi_2$. Let the $i_s = 1 (\tau - \tau)$ is an input signal at the moment $t = \tau$. Under this condition the solution of the equation (2) has the form:

$$\tilde{\phi}(t) = \int_{-\infty}^t K(t, \xi) [1 (\xi - \tau) + i_{r.b.}(\xi)] d\xi \quad (3)$$

The structure of the kernel of the equation (3) in the case of strobe pulses with linear-growing rate $i_s = \alpha t$ (where $\alpha = (dI/dt) \Phi_0 / 2\pi I_c R_N$ is dimensionless growing rate of the current via junction), on condition that $\alpha\beta \ll 1$, has the following form [4]:

$$K(t, \xi) = \pi A_i(G\xi) B_i(Gt) \quad (4)$$

where $A_i(\dots)$, $B_i(\dots)$ are Airy functions, and $G = 1.14^{1/3} \alpha^{1/5} \beta^{2/5}$. The transitional characteristic $H(\tau)$ for the arbitrary values of τ in the case of the non-growing solutions of the (4) while $t \rightarrow \infty$ may be written as follows

$$H(\tau) = -i_{t.b.}(\tau) = H_0^{-1} \int_{-\infty}^{\tau} A_i(G\xi) d\xi \quad (5)$$

where $H_0 = \int_{-\infty}^0 A_i(Gt) dt$.

As it is shown in fig.2, the transitional characteristic $H(\tau)$ for $\tau < 0$ has oscillatory behaviour. Such a behaviour is due to the presence of the full set of the reactive elements in the equivalent circuit of the junction [5]. For the time resolution from fig.2 we obtained:

$$\delta t = 2.3\beta^{2/5} \cdot \alpha^{-1/5} \quad (6)$$

It can be seen from this formula, δt is determined mainly by the capacity of junction; δt is highly sensitive to the changing of capacity of junction, rather than to the magnitude of the growing rate of the current through junctions. Now let us estimate the time resolution of the balanced comparators in the regime of slow-growing rate of strobe pulse, for $\alpha\beta \ll \delta i$; here δi - the value of the fluctuation range of the critical current of the junctions. It is known [5], that at the helium temperatures for the values of the δi is highly reasonable $\delta i = 0.3 \text{ mKA}/i_c$, where the critical current of the tunnel junctions changes from 10 mKA to 1 mA. The estimations based upon the formula (6) show that the time resolution of the balanced comparators can reach the values of 10^{-10} sec .

Fig.2. The transient characteristic of the balanced comparator

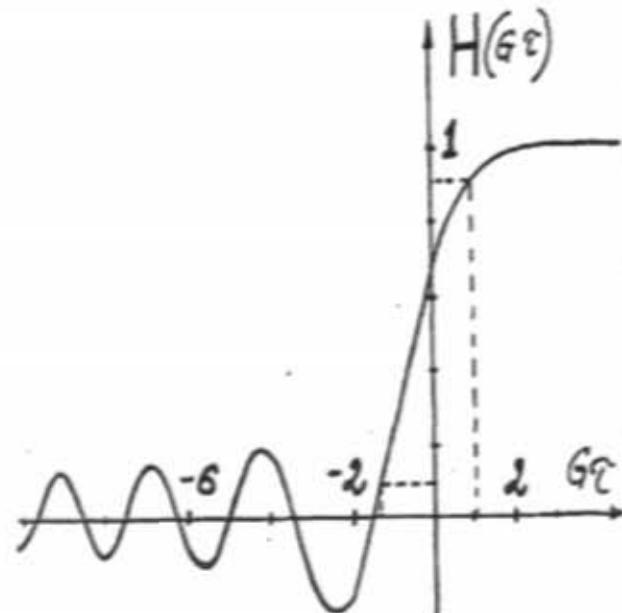


Fig.2. The transient characteristic of the balanced comparator

Thus, the quantitative analysis shows that the growing rate of the strobe pulses exerts an insignificant influence on time resolution of the Josephson junctions balanced comparators. In addition, the possibility of obtaining the highest values for the time resolution within the schemes under consideration is underlined.

- [1] P. Wolf, B.J Van Zegbroeck, U. Deutsch. IEEE Trans. 1985. V MAG-21, n.3, p.226.
- [2] I.N. Askerzade, V.K. Kornev. Radiotekhnika i elektronika, 1994. v.39, n.5, p.869.

- [3] E.Ch. Khermanis, V.G. Karklinsh. Dvystoronne preobrazovateli signalov. Riga. Zinatne. 1980.
- [4] O.V. Snigirov. Radiotekhnika i elektronika, 1984, v.29, n.11, p.2216.
- [5] K.K. Likharev. Vvedenie v dinamiku Josephsonovskikh perekhodov. M. Nauka. 1985.

I.N. Əsgərzadə

TUNNEL COZEFSON KEÇİDLƏRİNDE İBARƏT BALANS KOMPARATORUNUN KİŞİK SÜR'ƏTLƏ ARTAN STROB İMPULS REJİMİNDE ZAMANA GÖRƏ AYIRDETİMƏ GABİLİYYƏTİ

Tunnel Cozefson keçidlərindən ibarət balans komparatorunun kişiik sür'ətlə artan strob impuls rejimində zamana görə ayırdetmə gəbililiyyəti hesablanmışdır.

И.Н. Аскерзаде

**ВРЕМЕННОЕ РАЗРЕШЕНИЕ БАЛАНСНЫХ КОМПАРАТОРОВ НА ТУННЕЛЬНЫХ
ДЖОЗЕФСОНОВСКИХ ПЕРЕХОДАХ ПРИ СТРОБИРОВАНИИ МЕДЛЕННО-НАРАСТАЮЩИМИ
ИМПУЛЬСАМИ**

Вычислено временное разрешение импульсного балансного компаратора на туннельных джозефсоновских переходах в случае медленно-нарастающего стробирующего импульса.

Редактор: Р.Р. Гусейнов

ENERGY SPECTRUM OF q -ANALOGUE OF THE RELATIVISTIC HYDROGEN ATOM

Sh. M. NAGIYEV, E.I. JAFAROV

*Institute of Physics of Azerbaijan Republic Academy of Sciences
370143, Baku, H. Gavid avenue 33,
(Received 16.01.96)*

The $so_q(4)$ quantum algebra is used for the description of a q -analogue of the relativistic hydrogen atom. The discrete spectrum of q -analogue of the relativistic hydrogen is obtained algebraically.

1. In connection with the developments of the quantum groups and algebras in the last years the q -deformation of the various physical models attracts physicist's attention. The examples of description of the symmetry properties of the physical models using the quantum algebras were given. In particular, in papers [1-8] the problems of construction of the q -deformed quantum oscillators were discussed and the explicit realizations for the symmetry algebras $su_q(2)$ and $su_q(1,1)$ were given. In [9,10] the motion of the classical and quantum q -deformed free particles was studied. The papers [11,12] are devoted to the discussion of the properties of the q -analogue of the nonrelativistic hydrogen atom. In this paper a discrete spectrum of the q -hydrogen atom has been found algebraically:

$$E_q = -\frac{me^4}{2\hbar^2 \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 ([n_i + 1] + [n_i]) / 2 \right\}^2} \quad (1.1)$$

where m is the reduced mass of the atom, $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$ and

$$[x] = \frac{q^x - q^{-x}}{q - q^{-1}} \quad (1.2)$$

is the q -analogue of the number x . The quantum numbers n_i in (1.1) satisfy the constraint condition $[n_1] + [n_2] = [n_3] + [n_4]$. Limit $q \rightarrow 1$ (1.1) coincides with the spectrum of the ordinary nonrelativistic hydrogen atom

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = n_1 + n_2 + 1 = n_3 + n_4 + 1. \quad (1.3)$$

The purpose of the present work is to introduce q -analogue of the three-dimensional relativistic hydrogen atom [13]. We shall deal here with the discrete spectrum of the relativistic hydrogen atom and shall obtain its q -analogue by passing from the invariance algebra $so(4) \sim su(2) \times su(2)$ of the ordinary relativistic hydrogen atom system [14] to its q -analogue $so_q(4) \sim su_q(2) \times su_q(2)$.

2. We review some facts about the quantum algebra $su_q(2)$. The algebra $su_q(2)$ is defined by the following commutation relations:

$$[J_z, J_x] = \pm J_x, \quad [J_+, J_-] = [2J_z] \quad (2.1)$$

The irreducible representations of $su_q(2)$ are finite dimensional and have dimension $2j+1$, where the weight j takes the values $j=0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. As follows from (2.1), the action of the operators of the q -angular momentum J_z, J_x in an arbitrary irreducible representation space $\{\psi_{jn}\}$, $-j \leq m \leq j$, are defined by the following formulas:

$$J_z \psi_{jn} = m \psi_{jn}, \quad J_x \psi_{jn} = \sqrt{[j+m][j-m+1]} \psi_{j,m+1} \quad (2.2)$$

For the Casimir operator $J^2 = J_+ J_- + [J_z] [J_z + 1]$ we obtain

$$\stackrel{\rightarrow}{J} \psi_{jn} = [j][j+1] \psi_{jn} \quad (2.3)$$

In the limit $q \rightarrow 1$ we have $[x] \rightarrow x$, and therefore in this limit the formulas (2.1)-(2.3) become identical to the well known expressions for the algebra $su(2)$.

3. It is known that [14] the finite-difference Hamiltonian

$$H = H_0 - \alpha / r, \quad H_0 = mc^2 \bar{c} h \left[\frac{ih}{mc} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{ihc}{r} sh \left[\frac{ih}{mc} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\bar{L}^2}{2mr^2} e^{\frac{ih}{mc} \frac{\partial}{\partial r}} \quad (3.1)$$

for the three-dimensional relativistic hydrogen atom [13] commutes with the orbital angular momentum \bar{L} and the Runge-Lenz vector \bar{A} . Further, \bar{L} and \bar{A} satisfy the following relation

$$\bar{L} \bar{A} = \bar{A} \bar{L} = 0 \quad (3.2)$$

In the case of $E < 0$ (the discrete spectrum) the components of \bar{L} and \bar{A} generate the Lie algebra $so(4)$. By introducing following two independent angular momentum operators

$$\stackrel{\rightarrow}{J}^{(1)} = \frac{1}{2}(\bar{L} + \bar{A}), \quad \stackrel{\rightarrow}{J}^{(2)} = \frac{1}{2}(\bar{L} - \bar{A}) \quad (3.3)$$

the Lie algebra $so(4)$ can be rewritten as $su(2) \times su(2)$, namely

$$\begin{aligned} [J_z^{(a)}, J_z^{(a)}] &= \pm J_z^{(a)}, \quad [J_+^{(a)}, J_-^{(a)}] = 2J_z^{(a)}, \quad a = 1, 2. \\ (3.4) \end{aligned}$$

In accordance with the relations (3.2) we have

$$(\vec{J})^2 = (\vec{J})^2 = \frac{1}{4} (\vec{L} + \vec{A}) = \hbar^2 j(j+1). \quad (3.5)$$

The Hamiltonian (3.1) can be expressed by the vectors $(\vec{J})^2$ and $(\vec{J})^2$ as follows

$$\left[1 - \frac{H^2}{m^2 c^4} \right] \left[2 (\vec{J})^2 + 2 (\vec{J})^2 + h^2 \right] = \frac{\alpha^2}{c^2} \quad (3.6)$$

Thus, from equations (3.5) and (3.6), it can recover the discrete spectrum of H

$$E_j = mc^2 \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{(4j(j+1)+1)^2 \hbar^2 c^2}} \quad (3.7)$$

The expression (3.7) possesses the correct non-relativistic limit $E_j - mc^2 \rightarrow -\frac{mc^2}{2n^2 \hbar^2}$, where $n = 2j+1$.

We can define q -deformed relativistic hydrogen atom with the Hamiltonian operator \hat{H}_q . For the q -analogue of the relativistic hydrogen atom, we also require that equations (3.2) are given by the following relation

$$\tilde{L}_q \tilde{A}_q = \tilde{A}_q \tilde{L}_q = 0 \quad (3.8)$$

The components of \tilde{L}_q and \tilde{A}_q generate the quantum algebra $so_q(4)$. By introducing the following two q -angular momentum operators:

$$\vec{J}_q^{(1)} = \frac{1}{2} (\tilde{L}_q + \tilde{A}_q), \quad \vec{J}_q^{(2)} = \frac{1}{2} (\tilde{L}_q - \tilde{A}_q) \quad (3.9)$$

the algebra $so_q(4)$ can be rewritten as $su_q(2) \times su_q(2)$, namely

$$\begin{aligned} [J_{qx}^{(a)}, J_{qz}^{(a)}] &= \pm J_{qz}^{(a)}, \quad [J_{q+}^{(a)}, J_{q-}^{(a)}] = [2J_{qz}^{(a)}], \quad a = 1, 2. \\ (3.10) \end{aligned}$$

To realize (3.8) and (3.9), we consider a set of four independent q -harmonic oscillator's operators of creation, annihilation a_{iq}^\pm and number operators N_{iq} , $i=1,2,3,4$, satisfying to the following expression:

$$a_{iq}^- a_{iq}^+ - q^{-1} a_{iq}^+ a_{iq}^- = q^{N_{iq}}, \quad [N_{iq}, a_{iq}^\pm] = \pm a_{iq}^\pm \quad (3.11)$$

Then we have

$$\begin{aligned} J_{q+}^{(1)} &= a_{1q}^+ a_{2q}^-, \quad J_{q-}^{(1)} = a_{2q}^+ a_{1q}^-, \quad 2J_{qz}^{(1)} = N_{1q} - N_{2q}, \\ (3.12) \end{aligned}$$

$$J_{q+}^{(2)} = a_{3q}^+ a_{4q}^-, \quad J_{q-}^{(2)} = a_{4q}^+ a_{3q}^-, \quad 2J_{qz}^{(2)} = N_{3q} - N_{4q}.$$

Next we extend the equation (3.6) to the quantum algebra $su_q(2) \times su_q(2)$, i.e. we assume that

$$\left[1 - \frac{\hat{H}_q^2}{m^2 c^4} \right] \left[2 (\vec{J}_q^{(1)})^2 + 2 (\vec{J}_q^{(2)})^2 + h^2 \right] = \frac{\alpha^2}{c^2} \quad (3.13)$$

From (3.13) we can obtain the energy of q -analogue of the relativistic hydrogen atom

$$E_{qj} = mc^2 \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{(4[j][j+1]+1)^2 \hbar^2 c^2}} \quad (3.14)$$

It is readily verified that the expression (3.11) has correct limits in the cases of $q \rightarrow 1$ and $c \rightarrow \infty$.

The q -deformed relativistic hydrogen atom defined by (3.14) has the same ground energy level as the ordinary relativistic hydrogen atom (3.7), what corresponds to the limiting situation $q=1$. Further more, its discrete spectrum exhibits the same degeneracy as the ordinary relativistic atom. The only difference between the cases $q=1$ and $q < 1$ arises in the position of the excited levels (cf. [11]).

In conclusion we remark that, as in the nonrelativistic case [11, 12], it will be defined a q -deformed relativistic hydrogen atom via the Kustaanheimo-Stiefel transformation [15].

-
- [1] A.J. Macfarlane. J.Phys.A: Math.Gen. 1989, v.22, p.4581.
 - [2] L.C. Biedenharn. J.Phys.A: Math.Gen. 1989, v.22, p.1873.
 - [3] E.J. Kagramanov, R.M. Mir-Kasimov, Sh.M. Nagiyev. J.Math.Phys. 1990, v.31, p.1733.
 - [4] E.V. Damaskinsky, P.P. Kulish. Zap. nauch. semin. LOMI, 1990, t.189, (in Russian).
 - [5] R.M. Mir-Kasimov. J.Phys.A: Math.Gen. 1991, v.24, p.4283-4308.
 - [6] N.M. Atakishiyev, S.K. Suslov. TMP 1990, v.85, p.64.
 - [7] N.M. Atakishiyev, S.K. Suslov. TMP 1991, v.87, p.154.
 - [8] Sh.M. Nagiyev. TMP 1995, v.102, p.247.
 - [9] I.Ya. Areteva, I.V. Volovich. Phys. Lett. 1991, v.268, p.179.
 - [10] S.V. Kozirev. TMP 1992, v.93, p.87.
 - [11] M. Kibber, T. Negadi. J.Phys.A: Math.Gen. 1991, v.24, p.5283.
 - [12] Q.G. Yang, B.W. Xu. J.Phys.A: Math.Gen. 1993, v.26, p.1365.
 - [13] M. Freeman, M.D. Mateev, R.M. Mir-Kasimov. Nucl. Phys. B. 1969, v.12, p.197.
 - [14] Sh.M. Nagiyev. J.Phys.A: Math.Gen. 1988, v.21, p.2559.
 - [15] P. Kustaanheimo, E. Steifel. 1965, J.Reine Angew. Math. v.218, p.204.

Ş.M. Nağıyev, E.İ. Cəfərov

RELYATİVİSTİK HİDROGEN ATOMUNUN φ -ANALOQUNUN ENERJİ SPEKTRİ

Kvant cəbrindən $so_q(4)$ relyativistik hidrogen atomunu təsvir etmək üçün istifadə olunur. Relyativistik hidrogen atomunun φ -analоqunun diskret spektarı cəbri yolla tapılmışdır.

Ш.М. Нагиев, Э.И. Джапаров

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР φ -АНАЛОГА РЕЛЯТИВИСТСКОГО АТОМА ВОДОРОДА

Квантовая алгебра $so_q(4)$ используется для описания φ -аналога релятивистского атома водорода. Дискретный спектр φ -аналога релятивистского атома водорода получен алгебраически.

Редактор: И.Г. Джапаров

THE SCREENED POTENTIAL OF THE IMPURITY IN THE THIN SEMICONDUCTOR FILM WITH TWO-DIMENSIONAL CORRELATION OF THE IMPURITY IONS

E.R. GUSEINOV, R.R. GUSEINOV

*Institute of Physics, Academy of Sciences of Azerbaijan
H. Javid str., 33, 370143 Baku
(Received 03.01.96)*

The screening of the potential of the point charge in the thin semiconductor film with completely compensated impurities is calculated. The film is considered to be prepared by the vacuum evaporation method with the thermal treatment.

The expression of the screened potential is found and it is shown that for the large distances the screening essentially differs from that of the three-dimensional Debye-Hückel case.

The screening of the potential of the point charge in the semiconductor film with the impurities essentially depends on the method of preparation of the film. In the case of the film cut out from the massive layered crystal, the screening is conditioned by the three-dimensional Debye-Hückel correlation between the impurity ions. Such a correlation existing in the melt, from which the crystal is stretching out, is frozen during the process of crystallization and it leads to the changing of the potential of the point charge in the film [1].

But if the semiconductor film is prepared by the vacuum evaporation method with the thermal treatment, the correlation of the impurity ions feels the difference between the potential of the point charge in the film [2] and the Coulomb potential. In fact, if the rate of diffusion of the impurity ions during the thermal treatment process is sufficient for the establishment of the equilibrium, then their space distribution becomes correlated and remains the same one after the film has been cooled. In this situation the difference between the dielectric properties of the film and the environment leads to the changing of the character of correlation connected with the charged impurities interaction. The screening of the point charge's potential in the case have to be different from the three-dimensional Debye-Hückel screening and the aim of our paper is to demonstrate that.

We consider the completely compensated semiconductor film with impurities, in which the average concentrations of positive and negative ions are equal $\bar{n}_+ = \bar{n}_- = n$.

Let the thickness of the film is d , dielectric constant is ε and dielectric constants of the environment are ε_1 and ε_2 out of two boundaries of the film respectively, z -axis is perpendicular to the film boundaries and the origin of coordinates is chosen to be in the centre of the film.

The potential of the point charge e located on the z -axis in the point z' ($|z'| \leq \frac{d}{2}$) can be evaluated from the

Poisson equation taking into account the screening inside the film and using the conditions of the continuation of the potential and z -components of the induction vector on the two boundaries of the film.

The Poisson equation inside the film for the Fourier-component of the potential $\phi_{\vec{k}}(z, z') = \int \phi(\vec{\rho}, z, z') e^{-i\vec{k}\vec{\rho}} d^2 \vec{\rho}$, where \vec{k} and $\vec{\rho}$ are two-dimensional vectors in the film plane, in the linear screening approximation has the following form:

$$\frac{d^2 \phi_{\vec{k}}(z, z')}{dz^2} - (k^2 + \omega^2) \phi_{\vec{k}}(z, z') = -\frac{4\pi e}{\varepsilon} \delta(z - z') \quad (1)$$

Here $\omega = \sqrt{\frac{8\pi n e^2}{\varepsilon T}}$ is usual Debye-Hückel expression of the verse screening radius and T is the temperature of thermal treatment.

The solution of equation (1) satisfying the boundary conditions is as follows

$$\phi_{\vec{k}}(z, z') = \frac{4\pi e}{\varepsilon k \operatorname{sh}(\tilde{\eta}_1 + \tilde{\eta}_2 + \tilde{k}d)} \cdot \begin{cases} \operatorname{ch}\left[\tilde{k}\left(\frac{d}{2} + z\right) + \tilde{\eta}_1\right] \cdot \operatorname{ch}\left[\tilde{k}\left(\frac{d}{2} - z'\right) + \tilde{\eta}_2\right], & z \leq z' \\ \operatorname{ch}\left[\tilde{k}\left(\frac{d}{2} + z'\right) + \tilde{\eta}_1\right] \cdot \operatorname{ch}\left[\tilde{k}\left(\frac{d}{2} - z\right) + \tilde{\eta}_2\right], & z \geq z' \end{cases} \quad (2)$$

where

$$\tilde{k} = \sqrt{k^2 + \omega^2}, \quad (3)$$

and

$$\tilde{\eta}_{1,2} = \frac{1}{2} \ln \frac{\varepsilon \tilde{k} + \varepsilon_{1,2} k}{\varepsilon \tilde{k} - \varepsilon_{1,2} k}. \quad (4)$$

One can see from the expression (2) that the Fourier-component of the potential depends on value of the vector \tilde{k} . Therefore, we can write for the potential itself:

$$\begin{aligned} \phi(\rho, z, z') &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int \phi_{\vec{k}}(z, z') e^{i\vec{k}\vec{\rho}} d^2 \vec{k} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \phi_{\vec{k}}(z, z') \cdot J_0(k\rho) \cdot k \cdot dk, \end{aligned} \quad (5)$$

where we have integrated over the polar angle and obtained the Bessel function $J_0(k\rho)$. Due to strong oscillations of $J_0(k\rho)$ -function at large values of its argument, the small values of k ($kd \ll 1$) are essential ones in the

integral over k at large distances $\rho \gg d$. If the Debye-Hückel radius is much larger than the film thickness, that is $\alpha \ll 1$, then $k d \ll 1$ and one can write for $\varphi_k(z, z')$ the following approximate expression:

$$\varphi_k(z, z') \approx \frac{4\pi e}{\varepsilon k} \cdot \frac{\operatorname{ch} \tilde{\eta}_1 \cdot \operatorname{ch} \tilde{\eta}_2}{\operatorname{sh}(\tilde{\eta}_1 + \tilde{\eta}_2) + \tilde{k} d \cdot \operatorname{ch}(\tilde{\eta}_1 + \tilde{\eta}_2)} \quad (6)$$

In the most interesting case, when the dielectric constant of the film ε is much larger than the dielectric constant of the environment $\varepsilon_{1,2} \ll \varepsilon$

$$\tilde{\eta}_{1,2} \approx \frac{k}{\tilde{k}} \cdot \frac{\varepsilon_{1,2}}{\varepsilon} \ll 1 \quad (7)$$

and (6) can be simplified as follows

$$\varphi_k(z, z') \approx \frac{4\pi e}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{k^2 d + k \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon} + \alpha^2 d} \quad (8)$$

Thus, we have in our approximation:

$$\varphi(\rho) \approx \frac{2e}{\varepsilon d} \int_0^\infty \frac{J_0(ax) \cdot x \cdot dx}{x^2 + \beta x + 1} = \frac{2e}{\varepsilon d} A(\alpha, \beta) \quad (9)$$

$$\text{where } \alpha = \varepsilon \rho, \quad \beta = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon \cdot \alpha \cdot d}$$

Let us find the asymptotic behaviour of the integral $A(\alpha, \beta)$, when $\alpha \gg 1$ or at the distances $\rho \gg 1/\alpha$. We consider two cases ($\beta \ll 1$ and $\beta \gg 1$).

1. $\beta \ll 1$.

$$A(\alpha, \beta) \approx A(\alpha, 0) - \alpha \beta \left[B(\alpha) + \frac{\alpha}{2} \frac{d}{d\alpha} B(\alpha) \right], \quad (10)$$

where

$$A(\alpha, 0) = \int_0^\infty \frac{J_0(ax) \cdot x \cdot dx}{x^2 + 1}, \quad B(\alpha) \equiv \int_0^\infty \frac{J_0(ax) \cdot dx}{x^2 + 1}. \quad (11)$$

$A(\alpha, 0)$ is the McDonald function $K_0(\alpha)$ [3], which asymptotic expression at large α has the following form:

$$K_0(\alpha) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \cdot e^{-\alpha} \quad (12)$$

and

$$B(\alpha) = \frac{\pi}{2\alpha} [I_0(\alpha) - L_0(\alpha)] \quad (13)$$

Using the asymptotic expressions of the Bessel function of imaginary argument $I_0(a)$ and the Struve function $L_0(a)$ [3] we obtain:

$$B(\alpha) \sim \sum_{n=0}^{\infty} [(2n-1)!]^2 \cdot \alpha^{-(2n+1)} \quad (14)$$

Thus

$$A(\alpha, \beta) \sim K_0(\alpha) + \frac{\beta}{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} m \cdot [(2n-1)!]^2 \cdot \alpha^{-2n} \quad (15)$$

or using (12) and taking into consideration in (15) only the first member of the series we obtain for the potential (9):

$$\varphi(\rho) \approx \frac{2e}{\varepsilon d} \left[\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha\rho}} \cdot e^{-\alpha\rho} + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon \alpha d} \cdot \frac{1}{(\alpha\rho)^2} \right] \quad (16)$$

When ρ increases for the first time the exponential member plays the main role because of the small value of the parameters β . In this case the screening radius coincides with the three-dimensional screening radius $1/\alpha$. Then, at the largest values of ρ the cubic member becomes essential one and there is no screening radius in this case.

It have to be pointed out, that only the exponential member for the potential screened by the degenerate electron gas has been obtained in the paper [4]. And because of the formal analogy between the problem considered in [4] and our problem, one can consider the formula (16) as more precise one than the result of [4].

2. $\beta \gg 1$.

This case corresponds to a very small values of the film thickness in comparison with the Debye-Hückel radius ($\alpha d \ll \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon} \ll 1$). At $\alpha \gg 1$ such values $x \leq 1$ give the main contribution to the integral (9). Therefore, for $\beta \gg 1$ we can neglect x^2 in the denominator of the integral and then we have [5]:

$$A(\alpha, \beta) \approx \int_0^\infty \frac{J_0(ax) \cdot x \cdot dx}{\beta x + 1} = \frac{1}{\beta} \left\{ \frac{1}{\alpha} - \frac{\pi}{2\beta} \left[H_0\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) - N_0\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \right] \right\} \quad (17)$$

where H_0 is the Struve and N_0 - Neumann functions. Using the asymptotic expressions of these functions at the large values of their arguments and their expressions at small values of argument [4], we have

$$A(\alpha, \beta) \approx \frac{1}{\alpha \beta} \cdot \begin{cases} \frac{\beta^2}{\alpha^2}, & \alpha \gg \beta \\ 1, & \alpha \ll \beta \end{cases} \quad (18)$$

For the potential we obtain in this case

$$\varphi(\rho) \approx \frac{2e}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \begin{cases} \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon \alpha d} \right)^2 \cdot \frac{1}{\alpha^2 \rho^2}, & \alpha \rho \gg \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon \alpha d} \gg 1 \\ 1, & \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon \alpha d} \gg \alpha \rho \gg 1 \end{cases} \quad (19)$$

Formulas (16) and (19) correspond to the general principle according to which the screened potential in two-dimensional system at large distances must decrease as $1/\rho_3$.

-
- | | |
|---|---|
| [1] R.R. Guseinov. Fizika, Baku, 1995, v.1, n.3, p.75-79. | Moskva, 1963. |
| [2] L.V. Keldysh. Pisma v Zh. Exp. Theor. Fiz., 1979, v.29, p.716-719. | N.S. Rybova. Vestnik MGU, 1967, s.III, n.3, p.30-37. |
| [3] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhyk. Tablitsi integralov, summ, ryadov i proizvedenii, Izd. Nauka, | G.N. Watson. Teoriya Besselovykh funktsii, Izd. IL, Moskva, 1949. |

E.R. Hüseynov, R.R. Hüseynov

İKİÖLÇÜLÜ KORRELYASIYALI AŞQAR İONLARI OLAN NAZİK YARIMKEÇİRİCİ TƏBƏQƏDƏ AŞQARLARIN EKRANLAŞMIŞ POTENSİALI

Tam kompensasiya olunmuş aşqar həzər nazik yanımkeçirici təbəqədə nöqtəvi yükün ekranlaşması hesablanılmışdır. Hesab olunur ki, təbəqə "duxarılandırma-közərmə" metodu ilə hazırlanmışdır. Ekranlaşdırılmış potensialın ifadesi təqdimət olunmuş və onda böyük məsafələrdə üçölküllü Debay-Hyukkel ekranlaşdırmasından osash şəkildə forqlənməsi göstərilmişdir.

Э.Р. Гусейнов, Р.Р. Гусейнов

ЭКРАНИРОВАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕСИ В ТОНКОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛЕНКЕ С ДВУМЕРНОЙ КОРРЕЛЯЦИЕЙ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ.

Рассчитана экранировка точечного заряда в тонкой полупроводниковой пленке с полностью компенсированными примесями. Считается, что пленка приготовлена методом напыления с последующим отжигом. Найдено выражение экранированного потенциала и показано, что на больших расстояниях экранировка существенно отличается от трехмерной Дебай-Хюккеловской экранировки.

Редактор: Ю.М. Сеидов

THE EXCITATION SPECTRUM OF THE UNI-AXIAL NON-HEISENBERG ANTIFERROMAGNET

M.B. GUSEINOV, V.S. TAGIEV, A.M. SULEYMANOV

Institute of Physics of Azerbaijan Republic Academy of Sciences

370143, Baku, H. Javid str., 33

(Received 16.01.96)

Using the standard-basis operator method in the Green function technique in random-phase-approximation anisotropic uniaxial antiferromagnets $S=3/2$ with bilinear (J), biquadratic (B) and octupolar (F) exchanges with account of atomic states multiplicity are studied. Considered the case of easy-axial antiferromagnet when uniaxial single-ion anisotropy $V>0$ and situation when $J>B, F$ that correspond to antiferromagnetic ordering. Account of multiplicity generates additional branches in spectrum of spin excitations of type $|\Delta s^z|=1, 2, 3$. The spectrum was analysed in various limit cases. It was established that dispersion of branches of type $|\Delta s^z|=m$ ($m=1, 2, \dots, 2S$) cause by exchanges of type $(\vec{S}_i \vec{S}_j)^m, (\vec{S}_i \vec{S}_j)^{m+1}, \dots, (\vec{S}_i \vec{S}_j)^{2S}$.

1. INTRODUCTION

There exist magnetic materials which are correctly described in the framework of the non-Heisenberg Hamiltonian in which besides of bilinear (Heisenberg) exchange the Higher order exchange terms must be taken into account [1-3].

In this case the exchange Hamiltonian for spin S is given by

$$H = \sum_{ij} \sum_{n=0}^{2S} J_n(i-j) (\vec{S}_i \vec{S}_j)^n \quad (1)$$

which coincides for $S=1/2$ with the Heisenberg Hamiltonian.

In [3] we have studied a ferromagnet for $S=3/2$ on the basis of the Hamiltonian (1).

In the present paper within the framework of the method of standard-basis operator (SBO) in the Green function technique [4] in the random-phase-approximation (RPA) anisotropic uni-axial non-Heisenberg antiferromagnet with the spin $S=3/2$ with the account for multiplicity of the atomic states (of all $2S+1$ states of the atom with the spin S) on the basis of exchange Hamiltonian (1) are considered.

The Hamiltonian of the system has a form

$$H = \sum_{ij} J(i-j) (\vec{S}_i \vec{S}_j) - \sum_{ij} B(i-j) (\vec{S}_i \vec{S}_j)^2 + \sum_{ij} F(i-j) (\vec{S}_i \vec{S}_j)^3 - V \sum_{i,j} (S_i^z)^2 \quad (2)$$

where J, B, F are the parameters of exchange (bilinear,

biquadratic, octupolar) interaction (according to (1) $J=J_1$, $B=J_2$, $F=J_3$), $V>0$ is a parameter of uniaxial single-ion anisotropy and \vec{S}_i is a spin operator of the site i , $J>0$, $B>0$ (model TB [5,6]), $F>0$ and $J>B, F$.

In order to take into account multiplicity of atomic states we express the components of the spin operator through the SBO [4].

For $S=3/2$ we have

$$\begin{aligned} S_r^z &= \sqrt{3} L_{22}^r + 2L_{23}^r + \sqrt{3} L_{34}^r, \\ S_r^- &= \sqrt{3} L_{21}^r + 2L_{32}^r + \sqrt{3} L_{43}^r, \\ S_r^+ &= \frac{1}{2} (3L_{11}^r + L_{22}^r - L_{33}^r - 3L_{44}^r), \end{aligned} \quad (3)$$

where $L_{\alpha\beta}^r$ is a SBO, which describes the transition between the states α and β .

Let us note that for $S=3/2$ there are spin excitations of the types $|\Delta s^z|=1, 2, 3$.

2. EXCITATION SPECTRUM OF THE TYPE $|\Delta s^z|=1$.

Expressing the Hamiltonian (2) through SBO (3) and applying the properties of SBO [4] and the equation of motion

$$i \frac{dL_{\alpha\beta}^r(t)}{dt} = [L_{\alpha\beta}^r(t), H], \quad (4)$$

we obtain the following equation for the Greens function in RPA

$$\left| \begin{array}{c} \langle \langle L_{12}^z | L_{22}^z \rangle \rangle_{k,\alpha} \\ \langle \langle L_{23}^z | L_{32}^z \rangle \rangle_{k,\alpha} \\ \langle \langle L_{34}^z | L_{43}^z \rangle \rangle_{k,\alpha} \\ \langle \langle L_{12}^z | L_{34}^z \rangle \rangle_{k,\alpha} \\ \langle \langle L_{23}^z | L_{23}^z \rangle \rangle_{k,\alpha} \\ \langle \langle L_{34}^z | L_{34}^z \rangle \rangle_{k,\alpha} \end{array} \right| = \frac{1}{2\pi} \left| \begin{array}{c} D_{12}^z \delta_{\gamma 2} \delta_{\gamma 1} \delta_{\alpha 2} \\ D_{23}^z \delta_{\gamma 3} \delta_{\gamma 2} \delta_{\alpha 2} \\ D_{34}^z \delta_{\gamma 4} \delta_{\gamma 3} \delta_{\alpha 2} \\ D_{12}^z \delta_{\gamma 2} \delta_{\gamma 1} \delta_{\alpha 2} \\ D_{23}^z \delta_{\gamma 3} \delta_{\gamma 2} \delta_{\alpha 2} \\ D_{34}^z \delta_{\gamma 4} \delta_{\gamma 3} \delta_{\alpha 2} \end{array} \right| \quad (5)$$

$\omega - \alpha_1 - 2V$	0	0	$-a_1 D_{12}$	$-a_2 D_{12}$
0	$\omega - \alpha_2$	0	$-a_2 D_{23}$	$-a_3 D_{23}$
0	0	$\omega - \alpha_3 + 2V$	$-a_3 D_{34}$	$-a_2 D_{34}$
$a_1 D_{34}$	$a_2 D_{34}$	$a_3 D_{34}$	$\omega + \alpha_3 - 2V$	0
$a_2 D_{23}$	$a_3 D_{23}$	$a_2 D_{23}$	0	$\omega + \alpha_2$
$a_3 D_{12}$	$a_2 D_{12}$	$a_1 D_{12}$	0	0
				$\omega + \alpha_1 + 2V$

where

$$\begin{aligned}
 a_1 &= 2J(0)\sigma + B(0)d_1 + F(0)d_2 & a_2 &= 2J(0)\sigma + B(0)d_2 + F(0)d_3 \\
 a_3 &= 2J(0)\sigma + B(0)d_4 + F(0)d_5 & a_4 &= 3/2[2J(\tilde{k}) - 3B(\tilde{k}) + \frac{63}{8}F(\tilde{k})] \\
 a_5 &= \sqrt{3}[2J(\tilde{k}) + B(\tilde{k}) + \frac{103}{8}F(\tilde{k})] & a_6 &= 3/2[2J(\tilde{k}) + 5B(\tilde{k}) + \frac{191}{8}F(\tilde{k})] \\
 a_7 &= 2[2J(\tilde{k}) + B(\tilde{k}) + \frac{278}{16}F(\tilde{k})] & d_1 &= 1/2(15D_{12} + 4D_{23} - 9D_{34}) \\
 d_2 &= 1/16(573D_{12} + 412D_{23} + 189D_{34}) & d_3 &= 1/16(309D_{12} + 556D_{23} + 309D_{34}) \quad , \quad \sigma = \langle S^z \rangle
 \end{aligned}$$

Eq. (5) defines an energy spectrum of spin excitations with Hamiltonian (2). A dispersion of these frequencies is conditioned by all exchange parameters $J(i-j)$, $B(i-j)$, $F(i-j)$.

For $T=0$ only one frequency shows a dispersion

$$\omega_1(\tilde{k}) = \{\{a_3(0) + 2V\}^2 - a_5^2(\tilde{k})\}^{1/2} \quad (6)$$

while the remaining frequencies are \tilde{k} -independent.

The frequency gap (6) is equal to

$$\omega_1(0) = \{4V[a_3(0) + V]\}^{1/2} \quad (7)$$

In Fig.1 we show dependence of energy gaps ($\hbar/2\pi=1$) on parameters B, F, V of branches type $|\Delta s^z|=1$ for $T=0$.

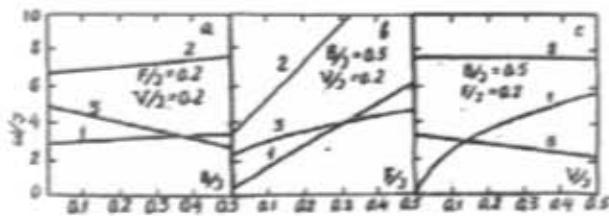


Fig.1. The dependence of energy gap on parameters: B - (a), F - (b), V - (c) of excitation $|\Delta s^z|=1$ for $T=0$ (for s.c.c.).

In the case considered in the present paper (i.e. $S=3/2$) we have three order parameters (dipolar σ ; quadrupolar z , octupolar τ), connected with exchange interactions of $(\vec{S}_i \vec{S}_j)$, $(\vec{S}_i \vec{S}_j)^2$ and $(\vec{S}_i \vec{S}_j)^3$ types, respectively [3,7], for which we obtain the following expressions

$$\begin{aligned}
 \sigma = \langle S^z \rangle &= 1/2(3D_{14} + D_{23}) = \\
 &= \frac{1}{2T_1} [3(1+\Phi_3)(1+\Phi_1+\Phi_2) + \Phi_1(1+3\Phi_2+\Phi_3)] \quad (8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 z = 3\langle (S^z)^2 \rangle - S(S+1) &= 3(D_{12} - D_{34}) = \\
 &= \frac{3}{T_1} [(1+\Phi_2)(1+\Phi_3) - \Phi_1\Phi_2] \quad (9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau = 5\langle (S^z)^3 \rangle - (3S^2 + 3S - 1)\langle (S^z) \rangle &= 3/2(D_{14} - 3D_{23}) = \\
 &= \frac{3}{2T_1} [1 - 2\Phi_1(1+\Phi_3) + \Phi_2(1+\Phi_1) + \Phi_3(1+\Phi_2)] \quad (10)
 \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &= \frac{1}{N} \sum_{\tilde{k}} \sum_{n=1}^6 A_n f(\omega_n), \quad \Phi_2 = \frac{1}{N} \sum_{\tilde{k}} \sum_{n=1}^6 B_n f(\omega_n), \\
 \Phi_3 &= \frac{1}{N} \sum_{\tilde{k}} \sum_{n=1}^6 C_n f(\omega_n)
 \end{aligned}$$

A_n, B_n, C_n are expansion coefficients of the Green functions (5) on the $(\omega - \omega_n)^{-1}$ and $f(\omega_n) = \left[\exp\left(\frac{\omega_n}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$ is Bose-Einstein distribution function, $T_1 = (1+2\Phi_1) \times (1+\Phi_2)(1+\Phi_3) + \Phi_1\Phi_2(1+2\Phi_3)$ and the parameters D_n are expressed through Φ_1, Φ_2 and Φ_3 as follows

$$D_1 = \frac{1}{T_1} (1+\Phi_1)(1+\Phi_2)(1+\Phi_3) \quad , \quad (11)$$

$$D_2 = \frac{1}{T_1} \Phi_1 (1+\Phi_2)(1+\Phi_3) \quad , \quad (12)$$

$$D_3 = \frac{1}{T_1} \Phi_1 \Phi_2 (1+\Phi_3) \quad , \quad (13)$$

$$D_4 = \frac{1}{T_1} \Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 \quad , \quad (14)$$

In the MFA

$$D_{a+1}/D_a = e^{-\frac{\omega_{a+1}-\omega_a}{k_B T}} \quad (15)$$

$$D_2/D_1 = e^{-\frac{\omega_{12}+2V}{k_B T}} = \psi_1 \quad (16)$$

$$D_3/D_2 = e^{-\frac{\omega_{23}}{k_B T}} = \psi_2 \quad (17)$$

$$D_4/D_3 = e^{-\frac{\omega_{34}-2V}{k_B T}} = \psi_3 \quad (18)$$

3. EXCITATION SPECTRUM OF THE TYPE $|\Delta s^z|=2$.

In this case a set of equations for Green functions has a form

$$\begin{vmatrix} \omega - \beta_1 & 0 & b_1 D_{13} & b_2 D_{13} \\ 0 & \omega - \beta_2 & b_2 D_{24} & b_1 D_{24} \\ -b_1 D_{24} & -b_2 D_{24} & \omega + \beta_2 & 0 \\ -b_2 D_{13} & -b_1 D_{13} & 0 & \omega + \beta_1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \langle L_{13}^1 | L_{\pi'}^n \rangle \\ \langle L_{24}^1 | L_{\pi'}^n \rangle \\ \langle L_{13}^2 | L_{\pi'}^n \rangle \\ \langle L_{24}^2 | L_{\pi'}^n \rangle \end{vmatrix}_{\vec{k}, \omega} = \frac{1}{2\pi} \begin{vmatrix} D_{13}^n \delta_{n1} \delta_{\gamma_3} \delta_{\gamma'_1} \\ D_{24}^n \delta_{n1} \delta_{\gamma_4} \delta_{\gamma'_2} \\ D_{13}^n \delta_{n2} \delta_{\gamma_3} \delta_{\gamma'_1} \\ D_{24}^n \delta_{n2} \delta_{\gamma_4} \delta_{\gamma'_2} \end{vmatrix} \quad (19)$$

where

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 4J(0) \sigma + B(0) (9D_{12} + 4D_{23} - 3D_{34}) + \frac{F(0)}{8} (441D_{12} + 484D_{23} - 249D_{34}) + 2V, \\ \beta_2 &= 4J(0) \sigma - B(0) (3D_{12} - 4D_{23} - 9D_{34}) + \frac{F(0)}{8} (249D_{12} + 484D_{23} + 441D_{34}) - 2V, \\ b_1(\vec{k}) &= 3/2 [4B(\vec{k}) + 5F(\vec{k})], \quad b_2(\vec{k}) = 3/2 [4B(\vec{k}) + 11F(\vec{k})] \end{aligned}$$

For $T=0$ we have

$$\omega_1^2(\vec{k}) = \beta_1^2(0) - b_2^2(\vec{k}) \quad (20)$$

$$\omega_2^2(0) = \beta_2^2(0) \quad (21)$$

The dispersion of $\omega_1(\vec{k})$ is connected with the parameters $B(i-j)$ and $F(i-j)$.

It should be mentioned that with the large values of an uniaxial anisotropy (comparing to exchange integral) there is the inversion of energy levels and $|\Delta s^z| \geq 2$ type excitations becomes more preferable. Therefore, the experimental discovery of this type excitations is more probable in magnets with strong anisotropy. Indeed, the same type of excitation ($|\Delta s^z|=2$) with frequency $\nu=119 \text{ cm}^{-1}$ had been observed in the antiferromagnet NiNO_4 [8], which is characterised by the strong uniaxial anisotropy. Spin excitations of the type $|\Delta s^z| \geq 2$ energy gap is determined mainly by the parameters of exchange interactions and hence the frequencies of this excitations in the strong magnets lie in the optical

region (-10^2 cm^{-1}).

Dependence of gaps of type $|\Delta s^z|=2$ on B, F, V for $T=0$ are plotted in Fig.2.

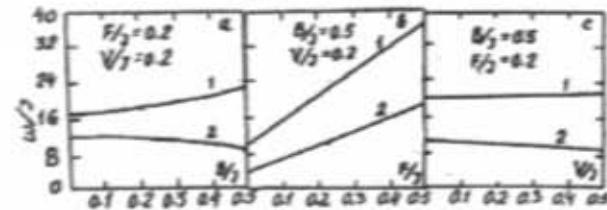


Fig.2. The dependence of energy gap on parameters: B - (a), F - (b), V - (c) of excitation $|\Delta s^z|=2$ for $T=0$ (for s.c.c.).

4. EXCITATION SPECTRUM OF THE TYPE $|\Delta s^z|=3$.

The frequencies of such excitations (which are obtained here for the antiferromagnets for the first time) derive from equation

$$\begin{vmatrix} \omega - q & -t \\ t & \omega + q \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \langle L_{14}^1 | L_{\pi'}^n \rangle \\ \langle L_{14}^2 | L_{\pi'}^n \rangle \end{vmatrix}_{\vec{k}, \omega} = \frac{1}{2\pi} \begin{vmatrix} D_{14}^n \delta_{n1} \delta_{\gamma_3} \delta_{\gamma'_1} \\ D_{14}^n \delta_{n2} \delta_{\gamma_4} \delta_{\gamma'_2} \end{vmatrix} \quad (22)$$

where $q = 6J(0) \sigma + 3B(0) \sigma + F(0) / 16(1071D_{14} + 309D_{23})$, $t = 9F(\vec{k}) D_{14}$

From (22) we have

$$\omega^2(\vec{k}) = q^2 - t^2(\vec{k}) \quad (23)$$

As it is seen, the dispersion of this branch arises only via $F(i-j)$. Dependence of gaps of type $|\Delta s^z|=3$ on B, F is plotted in Fig.3 for $T=0$.

By comparison of excitations of the types $|\Delta s^z|=1, 2, 3$ we obtain that, as in the case of ferromagnet [3], a dispersive branch of the type $|\Delta s^z|=m$ ($m=1, 2, \dots, 2S$) is related with the presence of exchange interactions $(S_i S_j)^m, (S_i S_j)^{m+1}, \dots, (S_i S_j)^{2S}$.

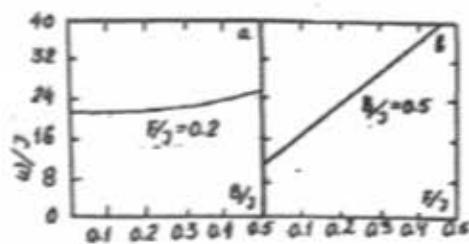


Fig.3. The dependence of energy gap on parameters: B - (a), F - (b), V - (c) of excitation $|\Delta s^z|=3$ for $T=0$ (for s.c.c.).

- [1] E.L.Nagaev. Uspekhi fiz. nauk, 1982, **136**, s.61.
- [2] Yu.M.Seidov, M.B.Guseinov, N.G.Guseinov. Fiz. metal. metallowed, 1985, **59**, p.253.
- [3] Yu.M.Seidov, M.B.Guseinov, N.G.Guseinov. Fiz. metal. metallowed, 1986, **62**, p.1020.
- [4] S.B.Haley, P.Erdos. Phys.Rev., 1972, **B5**, p.1106.
- [5] M.E.Leines, E.D.Jones. Phys.Rev., 1966, **141**, p.525.
- [6] H.-U.Desgranges, J.B.Parkinson. J.Phys.C: Sol. Stat. Phys., 1988, **21**, p.163.
- [7] J.Sivardiere. J.Phys.Chem.Solids, 1973, **34**, p.267.
- [8] V.I.Kutko, V.M.Naumenko, A.I.Zvyagin. Fiz. tverd. tela, 1972, **14**, s.3436.
- [9] K.E.Merabek, R.Birriel, R.L.Carlin, P.B.Hitchcock, K.R.Seddon, J.A.Zora, C.Gang, K.Kopinga. Phys.Rev., 1990, **B42**, p.665.

M.B. Hüseyinov, V.S. Tağıyev, A.M. Suleymanov

BİROXLU QEYRİ-HEYZENBERQ ANTİFERROMAQNİT HƏYƏCANLANMA SPEKTRİ

Qrin funksiyası texnikasında standart-bazis operatorlar metoduna vasitəsilə qeyri-Heyzenberq antiferromaqnitlərin (bu zaman bixotti mibadilə $J(\vec{S}_i \vec{S}_j)$) ilə beraber bikiadratik $B(\vec{S}_i \vec{S}_j)^2$ və oktopolyar $F(\vec{S}_i \vec{S}_j)^3$ mibadilələr de nəzərə alınır) enerji spektri tədqiq edilmişdir. $|ds^z| = 1, 2, 3$ tipli spin həyəcanlanmalarının spektrində dispersiyalı olave budaqlar almışdır. Dispersiyanın mibadilenin tipindən anlıhlı mənyüye edilmişdir.

М.Б.Гусейнов, В.С. Тагиев, А.М. Сулейманов

СПЕКТР ВОЗБУЖДЕНИЯ ОДНООСНОГО НЕГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

Методом стандартных - базисных операторов в технике функции Грина исследован энергетический спектр не-гейзенберговского антиферромагнетика (в этом случае, наряду с билинейным обменом $J(\vec{S}_i \vec{S}_j)$, учитываются также биквадратные $B(\vec{S}_i \vec{S}_j)^2$ и октуполярные $F(\vec{S}_i \vec{S}_j)^3$ обмены). Получены дополнительные ветви с дисперсией для спиновых возбуждений типа $|ds^z| = 1, 2, 3$. Установлена зависимость дисперсии от типа обмена.

Редактор: Р.Р. Гусейнов

SPIN WAVES IN A MAGNETIC SUPERLATTICE

V.A. TANRIVERDIEV, V.S. TAGIYEV, S.M. SEYID-RZAYEVA

Institute of Physics of the Academy Sciences of Azerbaijan

370143, Baku, H.Javid str., 33

(Received 16.01.96)

A superlattice consisting of alternating layers of two simple-cubic Heisenberg antiferromagnets is considered. The dispersion equation for spin waves propagating in the superlattice is derived by the transfer-matrix method. The result is illustrated numerically.

Magnetic multilayer structures have been the subject of growing interest in recent years. Excitation spectra, some fundamental properties of periodic magnetic superstructures or magnetic superlattices have been analysed theoretically in many special cases. For example, detailed theoretical calculations for magnetic multilayers are discussed in Refs. [1-3].

In this paper we consider a simple model of a superlattice, namely alternating simple-cubic antiferromagnets in which the interfaces are (001) planes. Only the nearest-neighbour exchange interaction is taken into account. Our purpose is to derive a general dispersion relation for the spin-wave propagating in the direction perpendicular to the layers by the transfer-matrix method. This theoretical approach is analogous to one from the Ref. [1], where simple-cubic ferromagnets are considered.

Let us describe the geometry of the system shown in Fig. 1. The elementary unit of a superlattice consists of atomic layers n_1 of material 1 and atomic layers n_2 of material 2. Both materials are taken to be simple-cubic Heisenberg antiferromagnets having the following bulk parameters: the exchange constants J_1 , Lande factors g_1 , spins S_1 ($i=1,2$), anisotropy fields $H_1^{(A)}$ and lattice constant a . The exchange constant between constituents is J . We define $m=n_1+n_2$ such that the periodic distance is $D=ma$. Cell 1 is defined to run from $(1-1)ma+a$ to $1ma$.

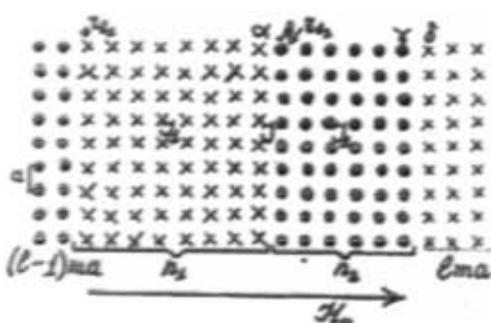


Fig. 1. A superlattice model consisting of alternating layers of two simple-cubic Heisenberg antiferromagnets.

The Hamiltonian of the system can be written in the form

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{n,k} \sum_{\delta_{12}} J_{n,n}(S_{n,k} S_{n,k+\delta_{12}}) + \sum_{n,k} J_{n,n+1}(S_{n,k} S_{n+1,k}) - \\ & - \sum_{n,k} g_n \mu H_n^{(A)} \cdot (S_{n,k}^{(a)} - S_{n,k}^{(b)}) - \mu H_0 \sum_{n,k} g_n \{ S_{n,k}^{(a)} + S_{n,k}^{(b)} \}, \end{aligned} \quad (1)$$

where the first term describes the intra-atomic layer exchange interactions, the second term describes the inter-atomic layer exchange interactions and the last one includes the Zeeman and magnetic anisotropy energies. n is the index of atomic layer and k describes the position of a lattice site in this layer, the summation over δ_{12} denotes the summation over in-plane nearest neighbours. External static magnetic field H_0 is assumed to be parallel to the axis z .

The dispersion equation for a bulk spin-wave is found within random-phase-approximation (RPA) from the equation of motion for the operator $S_i^z - S_i^{z(A)} + iS_i^x$. Using the equation of motion, one finds the following system of equations corresponding to sublattices A and B:

$$\begin{cases} \lambda_n^a S_{n,k\downarrow}^z - J_{n,n} \sum_{\delta_{12}} S_{n,k\downarrow+\delta_{12}}^z - J_{n,n+1} S_{n+1,k\downarrow}^z = 0 \\ \lambda_n^b S_{n,k\downarrow}^z - J_{n,n} \sum_{\delta_{12}} S_{n,k\downarrow+\delta_{12}}^z - J_{n,n+1} S_{n+1,k\downarrow}^z = 0 \end{cases}, \quad (2)$$

where

$$\begin{cases} \lambda_n^a = (\hbar\omega - \mu g_n (H_0 + H_n^{(A)})) / S_n^z + J_{n,n} z_{12} S_n^z / S_n^z + J_{n,n+1} z_{12} S_{n+1}^z / S_n^z \\ \lambda_n^b = (\hbar\omega - \mu g_n (H_0 - H_n^{(A)})) / S_n^z + J_{n,n} z_{12} S_n^z / S_n^z + J_{n,n+1} z_{12} S_{n+1}^z / S_n^z \end{cases}. \quad (3)$$

Here the RPA $\langle S_{n,k\downarrow}^z \rangle = S_n^z$, $\langle S_{n,k\downarrow}^z \rangle = S_n^z$ and the general solution $S_{n,k\downarrow}^z = \exp(ikr - iwt)$ have been done, also z_{12} is the number of nearest neighbours in the atomic layer ($z_{12}=4$ in the considered case).

In the particular case, after passing to the momentum representation, one can find the bulk spin-wave dispersion curve in medium 1 [4] by using the equations (2) and (3):

$$\hbar\omega = g_1 \mu H_0 + g_2 \mu H_0^{(1)} \left[\left(1 + \frac{H_0^{(1)}}{H_0^{(2)}} \right)^2 - \gamma_k^2 \right]^{1/2}; J_z S_z = g_2 \mu H_0^{(1)}, \quad (4)$$

$$S_n^z = -S_n^z = S,$$

γ_k is defined as

$$\gamma_k = \gamma_{-k} = \frac{1}{z} \sum_{\delta} e^{ik\delta}.$$

$\delta = \{\delta_{12}\}$ is the position vector, which joins the atom under consideration with its nearest neighbour.

We now consider the superlattice and find the spin-wave dispersion equations solving the equations of motion for the spin operators S_i^z in the RPA. A spin, which isn't in an interface layer, labelled by α , β , γ , δ in

Fig.1, has the same nearest-neighbour environment. Therefore, the spin-wave amplitudes must be given within each component by a linear combination of the positive- and negative-going solutions for the bulk medium:

$$S_{\alpha,\beta\gamma}^{\pm} = [A_{\gamma}^{\pm} \exp[i k_{\alpha}(r - r_{\gamma})] + B_{\gamma}^{\pm} \exp[-i k_{\alpha}(r - r_{\gamma})]] \exp(-i \omega t) , \quad (5)$$

$$S_{\alpha,\beta\gamma}^{\pm} = [C_{\gamma}^{\pm} \exp[i k_{\alpha}(r - r_{\gamma})] + D_{\gamma}^{\pm} \exp[-i k_{\alpha}(r - r_{\gamma})]] \exp(-i \omega t) ,$$

in component 1, cell 1;

$$S_{\alpha,\beta\gamma}^{\pm} = [C_{\gamma}^{\pm} \exp[i k_{\alpha}(r - r_{\gamma})] + D_{\gamma}^{\pm} \exp[-i k_{\alpha}(r - r_{\gamma})]] \exp(-i \omega t) , \quad (6)$$

$$S_{\alpha,\beta\gamma}^{\pm} = [C_{\gamma}^{\pm} \exp[i k_{\alpha}(r - r_{\gamma})] + D_{\gamma}^{\pm} \exp[-i k_{\alpha}(r - r_{\gamma})]] \exp(-i \omega t) ,$$

in component 2, cell 1.

The phase factors $\exp(\pm i k_{\alpha} r_{\gamma})$ and etc. are inserted for the algebraic convenience. Here $r_{\gamma_1}, r_{\gamma_2}$ are the positions of the left-hand layers of the corresponding components in cell 1. To derive the dispersion equation we use the transfer-matrix method. Solving Eq.(2) for layers α and β , and also γ and δ , we obtain the matrix relations between amplitudes in A sublattices

$$H \begin{pmatrix} A_{\alpha}^a \\ B_{\alpha}^a \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} C_{\alpha}^a \\ D_{\alpha}^a \end{pmatrix} , \quad (7)$$

and

$$K \begin{pmatrix} A_{\alpha+1}^a \\ B_{\alpha+1}^a \end{pmatrix} = H \begin{pmatrix} C_{\alpha+1}^a \\ D_{\alpha+1}^a \end{pmatrix} , \quad (8)$$

where the explicit forms of the matrices are given in Appendix. These equations combine to yield a transfer-matrix T^a

$$\begin{pmatrix} A_{\alpha+1}^a \\ B_{\alpha+1}^a \end{pmatrix} = K^{-1} H' K^{-1} H \begin{pmatrix} A_{\alpha}^a \\ B_{\alpha}^a \end{pmatrix} = T^a \begin{pmatrix} A_{\alpha}^a \\ B_{\alpha}^a \end{pmatrix} . \quad (9)$$

The condition of solvability of Eq.(2) gives the following expression

$$\frac{\lambda_1^a}{\lambda_2^a} = \frac{\lambda_1^b}{\lambda_2^b} \quad \text{or} \quad \omega_1^2 = \omega_2^2, \quad \text{where:} \quad (10)$$

$$\omega_1 = \frac{A_{\alpha}^b}{A_{\alpha}^a} = \frac{B_{\alpha}^b}{B_{\alpha}^a} , \quad \omega_2 = \frac{C_{\alpha}^b}{C_{\alpha}^a} = \frac{D_{\alpha}^b}{D_{\alpha}^a} .$$

One can show that the transfer-matrix T^b is the same, i.e. $T^a = T^b$, then we can write

$$\begin{pmatrix} A_{\alpha+1}^b \\ B_{\alpha+1}^b \\ A_{\alpha+1}^d \\ B_{\alpha+1}^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T^a & 0 \\ 0 & T^b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\alpha}^b \\ B_{\alpha}^b \\ A_{\alpha}^d \\ B_{\alpha}^d \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} A_{\alpha}^b \\ B_{\alpha}^b \\ A_{\alpha}^d \\ B_{\alpha}^d \end{pmatrix} , \quad (11)$$

The matrix T has the property that its determinant is equal to unity. According to Bloch's theorem for a periodic structure, eigenvalues of T should be $\exp(\pm i QD)$, where Q is the normal component of the wave-vector describing the propagation along the axis of the SL. The dispersion equation for the spin waves in the SL can be written in the following form:

$$\cos QD = \frac{1}{2} (T + T^{-1}) - \frac{1}{2} \operatorname{Tr} T^2 \quad (12)$$

The expression for the elements of the transfer matrices may be defined. We only give in the Appendix the explicit real form of the dispersion equation for the case when k_1 and k_2 are real.

It can be verified from equation A(8) that when both media are identical, $J_1=J_2=J$, $d_1=d_2$ and $k_1=k_2$, the dispersion equation reduces to

$$\cos QD = \cos 2kd = \cos^2 kd - \sin^2 kd \quad (13)$$

Equation (12) being the main result of this paper describes the propagation of the spin-waves in the considered magnetic superlattice. For simple numerical illustration, we choose the case of normal incidence, $k_x=k_y=0$, $k=k_1 \neq 0$. The bulk spin-wave dispersion curves of the component media 1 and 2 for a particular choice of parameters are shown in Fig. 2(a), while Fig. 2(b) shows the spin-wave dispersion curve of the superlattice. The dispersion curves are drawn in the frequency range $1 < \hbar\omega/g\mu H_0 < 3$. In the frequency range where the both wave-vectors k_i ($i=1, 2$) are real, the dispersion curve of the superlattice exhibits broad pass bands and narrow-stop bands. When at least one of the wave-vectors is complex, the pass bands are narrow and the stop bands are broad. The dispersion curves for both the bulk and the superlattice spin-waves move up with increasing anisotropy field.

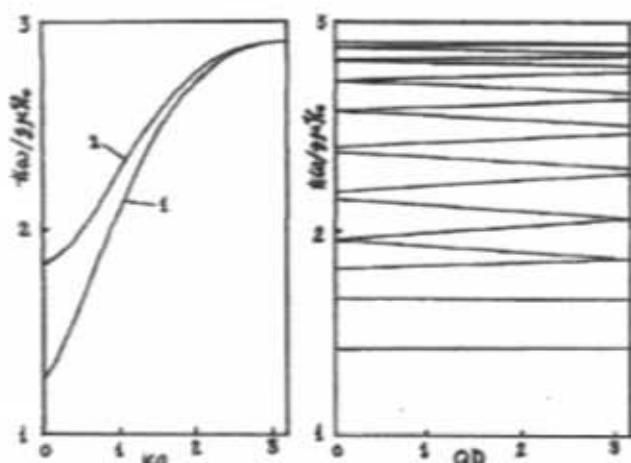


Fig.2. (a) Bulk and (b) superlattice spin-waves dispersion graphs for (001) propagation with parameters

$$J/J_1=3/2; J/J_2=3/4; H_1^{(1)}/H_2^{(1)}=0.1; H_2^{(1)}/H_2^{(2)}=0.1; H_0/H_2^{(1)}=0.5; H_0/H_2^{(2)}=0.55.$$

We are grateful to N.B. Mustafayev for the computer calculations and graphic constructions.

APPENDIX

The matrices appearing in equations (7) and (8) are

$$H = \begin{pmatrix} \bar{f}_1 t_1 V_1 & \bar{f}_1 \bar{t}_1 \bar{V}_1 \\ \bar{f}_1 t_1 J & \bar{f}_1 \bar{t}_1 J \end{pmatrix}, \quad A(1)$$

$$H' = \begin{pmatrix} \bar{f}_2 t_2 V_2 & \bar{f}_2 \bar{t}_2 \bar{V}_2 \\ \bar{f}_2 t_2 J & \bar{f}_2 \bar{t}_2 J \end{pmatrix}, \quad A(2)$$

$$K = \begin{pmatrix} J & J \\ \bar{V}_1 & V_1 \end{pmatrix}, \quad A(3)$$

$$K' = \begin{pmatrix} J & J \\ \bar{V}_2 & V_2 \end{pmatrix}, \quad A(4)$$

where

$$f_i = e^{ik_i a}, \quad \bar{f}_i = 1/f_i, \quad i=1,2 \quad A(5)$$

$$t_i = e^{in_i k_i a}, \quad \bar{t}_i = 1/t_i, \quad i=1,2$$

$$V_1 = J_1 (P_1 + E_1), \quad P_1 = \sqrt{x_1^2 x_2^2} - z \gamma_{k_1}, \quad A(6)$$

We can find the simpler forms for P_1 using Eq.(3) and (4)

$$P_1 = \frac{1}{J_1} \sqrt{\left(\frac{J}{J_1} - 1\right)^2 + 2z\left(\frac{J}{J_1} - 1\right)\left[1 + \frac{H_1^{(0)}}{H_2^{(0)}}\right] + z^2 \gamma_{k_1}^2} - z \gamma_{k_1}. \quad A(7)$$

For the case when k_1 and k_2 are both real, equation (12) can be written in the explicit form

$$\cos QD = \frac{1}{2J_1 J_2 J^2 \sin k_1 a \sin k_2 a} \cdot \operatorname{Re}(T_{II}^d), \quad A(8)$$

with

$$\operatorname{Re}(T_{II}^d) = J_1^2 J_2^2 [P_1^2 \sin a_1 k_1 + 2p_1 \sin d_1 k_1 + \sin \bar{a}_1 k_1] - [P_1^2 \sin a_2 k_2 + 2p_2 \sin d_2 k_2 + \sin \bar{a}_2 k_2] - 2J_1^2 J_2^2. \quad A(9)$$

$$[P_1 \sin a_1 k_1 + \sin d_1 k_1] [P_2 \sin a_2 k_2 + \sin d_2 k_2] + J^2 \sin a_1 k_1 \sin a_2 k_2,$$

$$\alpha_i = d_i - a, \quad i=1,2; \quad \bar{\alpha}_i = d_i + a, \quad i=1,2. \quad A(10)$$

- [1] E.L.Albuquerque, P.Fulko, E.F.Sarmento and D.R.Tilley. Solid State Commun., v.58, p.41(1986)
 [2] Y.M.Seidov, N.F.Gashimzade, R.J.Tagieva. J.Mag. and Magnetic Mater., v.136, p.88(1994)

- [3] R.E.Camley, T.S.Rahman, D.L.Mills. Phys.Rev.B, v.27, p.261(1983)
 [4] V.V.Eremenko. Vvedenie v opticheskuyu spectroskopiyu magneticov. Naukova dumka, Kiev, 1975.

V.A. Taariverdiyev, V.S. Tağıyev, S.M. Seyid-Rzayeva

İFRAT MAQNİT QƏFƏSLƏRİNDE SPİN DALĞALARI

İki sədə kubik Heyzenberq antiferromaqnetikdən təşkil olunmuş ifrat qəfəs hələnə baxılmışdır. Çevirme-matrisa metodun-dan istifadə edərək belə ifrat qəfəsində yayılan spin dalğaları üçün disperziya tenliyi alınmışdır. Nəticə kəmiyyətə qızışdırılmışdır.

B.A. Taariverdiyev, B.S. Tağıyev, S.M. Seyid-Rzayeva

СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ В МАГНИТНЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ

Рассматривается сверхрешетка, состоящая из чередующихся слоев двух простых кубических Гейзенберговских антиферромагнетиков. С помощью метода трансфер-матрицы выводится дисперсионное уравнение, описывающее распространение спиновых волн в сверхрешетке. Результаты иллюстрируются количественно.

Редактор: Р.Р. Гусейнов

УГЛОВАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРА ЭПР МОНОКРИСТАЛЛОВ Ga_2S_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ

И.М. АСКЕРОВ, М.А. НИЗАМЕТДИНОВА, Х.Ф. ГАДЖИЕВ

Азербайджанский Инженерно-Строительный Университет,

Баку, ул. А. Султановой 5

(Поступило 05.11.95)

В температурном диапазоне 3.7+300 К исследована угловая и температурная зависимость спектра ЭПР монокристаллов Ga_2S_3 , легированных европием. При взаимно перпендикулярной ориентации магнитного поля \vec{H} и кристаллографического <110>, обнаружено расщепление сверхтонкой структуры (СТС). Интенсивность спектров подчиняется закону Кюри в диапазоне температур 3.7+10 К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается уменьшение относительной интенсивности спектров ЭПР, которая связана с действием спин-решеточной релаксации.

Электронная структура примесных атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) в полупроводниках типа $A_2^{III}B_3^{IV}$ со структурой алмаза и цинковой обманки изучается сильнее 10 лет. Известно, что в основном, в этих соединениях РЗЭ является примесью замещения [1]. Представляет интерес изучение состояния центров, образуемых РЗЭ в соединениях типа $A_2^{III}B_3^{IV}$, имеющих дефектную кристаллическую структуру. Высокая концентрация собственных дефектов-вакансий в этих соединениях позволяет предположить иное, по сравнению с исследованными ранее полупроводниками, поведение примеси РЗЭ [2].

Электронная конфигурация свободного атома европия $4f^7 6s^2$, т.е. его f -оболочка, заполнена наполовину и симметрична. По своей электронной структуре европий является аналогом марганца из 3d-ряда. Известно, что Mn сохраняет внутреннюю оболочку невозмущенной, отдавая на связь только два s -электрона. Такого же поведения можно ожидать и от европия в соединении $A_2^{III}B_3^{IV}$ [3].

Изучались поликристаллические образцы соединений Ga_2S_3 , легированных европием. При этом европий предварительно растворялся в жидком галлии при 1100°C в течение 8 ч. Содержание примеси контролировалось методами атомно-адсорбционного и рентгено-флуоресцентного анализа.

Измерение ЭПР проводилось на спектрометрах SE/X-2543 и ER-220Д фирмы "Bruker" в интервале температур 3.7+300 К.

Спектры ЭПР поликристаллических образцов $Ga_2S_3<Eu>$ наблюдались во всем использованном интервале температур и практически совпадали по форме.

В температурном диапазоне 3.8+300 К исследован ЭПР монокристаллов Ga_2S_3 , легированных европием. Концентрация европия при введении составляла 2.5 и 5%. Помимо ЭПР одиночных ионов Eu^{3+} и обменно-связанных пар европия, во всех исследованных кристаллах наблюдается переход с практическим изотропным g -фактором, равным 4.18 ± 0.02 . Переход состоит из наложенных друг на друга серий переходов сверхтонкой структуры (СТС). СТС обладает аксиальной симметрией: расщепление СТС максимально при взаимно перпендикулярной ориентации магнитного поля и кристаллографического направления <110> и составляет (22 ± 5) Гц (рис. 1, б). При H параллельном оси <110> СТС не наблюдается (рис. 1, а).

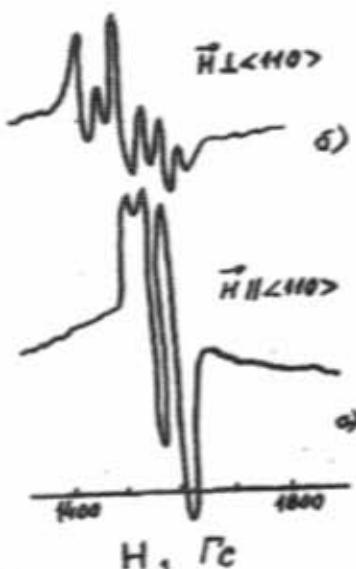


Рис. 1. Спектр ЭПР в монокристаллах $Ga_2S_3 <Eu>$ при $T=3.8$ К

Интенсивность сигнала подчиняется закону Кюри в диапазоне температур до 10 К. Уменьшение относительной интенсивности при дальнейшем повышении температуры образца может быть связано с действием спин-решеточной релаксации (широкие линии).

Угловая зависимость спектра ЭПР монокристалла Ga_2S_3 представлена на рис. 2 при температуре 3,8 К, где магнитное поле расположено в плоскости <110>, а угол θ образуется направлением магнитного поля и осью, связывающей два ближайших центра Eu . Угловая зависимость $Ga_2S_3 <Eu>$ может быть описана гамiltonианом:

$$\vec{H} = DS_z^2 + g_s \beta \vec{H} S_z \sin \theta$$

где G_s - значение g -фактора, определяемое вдоль направления, где переход ЭПР разрешен, β - магнетон Бора, DS_z - симметричный тензор с компонентами S_z ; \vec{H} - напряженность магнитного поля. Расчет угловой зависимости проводился для пар, лежащих в различных плоскостях. Кроме пары, лежащей в плоскости вращения магнитного поля <110>, существуют также

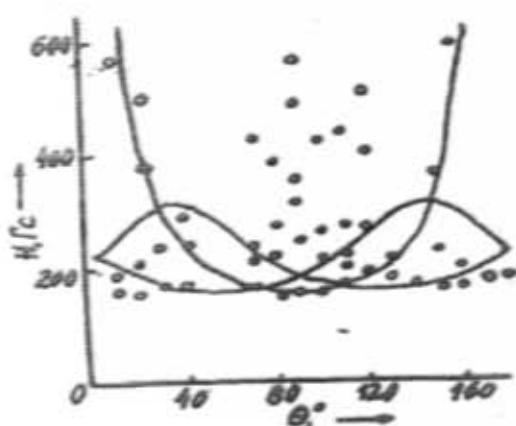


Рис.2. Угловая зависимость спектра ЭПР монокристалла Ga_2S_3 < Eu >, о - экспериментальные данные, сплошные кривые - теоретический расчет.

пары с осью, перпендикулярной плоскости $\langle 110 \rangle$ и две пары плоскости $\langle 110 \rangle$, повернутые на 90° относительно друг друга. Влияние температуры на спектр ЭПР проявляется в сдвиге линий g -фактора, равного 2, и их значительном уширении с повышением температуры. Для анализа зависимости смещения переходов магнитного поля от температуры величина магнитного поля представлялась в виде полинома по температуре:

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + AT + BT^2 + CT^3$$

В этом случае постоянный член в разложении будет давать величину магнитного поля при $T=0$, которая позволяет вычислить g -фактор из условия резонанса:

$$\hbar v = 2g\beta H_0$$

Экстраполируя экспериментальные данные для обменного уровня с $S_z=1$, Ga_2S_3 < Eu >, и найдя численные параметры полинома при $T=0$, находим величины $H_0=770$ и $g=4,20$. Температурная зависимость относительной интенсивности спектров монокристаллов Ga_2S_3 имеет колоколообразный вид (рис.3).

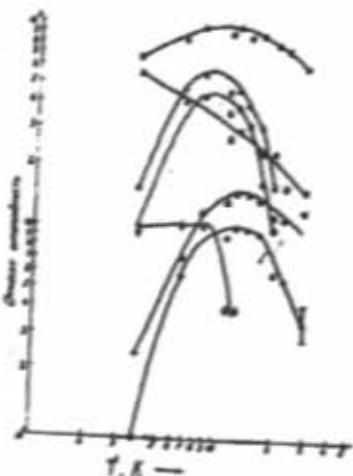


Рис.3. Температурная зависимость относительной интенсивности спектра ЭПР монокристаллов Ga_2S_3 < Eu > при $\phi=70^\circ$.

Экстремум функции для $S_z=1$ приходится на значение температуры $T=12,6$ для $g=2$ при $T=16,6$ К. Оценка g -фактора из температурной зависимости первого момента спектра ЭПР, влияние температуры на спектр ЭПР, его угловая зависимость позволяют утверждать, что в этом образце существуют обменно-взаимные центры Eu^{2+} , характеристики которого, подобно характеристикам Gd^{3+} , приведены в [4].

- [1] В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захарченко. ФТП, 1990, т.24, в.4, с.610-630.
- [2] И.М. Аскеров, В.Ф. Кобелев, В.Ф. Мастеров, О.Б. Тагиев, К.Ф. Штыльман, Л.Ф. Лихолит. ФТП, 1989, т. 23, в. 7, с.1307.

- [3] И.М. Аскеров, Ф.Ш. Айдаев, Г.К. Асланов, В.Ф. Мастеров, Б.Г. Тагиев. ФТП, 1991, т.25, в.11, с.2042-2046.
- [4] Л.Ф. Захаренков, С.П. Марков, В.Ф. Мастеров, К.Ф. Штыльман. ФТП, 1985, т.19, в.10, с.1841.

İ.M. Əsgərov, M.Ə. Nizamətdinova, H.F. Nasiyev

YEVROPİUMLA AŞQARLANMIŞ Ga_2S_3 MONOKRİSTALININ EPR SPEKTRLƏRİNİN BUCAQ VƏ TEMPERATUR ASILILIĞI

3,7-300 K temperatur diapazonunda evropiumla aşqarlanmış Ga_2S_3 monokristalının EPR spektrlerinin bucaq ve temperatur astılığı tədqiq edilmişdir.

$\langle 110 \rangle$ kristalloqrafik istiqaməti ilə maqnit sahəsinin qarşılıqlı perpendikulyar orientasiyası zamanı spektrin ince ifrat quruluşu (IIQ) məlumatı aşkar olunmuşdur. 10 K-nə qədər temperatur diapazonunda spektrin intensivliyi Kyüri qanunu təbə olur. Temperaturun soorakı artımı zamanı spektrin nisbi intensivliyinin azalması müşahidə olunur ki, bu da spin-qefos relaksasiyası ilə əlaqələndirilir.

LM. Askerov, M.A. Nizametdinova, Kh.F. Gadjiyev

ANGLE AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF EPR SPECTRUM OF Ga_2S_3 MONOCRYSTAL
DOPED BY Eu

The angle and temperature dependence of EPR spectra of Ga_2S_3 monocrystals doped by Eu has been investigated in the temperature range 3.7-300 K. Splitting of superfine structure of spectrum (SSS) when magnetic field is perpendicular to <110> crystallographic direction has been found. The intensity of the spectra obeys Curie law in the temperature range 3.7-10 K. At further increasing of temperature the relative intensity of EPR spectra decreases, which is related to the effect of the spin-lattice relaxation.

Редактор: Б.Г. Тагиев

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

З.А. ИБРАГИМОВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

(Поступило 18.01.96)

В работе обсуждаются итоги исследований линейных и нелинейных оптических свойств некоторых кристаллических ($GaSe$ и $InSe$) и стеклообразных (V_2O_3 - TeO_2 , V_2O_5 - Me_2O - TeO_2) халькогенидов и их связи со структурными особенностями в статическом и динамическом режимах. Исследования проводились методами ИК-, КР- и ЭПР-спектроскопии с использованием лазерных источников излучения, способных генерировать импульсы длительностью в десятки фемтосекунд.

Твердые тела, одними из компонентов которых являются халькогениды (S , Se , Te), образуют широкий класс соединений, обладающих металлическими, полупроводниками и стеклообразными свойствами. Среди этих материалов следует особо выделить полупроводниковые соединения группы A^3B^6 (GaS , $GaSe$, $GaTe$, $InSe$ и их твердые растворы), исследования которых были начаты в Институте Физики Академии Наук Азербайджана [1-3]. К наиболее ярким результатам этих исследований можно отнести обнаружение индуцированного излучения, эффективных нелинейных свойств и электретных состояний в селениде галлия [4-6]. Однако, исследования нелинейных свойств и резонансного поведения экситонов в кристаллах группы A^3B^6 проводились, в основном, в статическом режиме с использованием лазерных источников с непрерывным излучением.

Настоящая статья подводит итоги работ, проведенных автором за последние несколько лет, по исследованию линейных и нелинейных оптических свойств некоторых кристаллических и стеклообразных полупроводниковых халькогенидов и их связи со структурными особенностями в статическом и динамическом режимах, с использованием методов ИК-, КР-, ЭПР- и лазерной спектроскопии и применением лазерных источников излучения, способных генерировать импульсы длительностью в несколько десятков фемтосекунд.

Кристаллы селенидов галлия и индия выращивались методом Бриджмена. Идентификация возможных полигипсов кристаллов проводилась методами длинноволновой ИК- и КР-спектроскопии. Одновременная активность низкочастотных мод (19 cm^{-1} $GaSe$; 17 cm^{-1} $InSe$) в ИК- и КР-спектрах и сопоставление результатов поляризационных исследований с предсказаниями теории симметрии для различных модификаций, позволили однозначно идентифицировать кристаллы, как e -полигипп, группы симметрии D_{3h}^1 . Такой интерпретации не противоречило обнаружение сигнала генерации второй гармоники в кристаллах при их возбуждении различными лазерными линиями, а также результаты исследований их нелинейных свойств. Стеклообразные халькогениды синтезировались методом высокотемпературной варки с резким охлаждением получасового расплава. Контроль аморфности и устойчивости синтезированных образцов проводился с помощью рентгенодифрактометра

марки ДРОН-2 и периодической записью спектров ЭПР.

Большой интерес представляют исследования нелинейных преобразований ультракоротких лазерных импульсов в кристаллах селенидов галлия и индия. В кристаллах $GaSe$ впервые удалось наблюдать генерацию ультракоротких импульсов в спектральном диапазоне $3,0$ - $18,0 \text{ мкм}$ путем смешения излучений $YAG : Nd^{3+}$ лазера (1,06 мкм) и лазера на красителях (№ 9860 - 1,1 - 1,15 мкм; № 5 - 1,15 - 1,4 мкм) (спектральная ширина и длительность генерируемых в кристалле импульсов $\Delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$ для $\nu = 988 \text{ см}^{-1}$, $t = 1 \text{ ps}$), и в той же области спектра осуществлялась параметрическая суперлюминесценция с использованием в качестве источника накачки импульсов длительностью 110 пс генерируемых $YAG : Er$ лазером (2,94 мкм) [7-9].

Воздействие мощных возбуждающих световых импульсов на кристаллы $GaSe$ и $InSe$ приводило к квантовым осцилляциям оптического пропускания. Так при плотностях мощности световых импульсов 100 ГВт/см² и длительности 50 фс наблюдалась квантовые осцилляции, в оптическом пропускании $GaSe$ с периодом осцилляции 250 фс и $InSe$ 287 фс. Осцилляции можно отнести к возбуждению в кристаллах когерентных неполярных оптических фонов симметрии A_1^1 ($GaSe$ - 134 cm^{-1} , $InSe$ 115 cm^{-1}). На рисунке приведена зависимость дифференциального пропускания свежескошотых пластин кристалла $GaSe$ толщиной 1,5 мм при комнатной температуре от времени задержки t_s между возбуждающим и пробным импульсами. Из вставки в рисунок виден экспоненциальный спад амплитуды с постоянной затухания $\mu^{-1} = (2.4 \pm 0.2) \text{ ps}$. Как видно из рисунка, поглощение и наведенное поглощение, наблюдаемые при воздействии возбуждающих импульсов, получаются максимальными в момент, когда время задержки t_s равно нулю. С увеличением времени задержки величина поглощения резко падает и релаксирует со временем к установленному значению. Причиной просветления может быть самозкранировка экситонов и их экранировка свободными носителями [10]. При достаточно сильной экранировке, когда достигается критическая длина экранирования r_c , имеет место экситонный переход Мотта в металлическую фазу диссоциированных электронно-дырочных пар. При расстоянии между

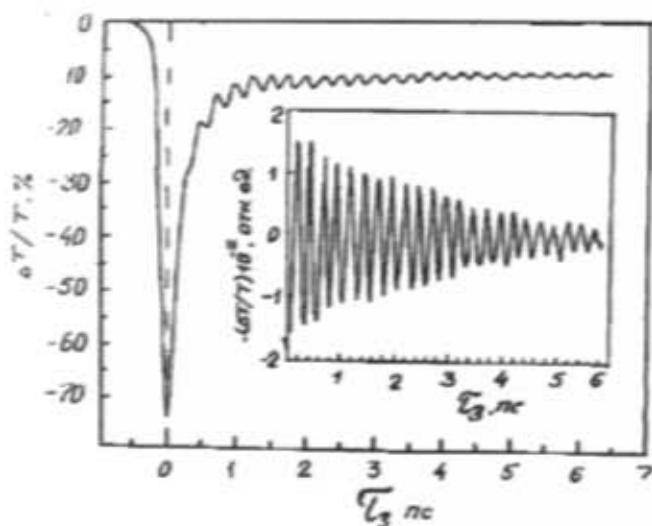


Рис. Зависимость дифференциального пропускания GaSe от времени задержки.

ду экситонами $r_s < r_s^M$ (r_s^M - соответствует кристаллической концентрации Мотта), когда система переходит в металлическое состояние, экситоны в кристалле не образуются [8]. Согласно работе [8], экситонный переход Мотта в GaSe размыт, и для различных образцов этот переход может проявляться при различных значениях N_m . Сравнивая результаты работ [5-8], можно предположить, что концентрация, при которой может происходить переход Мотта в GaSe, лежит в пределах $N_m = 1,4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При низких значениях концентрации предел Мотта не достигается, и наблюдавшееся просветление оказывается связанным с самоокрашиванием экситонов и их экранировкой свободными носителями приграничной области перехода Мотта. В пользу последнего говорят оценки значения ренормализованной ширины запрещенной зоны GaSe. При повышенных плотностях энергии возбуждения верхняя граница перехода Мотта превышает, и значение ренормализованной ширины запрещенной зоны получается ниже энергетического положения основного состояния прямых свободных экситонов. Зависимость значения ширины ренормализованной запрещенной зоны $E_g(\text{рен})$ от плотности энергии F (МДж/см²) (Таблица) была рассчитана, используя выражения, полученные в работах [11,12]:

$$E_g(\text{рен}, F) = E_{g(0)} + R_y \left[\frac{a + b + m_s}{c + dm_s + m_s^2} \right], \quad (1)$$

где $E_g(\text{рен})$ и $E_{g(0)}$ - значения ширины ренормализованной и запрещенной зоны, определенные из измерений в линейном режиме; R_y - энергия связи экситона; a , b , c и d - константы, независящие от материала и равные: $a = -4,8316$; $b = -5,0879$; $c = 0,0152$ и $d = 3,0426$, m_s - среднее расстояние между электронно-дырочными парами:

$$\mu_s = \left[\left(\frac{4}{3} \rho a^2 \right)^{1/3} N^{-1/3} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где ρ - боровский радиус экситона, N - концентрация возбужденных пар, оцениваемая как:

$$N = \frac{F(1-R)\alpha}{E_g}, \quad (3)$$

где F - плотность возбуждения, R - коэффициент отражения и α - коэффициент поглощения; E_g - ширина запрещенной зоны.

Исследование дифференциального пропускания привело к наблюдению в кристаллах селенида галлия экситонного эффекта Штарка.

Изучение нелинейных оптических свойств селенидов галлия и индия в области резонанса прямых свободных экситонов позволили определить нелинейную константу d_{22} селенида индия с использованием четырех лазерных источников $YAG: Nd^{3+}$ (1,06 мкм), $GaF^2 D^{3+}$ (2,36 мкм), CO (5,3 мкм) и CO_2 (10,6 мкм). В экспериментах измерялся максимум интенсивности второй гармоники, прошедшей через кристалл. Сигнал сравнивался с аналогичным для селенида галлия, нелинейная константа которого $d_{22} = 6 \times 10^{-11} \text{ мВ}^{-1}$ известна. Значение нелинейной константы для селенида индия получилось равным $d_{22} (InSe) = 0,9 \times 10^{-11} \text{ мВ}^{-1}$. Для кристалла селенида индия определены также значения углов фазового синхронизма: $\theta = 120^\circ 40'$ (5,3 мкм), $\theta = 190^\circ 50'$ (2,36 мкм) и $\theta = 15^\circ$ (10,6 мкм). Отсюда следует, что селенид индия наряду с селенидом галлия является перспективным материалом для нелинейных преобразований лазерных излучений в среднем ИК-диапазоне. Более того, в сравнении с кристаллом GaSe, селенид индия обладает большей областью

Таблица
Зависимость значений ренормализованной ширины запрещенной зоны GaSe от плотности возбуждения.

F МДж/см ²	$\Delta T/T$ при $\Delta t=0$	$\Delta \alpha, \text{см}^{-1}$ при $\Delta t=0$	$(1) N_{\max} \times 10^{17}$ (см ⁻³)	$(2) N_{\max} \times 10^{17}$ (см ⁻³)	$E_g(\text{рен})$ (эВ)	$\Delta E = E_g(0) - E_g(\text{рен})$
0.01	0.062	0.27	0.17	0.17	2.001	0.010
0.10	0.86	0.37	1.7	2.9	1.998	0.022
1.1	0.40	1.72	1.8	4.6	1.995	0.025
2.8	0.58	2.50	4.7	9.3	1.987	0.033
4.75	0.80	3.45	7.9	20.3	1.978	0.042
7.7	0.94	4.05	13.0	34.0	1.969	0.051
9.1	0.75	3.23	15.0	38.0	1.965	0.055

прозрачности 1-22 мкм, что позволяет надеяться на перспективу использования кристаллов этого соединения при решении прикладных задач нелинейной оптики в более длинноволновой области спектра.

С целью обобщения приведенных выше результатов был проведен анализ связи оптических свойств сложных стеклообразных халькогенидов V_2O_5 - TeO_2 , V_2O_5 - Me_2O - TeO_2 ($Me = Li, Na, K, Rb, Cs$) с их структурой и составом [13,14]. Результаты измерений спектров ИК-пропускания стекол и их спектры пропуска-

ния в видимой области спектра показали смещение длины волн соответствующих максимумов отражения и пропускания с ростом содержания модификатора и с переходом к более тяжелым окислам щелочных металлов. Сделано предположение, что это смещение может быть связано с увеличением числа полигидров с более длинными расстояниями $Te-O$ и металло-кислород, входящих в металло-тетрапрокислородную группировку.

- [1] Г.Б. Абдуллаев, Л.А. Кулевский, А.М. Прохоров, А.Д. Савельев, Э.Ю. Салаев, В.В. Смирнов. Письма в ЖЭТФ, т. 16, №3, с. 130-133, 1972.
- [2] Г.Б. Абдуллаев, Э.Ю. Салаев, В.М. Салманов. В сб. Баку, Элм, с. 137, 1979.
- [3] К.Р. Аллахвердиев, Дж. Камасса, Г. Куриц, Н. Мустафаев, М. Тагиев, Э.Ю. Салаев, К. Зиберт. Письма в ЖЭТФ, т. 51, в. 3, с. 145-147, 1990.
- [4] Н.Г. Басов, О.В. Богданович, Л.Н. Печенов, Г.Б. Абдуллаев, Г.А. Ахундов, Э.Ю. Салаев. ДАН СССР, т. 161, №5, с. 1059-1063, 1965.
- [5] R. Zimmermann, K. Kiliman, W.D. Kraeft, D. Kremp, G. Ropke. Phys. Stat. Sol., vol (b) 90, №1, p. 175-179, 1978.
- [6] P. Vashista, R.K. Kolla. Phys. Rev., vol B25, №10, p. 6492-6495, 1982.
- [7] C. Klingshirn. Festkörperprobleme: Advanced in Solid State Physics; vol. 30, p. 335-357, 1990.
- [8] M.M. Islam, E. Ippen, E.G. Burkhardt, J. Appl. Phys. vol. 59, №8, p. 2619-2628, 1986.
- [9] S. Erkay, K. Allahverdi, Z. Ibragim. Conf. Podeborn, Universitet of Germany, May, p. 10, 1993.
- [10] N.M. Gasanly, B.M. Javadov, V.I. Tahirov and E.A. Vinogradov. Phys. Stat. Sol., V(b) 89, № 1, p. 43-48, 1978.
- [11] T. Dahinten, U. Plodereder, A. Seilmeier, K.L. Vodopyanov, K.R. Allahverdiyev, Z.A. Ibrahimov. J. of Quantum Electronics, v. 29, № 7, p. 2245-2250, 1993.
- [12] K. Allahverdiyev, N. Ahmedov, Z. Ibrahimov, K. Lothar, D. Haaret. Sol. Stat. Commun. vol. 93, № 2, p. 147-150, 1995.
- [13] Z.A. Ibrahimov, Ch.O. Qajar. Physics of Multicomponents: Satellite Conference of the XXX annual meeting of the Crupen High Pressure Research Group. Azerb. Rep. Baku, p. 4, 1992.
- [14] Z.A. Ibrahimov, Ch.O. Qajar, K.R. Allahverdiyev. Turkish journal of Physics, vol. 17, №8, p. 623-627, 1993.

Z.A. Ibrahimov

BİR NEÇƏ KRİSTALLİK VƏ ŞÜAYABƏNZƏR YARIMKEÇİRİCİ XALKOGENİDLƏRİN OPTİK XASSƏLƏRİ VƏ QURULUŞ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Məqalədə kristallik ($GaSe$ və $InSe$) və şüayabənzər (V_2O_5 - TeO_2 , V_2O_5 - Me_2O - TeO_2) yarımkəçirici xalkogenidlərin xətti, statik və dinamik rejimdə qeyri-xotti optik xassələri və həmçinin bu xassələrin quruluş xüsusiyyətləri ilə qarşılıqlı əlaqəsi öyrənilmişdir. Tədqiqatlar infra qızılı, işığın kombinasiyon sepolşəməsi və elektron paramaqnit rezonans əsərləri və bir neçə femtosaniye təzhiyə malik lazer şəhərləri generasiya edən mənbələrdən istifadə etməklə aparılmışdır.

Z.A. Ibragimov

PECULIARITIES OF OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME CRISTALLIC AND GLASSY SEMICONDUCTORS OF CHALKAGENIDES

In the present paper the results of researches of linear and nonlinear optical properties of the some crystallic ($GaSe$ and $InSe$) and glassy (V_2O_5 - TeO_2 , V_2O_5 - Me_2O - TeO_2) chalkogenides and their connection with structural features in a static and dynamic regimes are discussed. The researches have been done by methods IR-, KR- and EPR-spectroscopy with use of laser sources of radiation capable to generate pulses by a duration in some tens of femtoseconds.

Редактор: Ю.М. Сейдюс

INFLUENCE OF 1-GROUP IMPURITIES ON THE PROPERTIES OF CdS FILMS

A.I. BAIRAMOV

Institute of Physics of Azerbaijan Academy of Sciences

370143, Baku, H. Javid pros., 33

(Received 06.03.96)

The influence of 1-group impurities (lithium, sodium, copper and silver) on electrical, photoelectrical and luminescence properties of CdS films, prepared by the chemical spray pyrolysis method, are investigated. It is shown that, the appearance of photoconductivity band with maximum at $\lambda = 550$ nm and green emission band at $\lambda = 510-540$ nm in CdS are connected with the same center-negatively charged cadmium vacancies. The increase of the intensities of these bands under diffusion doping by lithium and sodium ions and decrease of them under introduction of copper and silver ions, are due to donor-acceptor interaction of diffused 1-group impurities with charged cadmium vacancies.

1. Introduction

As it is known, cadmium sulphide thin films are one of the most interesting materials used in optoelectronic techniques. On these basis, the electroluminescent devices of visible spectrum and thin films Cu₂S-CdS, CdTe-CdS, CuInSe₂-CdS heterojunctions are presently made which are quite useful for the creation of effective and inexpensive solar cells [1-7]. Therefore, study of the nature of photosensitivity, radiation recombination centers and effect of different factors (doping, thermal treatment, illumination, etc.) on these centers attract a large interest. In this work, the results on the investigations of the influence of 1 group impurities, introduced by both diffusion and during deposition process and also different thermal treatments on the electrical, photoelectrical and luminescent properties of CdS thin films, prepared by chemical spray pyrolysis method, are presented.

The 1-group impurities in CdS diffuse according to dissociative mechanism, which is connected with their rapid migration along the interstitials as positive ions being subsequently situated in vacancies, where they exhibit an acceptor properties [8]. Since the vacancies in CdS can also be electrically charged (cadmium vacancies are acceptors and sulphur vacancies-donors [9]), donor-acceptor interaction between diffused 1-group impurities and vacancies can mutually influence on the diffusion and concentration of impurities and vacancies [10], and subsequently on the properties of the cadmium sulphide [9,11-15].

It should be noted that, besides the donor-acceptor interaction, the pressure of sulphur vapour can also influence (under diffusion annealing process) on the diffusion and solubility of 1-group impurities in CdS (which contains easy volatile component-sulphur) and permit the control of the vacancies concentration in each sublattice of CdS [10]. Therefore, the investigation of interaction character of 1-group impurities, introduced by diffusion into CdS at different sulphur vapour pressure with vacancies and the influence of such interaction (impurity-vacancy type) on the photoelectrical and luminescent properties of CdS thin films excites some interest.

2. Experimental methods

The cadmium sulphide thin films were prepared by spray pyrolysis method which basically involves the

spraying of an aqueous mixture of CdCl₂ (0.025 M) and thiourea (NH₂)₂CS (0.025 M) into heated (~400°C) substrates [11]. As a substrate, a chemically cleaned glass with and without a conductive layer of SnO₂, was used. The spray rate was about 5 ml·min⁻¹, which provided a deposition rate about 50 nm·min⁻¹. The CdS samples used in this investigation were 0.5 cm² in areas and had thicknesses ~10 μm.

The investigated impurities were lithium, sodium, copper and silver. Diffusion of lithium and sodium was carried out from vapour phase, while diffusion of copper and silver from diffusant layers deposited by vacuum evaporation onto the surface of samples in evacuated quartz ampoules. For the creation of equilibrium pressure of sulphur vapour, certain of sulphur was placed in the amount ampoul. In this case, the pressure of sulphur vapour in ampoul at annealing temperature ($P_s=0.5-1.5$ atm) established by sulphur weight and the ampoul volume. The introduction of impurities from a permanent source was realized at the temperature range of 500-600°C and time sufficient for the uniform saturation of samples by studying impurities, the concentration of impurities exceeds the concentration of initial donor impurities.

To check the possible influence of annealing on the properties of CdS, a control sample was subjected to heat treatment under the analogous conditions (but without any impurity). After diffusion process, the surface of samples was etched in aqueous solution of hydrochloric acid and washed in distilled water.

To compare the results obtained on the samples prepared by diffusion doping, a number of CdS films doped by sodium and copper during the spray deposition process were prepared. In this case, the impurities were introduced by the addition of a small amounts of NaCl and CuCl salts into the sprayed solution.

The Ohmic contacts to the samples for the electrical and photoelectrical measurements were made by vacuum evaporation of indium.

The photoconductivity spectra of the samples were measured at room temperature by standard methods using a SPM-2 monochromator.

The photoluminescence spectra of the samples excited by a N₂-laser ($\lambda=337$ nm) were taken by a DFS-24 spectrometer and registered by a synchronized detecting system at 77 K.

3. Experimental results and discussion

At first, we consider the effect of I-group impurities introduced by diffusion method on the properties of CdS films.

Diffusion doping of n-type CdS by the impurities (Li , Na , Cu , Ag), results in an essential increase of resistivities of the samples (table 1). After diffusion, conductivity of the samples remain n-type.

Fig. 1 shows the conductivity spectra of CdS samples, doped by lithium(1), sodium(2), copper(3), silver(4) ($T=600^{\circ}C$, $t=3$ hr, at fixed pressure of sulphur vapour $P_S=1.0$ at.) and as-grown sample(5). It should be noted that, after diffusion annealing, the control sample, unlike the samples doped by I-group impurities (under the same surface treatment) become nonphotosensitive. From comparison of spectra of the samples doped by I-group impurities, one can distinguish the main peculiarity: in the samples doped by lithium and sodium, a wide line of photoconductivity with a maximum at $\lambda=550$ nm is observed, while in the samples doped by copper and silver, the photoconductivity at this range of the spectra is minimal. The diffusion doping by lithium and sodium extincts an intrinsic photoconductivity at $\lambda<520$ nm.

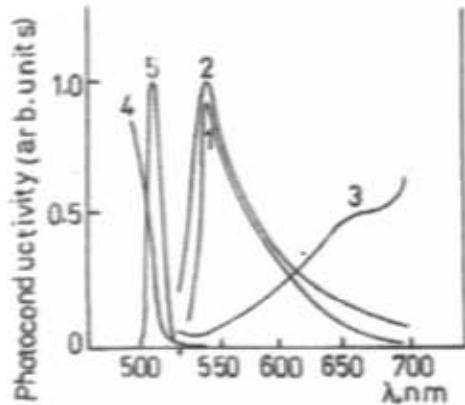


Fig. 1. The photoconductivity spectra of chemically sprayed CdS films, diffusion doped ($T=600^{\circ}C$, $t=3$ hr, $P_S=1$ at.) by lithium(1), sodium(2), copper(3), silver(4) and as-grown (5) samples ($T=300$ K).

In Fig. 2 the photoconductivity spectra of control samples annealed at $T=500^{\circ}C$, $t=2$ hr at different sulphur vapour pressures $P_S=0.5$ at.(1), 1.0 at.(2) and 1.5 at.(3) are given. It is seen that, the intensity of $\lambda_{max}=550$ nm line is rised by increasing the sulphur vapour pressure. The intensity dependence of this line on sulphur vapour pressure (Fig. 2 inset) is described by following relation

$$I_{ph} = BP_S^{1/2} \quad (1)$$

where, B is a constant.

In Fig. 3 the photoluminescence spectra of the samples doped by sodium(1), copper(2), control sample(3) annealed in sulphur vapour and reannealed sample 3 in cadmium vapour (4) at $T=500^{\circ}C$, $t=3$ hr are given. As it is clear from Fig. 3, the diffusion doping by sodium(1) and annealing in sulphur vapour (3) leads to appearance of an intensive green band of luminescence (so called "edge emission" [17]) in the range $\lambda=510-540$ nm [17,18], while in the samples doped by copper (2), the green emission is

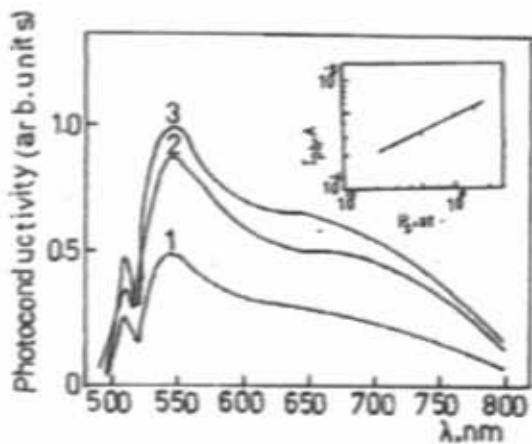


Fig. 2. The photoconductivity spectra of chemically sprayed CdS films, annealed ($T=500^{\circ}C$, $t=2$ hr) at different pressure of sulphur vapour $P_S=0.5$ at.(1), $P_S=1.0$ at.(2), $P_S=1.5$ at.(3) ($T=300$ K). Inset shows the photoconductivity peak (at $\lambda_{max}=550$ nm) intensity versus the sulphur vapour pressure.

absent. Reannealing the sample (3) in cadmium vapour results in disappearance of green emission (curve 4).

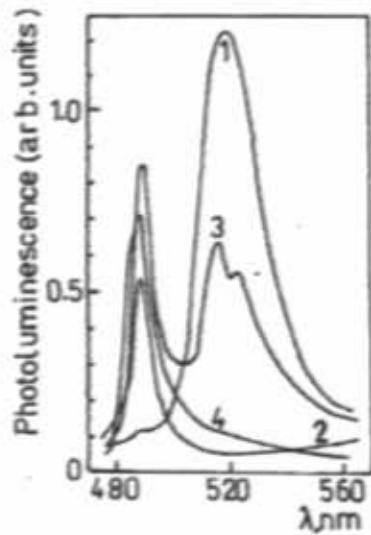


Fig. 3. The photoluminescence spectra of chemically sprayed CdS films, diffusion doped ($T=500^{\circ}C$, $t=3$ hr, $P_S=1$ at.) by sodium(1), copper(2), annealed in sulphur vapour (3) and the spectrum of the film 3, reannealed in cadmium vapour(4) ($T=77$ K)

Now we consider the effect of I-group impurities introduced during the deposition process on the properties of CdS films.

In contrast to the diffusion doping, the I-group impurities introduced during the deposition process leads to considerable decreasing of resistivities of CdS films (see, table 1).

Fig. 4 and 5 show respectively the photoconductivity and cathodoluminescence spectra of CdS films, as grown (1) and doped by sodium impurities by addition of 100 mg/l (2) and 200 mg/l (3) $NaCl$ to the solution (the photoconductivity and cathodoluminescence spectra of samples doped by copper impurities show the same appearance, therefore, are not given). "The photoconductivity spectrum of as-grown CdS films (1), besides the funda-

mental absorption line (at $\lambda < 520\text{ nm}$) contains a slight band in the region $\lambda = 560-800\text{ nm}$ which is increased by increasing the sodium (and copper) concentration. Such a band is observed and increased by increasing Na (and Cu) concentration at cathodeluminescence spectra, which is the superposition of orange and red bands of luminescence in CdS [19, 20]. As it is seen from Fig. 4 and 5, in contrast to the diffusion doping, the sodium impurity introduced during the deposition process does not stimulate the appearance of photoconductivity maximum at $\lambda = 550\text{ nm}$ and also green luminescence in CdS films.

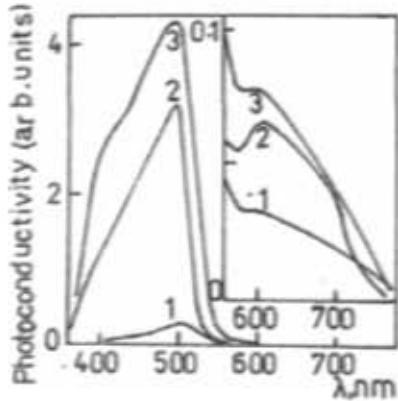


Fig. 4. The photoconductivity spectra of chemically sprayed CdS films, as-grown (1) and sodium doped during the deposition process by the addition of 100 mg/l $NaCl$ (2) and 200 mg/l $NaCl$ (3) to the solution ($T=300\text{ K}$).

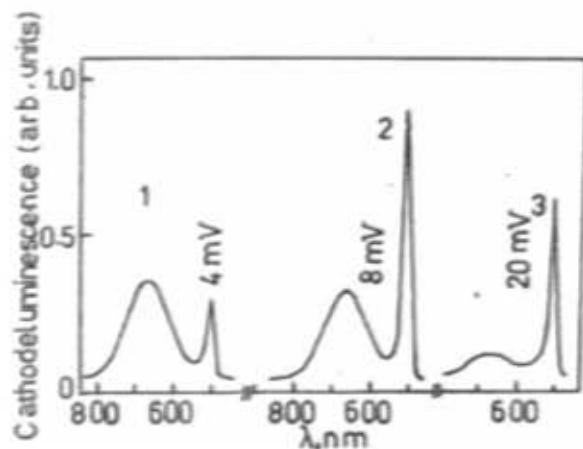


Fig. 5. The cathodeluminescence spectra of chemically sprayed CdS films, as-grown (1) and sodium doped during the deposition process by the addition of 100 mg/l $NaCl$ (2) and 200 mg/l $NaCl$ (3) to the solution ($T=77\text{ K}$).

The thermal treatment in sulphur vapour ($P_S=1$ at, $T=500^\circ C$, $t=2\text{ hr}$) of CdS films doped by sodium and copper during the deposition process (200 mg/l $NaCl$ and 200 mg/l $CuCl_2$), essentially changes their photoconductivity and luminescence spectra. In the photoconductivity and luminescence spectra of the films doped by sodium impurity the maximum at $\lambda = 550\text{ nm}$ and green emission are observed respectively, while in the films doped by copper the maximum at $\lambda = 550\text{ nm}$ and green emission are not observed (as shown in Fig. 1 and 3).

So, from the above given experimental data on joint study of photoconductivity and luminescence spectra of CdS films, doped by 1-group impurities and annealed in sulphur and cadmium vapour, are followed:

- the photoconductivity line with maximum at $\lambda = 550\text{ nm}$ and green emission at $\lambda = 510-540\text{ nm}$ are observed in CdS films, diffusion doped by lithium and sodium impurities and thermally treated in sulphur vapour samples. In the latter case, intensity of the photoconductivity at $\lambda = 550\text{ nm}$ is increased by increasing the sulphur vapour pressure.

- in CdS films, diffusion doped by copper and silver impurities, the photoconductivity line at $\lambda = 550\text{ nm}$ and green emission are not observed.

- reannealing the CdS films (which were previously annealed in sulphur vapour) in cadmium vapour, results in disappearance of photoconductivity at $\lambda_{max} = 550\text{ nm}$ and green emission.

- doping of CdS films by sodium impurity during deposition process (by the addition of $NaCl$ to the solution) does not lead to appearance of photoconductivity maximum at $\lambda = 550\text{ nm}$ and green emission but increases the intensity of existing bands of photoconductivity and luminescence. The same character holds for photoconductivity and luminescence spectra of samples doped by copper impurity.

- thermal treatment in sulphur vapour of the samples, doped by sodium during deposition process gives rise to appearance of photoconductivity maximum at $\lambda = 550\text{ nm}$ and green emission, but they are not occurred in the samples, doped by copper impurity.

The given experimental data show that, the appearance of photoconductivity at $\lambda = 550\text{ nm}$ and green emission in CdS films, diffusion doped by lithium, sodium and annealed in sulphur vapour is due to the one and the same center in CdS .

The obtained results can be explained, assuming that, the photoconductivity at $\lambda = 550\text{ nm}$ and green emission are connected with negatively charged vacancies of cadmium. Proceeding from this assumption let us first explain the results on increasing of intensity of photoconductivity peak at $\lambda = 550\text{ nm}$ by sulphur vapour pressure, given in Fig. 2, and appearance of green emission.

The concentration of charged cadmium vacancies $N(V_{Cd}^-)$ and sulphur vacancies $N(V_S^+)$ in both of CdS sublattices are connected with each other by mass action law [10].

$$N(V_{Cd}^-) \cdot N(V_S^+) = K \quad (2)$$

where, K is a constant of vacancies formation reaction.

By increasing the sulphur vapour pressure P_S , the sulphur vacancies concentration is decreased, and according to the relation (2), the cadmium vacancies concentration must be increased, which results in an increase of photoconductivity intensity at $\lambda = 550\text{ nm}$ and green emission, due to these vacancies. The dependence of cadmium vacancies concentration on partial pressure of sulphur vapour is described by relation

$$N(V_{Cd}^-) = K P_S^{1/m} \quad (3)$$

where, m determines the number of atoms of sulphur molecules in gaseous state [10].

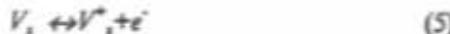
Table 1.

Dark (ρ_d) and light (ρ_l) (under illumination power density $W=300 \text{ mW/cm}^2$) resistivities of as-grown, control, and lithium, sodium, copper, silver doped CdS films, prepared by chemical spray pyrolysis method.

No	Samples	Annealing Conditions	ρ_d Ohm.cm	ρ_l Ohm.cm	ρ_d/ρ_l
1	CdS as-grown	-	$7 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	2.3
2	CdS : Li	600°C, 3hr, $P_S = 1 \text{ atm}$	$3 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$
3	CdS : Na	" - "	$2 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^6$
4	CdS : Cu	" - "	$2 \cdot 10^7$	10^4	$2 \cdot 10^3$
5	CdS : Ag	" - "	$5 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$
6	CdS - Control	" - "	$9 \cdot 10^8$	nonphotosensitive	-
7	CdS - Control	500°C, 2hr, $P_S = 1.5 \text{ atm}$	$4 \cdot 10^7$		$8 \cdot 10^3$
8	CdS - Control	500°C, 2hr, $P_S = 1.0 \text{ atm}$	$3 \cdot 10^7$		$3 \cdot 10^3$
9	CdS - Control	500°C, 2hr, $P_S = 0.5 \text{ atm}$	$2 \cdot 10^7$		10^3
10	CdS : 100 mg/l $NaCl$ addition to the solution	-	$1.5 \cdot 10^3$		$1.5 \cdot 10^1$
11	CdS : 200 mg/l $NaCl$	-	$2 \cdot 10^2$	10^1	$2 \cdot 10^1$
12	CdS : 200 mg/l $CaCl_2$	-	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^1$

The experimentally measured dependence of photoconductivity maximum at $\lambda=550 \text{ nm}$ on sulphur vapour pressure is exactly described by relation (3), namely $I_{ph.} = BP_S^{1/2}$, which shows that, in our experiments the sulphur molecules during the diffusion have two atoms preferentially in the gaseous state ($m=2$).

Now let us discuss the results on the effect of I-group impurities diffusion on the photoconductivity and luminescence spectra of CdS films, namely the appearance of photoconductivity at $\lambda=550 \text{ nm}$ and green emission band under diffusion doping by lithium, sodium, and the absence of these bands under the diffusion doping by copper and silver. At first we consider the influence of electron-hole equilibrium on concentration of charged vacancies of cadmium and sulphur in CdS. It is known that because of interaction between the charged impurities and structural defects, the presence of donors must increase the solubility of acceptors and vice versa [10]. The cadmium and sulphur vacancies in CdS can be ionized by quasi-chemical reactions



where, e^- is electron.

Applying the mass action law to the reactions (4) and (5), one can show

$$N(V_{cd}^-) = K_1 N(V_{cd}) \cdot n \quad (6)$$

$$N(V_s^+) = K_2 N(V_s) p / n_i^2 \quad (7)$$

where, K_1 and K_2 are the constants of reactions (4) and (5), n and p are the electron and hole concentrations, n_i is the intrinsic charge carriers concentrations. From the relations (6) and (7) it follows that, the concentration of negatively charged cadmium vacancies $N(V_{cd}^-)$ linearly

increases by concentration of electrons, and the concentration of positively charged sulphur vacancies $N(V_s^+)$ also linearly increases by increasing the holes concentration. In other words, the doping by donor impurities must increase the concentration of negatively charged cadmium vacancies, but doping by acceptor impurities must increase the concentration of positively charged sulphur vacancies, leading consequently, (according to (2), to decrease of $N(V_{cd}^-)$).

Assuming that lithium and sodium impurities are situated preferentially in interstitials as ionized donors, and the copper and silver impurities in cadmium sublattice as ionized acceptors, then the observed experimental results are well explained on the basis of the considered model above. The diffusion doping of CdS films by the donors (lithium, sodium) increases the concentration of cadmium vacancies $N(V_{cd}^-)$, resulting in an increase of photoconductivity at $\lambda=550 \text{ nm}$ and green emission. The diffusion of acceptor impurities (copper and silver) decreases the cadmium vacancies concentration $N(V_{cd}^-)$ and therefore, leads to the disappearance of the photoconductivity at $\lambda=550 \text{ nm}$ and green emission.

The absence of photoconductivity at $\lambda=550 \text{ nm}$ and green emission in CdS films doped by sodium during the deposition process (by addition of $NaCl$ to the solution) may be due to the precipitation of sodium impurity (as well as copper impurity) in intergrain spaces of CdS films. The presence of sodium and copper impurities in intergrain spaces must increase the recombination barrier (because of zone distortions near the grains surface), which makes difficult for electron capture by s-centres (rapid recombination centres), localized near the boundaries of crystallites [21, 22]. Such a blocking of recombination channels through the s-centres must increase the intensity of present bands of photoconductivity and luminescence of the samples, which are observed in our experiments (Fig. 4, 5). The considerable decreasing of resistivities of CdS films doped during the deposition process (see table 1) can also be a confirmation for the

assumption of precipitation of *Na* and *Cu* impurities in intergrain spaces.

The appearance of photoconductivity line $\lambda=550$ nm and green emission bands in films doped by sodium and the absence of these lines in copper doped films (during deposition process) after annealing in sulphur vapour are due to diffusion of these impurities from intergrain spaces into the crystallites. In this case, the process is analogous to diffusion doping of *CdS* films by sodium and copper impurities, which was discussed above.

4. Conclusions

The photoconductivity line with maximum at $\lambda=550$ nm and green band of luminescence in *CdS* films are connected with negatively charged vacancies of cadmium sublattice. The intensities of these bands can be controlled

by changing the partial pressure of sulphur vapour during thermal annealing.

The observed increasing of intensities of photoconductivity line at $\lambda=550$ nm and green emission band at $\lambda=510-550$ nm under lithium, sodium diffusion, and decreasing of these bands under copper, silver diffusion are due to donor-acceptor interaction of introduced 1-group impurities with charged cadmium vacancies.

The absence of photoconductivity at $\lambda=550$ nm and green emission in *CdS* films, doped by sodium during deposition process (by addition of *NaCl* to the solution) is attributed to the precipitation of sodium impurities (as well as copper impurities) in intergrain spaces, which blockade the recombination channels through the *s*-centers, localized near the grain boundaries, leading to an increase of the intensity of present photoconductivity and luminescence bands in *CdS* films.

- [1] V.D. Vankar, S.R. Das, P. Natch and K. Chopra, *Phys. Stat. Sol.(a)*, 45, 665, 1978
- [2] S. Martinuzzi, Y. Qualid, F. Cabane-Broudy, A. Mostavan and J. Gervais, *Rev. Phys. Appl.*, 14, 237, 1973
- [3] R.B. Hall and J.D. Meakin, *Thin Solid Films*, 63, 103, 1979
- [4] A.L. Fahrenbruch, J. Aranovich, F. Courreges, S. Y. Yin and R.H. Bube, 2nd European Commission Photovoltaic Solar Energy Conference, Berlin (April, 1979), p. 608
- [5] K. Yamaguchi, N. Nacayama, H. Matsumoto, Y. Hioki and S. Ikegami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 14, 1397, 1977
- [6] L.F. Buldhaupt, R.A. Mickelsen and W.S. Chen, Proc. *CdS/Cu₂S* and *CdS/Cu*-Ternary Photovoltaic cells. Sub.-Contractor In-Depth Reviews Meeting, Washington, 1980, p. 1
- [7] T.D. Dzhafarov, A.I. Bairamov, V.D. Novrusov, H.I. Nadzhafov, N.A. Rzakuliev and N.T. Mamedov, Proc. 9th Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds, Yokohama, 1993, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 527, 1993
- [8] B.I. Boltaks, Diffusion and point defect in semiconductors, Leningrad, Nauka, 1972, 300p.
- [9] E.T. Handelman and G. Thomas, *J. Phys. Chem. Sol.*, 26, 1261, 1965
- [10] H.B. Abdullayev and T.D. Dzhafarov, Atomic diffusion in semiconductor structures, New York: Harwood Academic Publ., 1987
- [11] B. Tell, W.M. Gibson, J.W. Roger, *Appl. Phys. Lett.*, 19, 315, 1970
- [12] C.H. Henry, K. Nassau and J.W. Skeiver, *Phys. Rev. B*, 4, 2453, 1971
- [13] S. Achour and G.H. Talat, *Thin Solid Films*, 144, 1, 1986
- [14] E.B. Kaganovich, G.A. Sukach and S.V. Svechnikov, Soviet Ukraine Fiz. Jurnal (in a Russian), 31, 1974, 1986
- [15] I.B. Ermolovich and M.K. Sheinkman, Sov. Phys. and Tech. of Semiconductors, 5, 1185, 1971
- [16] R.R. Chamberlin and J.S. Scarman, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 90, 1966
- [17] R.Y. Collins, *J. Appl. Phys.*, 30, 1135, 1959
- [18] J.G. Thomas and J.J. Hopfield, *J. Appl. Phys.*, 33, 3243, 1962
- [19] M.K. Seinkman, Reports of Acad. Scienc. USSR, Ser. Phys., 37, 400, 1973
- [20] I.B. Ermolovich, G.I. Matvievskaya, G.S. Pekar and M.K. Sheinkman, Soviet Ukraine Fiz. Jurnal, 18, 732, 1973
- [21] R.L. Petritz, *Phys. Rev.*, 104, 1508, 1956
- [22] Ch. Wu and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, 45, 648, 1974

A.I. Bayramov

1-QRUP AŞQARLARININ CdSTƏBƏQƏLİRİNİN XASSƏLƏRİNƏ TƏ'SİRİ

1-qrup elementlərinin (litium, natrium, mis və gümüş) kimyevi pulverizasiya əsaslı əlavə *CdS* nazik teboqşalarının elektrik, fotoelektrik və luminescent xassələrinə tə'siri tədqiq olunmuşdur. Litium və natrium aşqarlarının diffuziyası zamanı ($\lambda=550$ nm) fotoelektrik və yaşıl emissiya ($\lambda=510-540$ nm) zolaqlarının intensivliyinin artması, həm də onların mis və gümüş diffuziyası zamanı azalması 1-qrup elementlərinin manfi yüklənmiş kadmiyum vakansiyalarının qarşılıqlı tə'siri ilə izah olunur.

А.И. Байрамов

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ 1-ГРУППЫ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК CdS

Исследовано влияние примесей 1-группы (литий, натрий, медь и серебро) на электрические, фотозелектрические и люминесцентные свойства пленок *CdS*, полученных методом химической пульверизацией. Увеличение интенсивности полос фотопроводимости при $\lambda=510-540$ нм при диффузионном легировании *CdS* литием и натрием, уменьшение их при легировании медью и серебром объясняется донорно-акцепторным взаимодействием примесей 1-группы с отрицательно заряженными вакансиями кадмия.

Editor: F.M. Gashimzade

ОСНОВНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЗАМЕЩАЮЩИХ АТОМОВ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В КРИСТАЛЛАХ $Ge_{1-x}Si_x$

Р.З. КЯЗИМЗАДЕ

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия

Баку 370001, проспект Азадлыг, 20

(Поступило 02.01.96)

На основе холловских измерений кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием Si до 30 ат., легированных медью, серебром и золотом, определены энергии активации основных примесных состояний замещающих атомов этих элементов. Рассмотрены вопросы, связанные с размытием примесных состояний Cu, Ag и Au в запрещенной зоне $Ge_{1-x}Si_x$, обусловленным хаотическим распределением Ge и Si в матрице. Показано, что усредненные энергии активации ΔE всех исследованных примесных уровней в $Ge_{1-x}Si_x$ растут линейно с концентрацией Si в кристалле. На основе полученных зависимостей ΔE от состава кристалла проанализированы литературные данные по примесным состояниям в кремнии, легированном Cu, Ag или Au, и сделано заключение о кратности возможных акцепторных состояний замещающих атомов этих примесей в $Ge_{1-x}Si_x$ и Si.

Элементы первой группы периодической системы Cu, Ag или Au как в германии, так и в кремнии относятся к разряду глубоких примесных центров. Установлено, что замещающие атомы этих примесей Cu₃, Ag₃ и Au₃ в германии ведут себя как трехкратные акцепторы в соответствии с моделью тетраэдрических ковалентных связей. Примесь Au₃, помимо этих акцепторных состояний, создает еще один глубокий донорный уровень. Схема, представленная на рис. 1, демонстрирует расположение основных энергетических состояний этих примесей в запрещенной зоне германия. Данные взяты из монографии Мициса [1]. Обозначения над символами химических элементов отвечают зарядовым состояниям примеси с незаполненным акцепторным или донорным состояниями. В кристаллах кремния, легированных медью, обнаруживаются два глубоких уровня: акцепторный $E_g + 0,49$ эВ и донорный $E_g + 0,24$ эВ [2]. Авторы работы [2] считают, что эти уровни относятся, скорее, к выпавшей в присыпке меди, чем к растворенной. Результаты [2] косвенно свидетельствуют о трехкратном акцепторном поведении Cu в кремнии. В кремнии с примесью серебра обнаружены несколько глубоких уровней как акцепторного, так и донорного характера: $E_g + 0,32$ эВ (донор) и $E_g - 0,22$ эВ (акцептор) [3]; $E_g + 0,26$ эВ (донор) и $E_g - 0,28$ эВ (акцептор) [4]; $E_g + 0,33$ эВ (донор) и $E_g - 0,36$ эВ (акцептор) [5]; $E_g + 0,405$ эВ (донор) и $E_g - 0,593$ эВ (акцептор) [6]. Идентификация этих уровней не произведена. Примесь золота в кремнии создает один донорный уровень $E_g + 0,35$ эВ и один акцепторный уровень $E_g - 0,54$ эВ. Считается, что эти уровни относятся к замещающим атомам примеси [7].

Настоящая работа посвящена исследованию энергетического спектра основных состояний замещающих атомов меди, серебра и золота в твердых растворах $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$). Энергетический спектр основных примесных состояний Cu, Ag, и Au, в кристаллах определялся на основании экспериментальных данных температурной зависимости коэффициента Холла в интервале 60–350К. Концентрация замещающих атомов Cu, Ag, и Au, в исследованных образцах составила $10^{14} \text{--} 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Анализ температурных зависимостей концентрации свободных носителей заряда в кристаллах, в которых проявляется определенный уровень исследуемой примеси, производился на основании уравнения

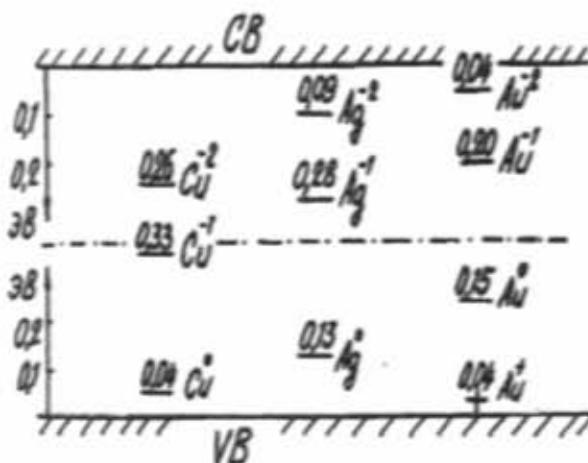


Рис. 1. Схема основных примесных состояний Cu₃, Ag₃ и Au₃ в германии. Знаки (-) и (+) обозначают акцепторный и донорный уровни, соответственно.

электронейтральности. Полученные результаты указывают на следующие особенности: температурные зависимости концентрации свободных носителей заряда, обусловленные ионизацией исследуемых примесных состояний, не описываются в рамках локального уровня с определенной энергией активации ΔE ; увеличение степени компенсации примесного уровня приводит к росту ΔE . Эти особенности косвенно свидетельствуют о расщеплении (размытии) исследуемых примесных уровней в запрещенной зоне кристалла.

Размытие глубоких примесных уровней имеет место и в твердых растворах соединений A^3B^5 [8] и носит общий характер. Причиной такого размытия, согласно [8], является хаотический характер распределения компонентов твердого раствора в решете кристалла. Волновые функции глубоких центров локализованы в непосредственной близости от этих центров и охватывают относительно небольшие объемы кристалла. Эти объемы, в силу хаотического распределения компонентов твердого раствора, будут отличаться друг от друга по составу. Поскольку энергия связи глубоких уровней зависит от композиции ближайшего окружения примеси, в котором волновая функция цент-

ра отлична от нуля, вместо локальных уровней с одинаковой ΔE , отвечающих энергии активации примеси в простом полупроводнике, в твердых растворах будет иметь место размытие этих уровней в зону. Учитывая это обстоятельство, в твердых растворах следует оперировать понятием усредненной энергии активации глубокого примесного центра. Процедура определения величины этого параметра приведена нами в работе [9] для примеси меди в $Ge_{1-x}Si_x$. Суть ее заключается в определении того значения ΔE , которое в уравнении электрической нейтральности наилучшим образом описывает ход экспериментальной кривой температурной зависимости концентрации свободных носителей в кристалле с нулевой степенью компенсации уровня.

Результаты проведенных расчетов показывают, что усредненные энергии связи всех исследованных примесных уровней Cu_2 , Ag_2 и Au_2 в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ изменяются линейно с составом и описываются следующими соотношениями:

$$\text{для } Cu_2 \quad \Delta E_1^x = (\Delta E_1^0 + 0,27x) \text{ эВ} = (0,04 + 0,27x) \text{ эВ}$$

$$\Delta E_2^x = (\Delta E_2^0 + 0,4x) \text{ эВ} = (0,33 + 0,4x) \text{ эВ} \quad (1)$$

$$\Delta E_3^x = (\Delta E_3^0 + 0,5x) \text{ эВ} = (0,50 + 0,5x) \text{ эВ}$$

для Ag_2

$$\Delta E_1^x = (\Delta E_1^0 + 0,36x) \text{ эВ} = (0,13 + 0,36x) \text{ эВ}$$

$$\Delta E_2^x = (\Delta E_2^0 + 0,47x) \text{ эВ} = (0,48 + 0,47x) \text{ эВ} \quad (2)$$

$$\Delta E_3^x = (\Delta E_3^0 + 0,58x) \text{ эВ} = (0,67 + 0,58x) \text{ эВ}$$

для Au_2

$$\Delta E_0^x = (\Delta E_0^0 + 0,32x) \text{ эВ} = (0,04 + 0,32x) \text{ эВ}$$

$$\Delta E_1^x = (\Delta E_1^0 + 0,36x) \text{ эВ} = (0,15 + 0,36x) \text{ эВ}$$

$$\Delta E_2^x = (\Delta E_2^0 + 0,55x) \text{ эВ} = (0,56 + 0,55x) \text{ эВ} \quad (3)$$

$$\Delta E_3^x = (\Delta E_3^0 + 0,67x) \text{ эВ} = (0,72 + 0,67x) \text{ эВ}$$

Здесь отсчет энергии для всех уровней ведется от потолка валентной зоны. Для третьего акцепторного состояния меди, второго и третьего акцепторного состояний серебра и золота из экспериментов определялись энергетические расстояния от дна зоны проводимости. Перерасчет энергии к валентной зоне для этих уровней производился с помощью данных работы [10].

Согласно (1), акцепторные состояния Cu_2 в Si имеют следующие энергии: $\Delta E_1 = E_v + 0,31$ эВ, $\Delta E_2 = E_v + 0,73$ эВ, $\Delta E_3 = E_v + 1,00$ эВ. Для основных примесных состояний Ag_2 в Si уравнения (2) дают энергии $\Delta E_1 = E_v + 0,49$ эВ, $\Delta E_2 = E_v + 0,95$ эВ и $\Delta E_3 = E_v + 1,25$ эВ. Поскольку величина ΔE_3 превышает значение ширины запрещенной зоны Si равное 1,105 эВ [10], то очевидно, что Ag_2 в Si ведет себя как двукратный акцептор. В кристаллах с более высоким содержанием кремния и в Si , Ag_2 является двукратным акцептором.

В случае примеси Au_2 в Si по данным соотношений (3) имеем: $\Delta E_0 = E_v + 0,36$ эВ и $\Delta E_1 = E_v + 0,51$ эВ. Для второго и третьего акцепторных состояний Au_2 , энергии связи превышают ширину запрещенной зоны кремния. Это свидетельствует о том, что в Si замещающие атомы золота создают один акцепторный и один донорный уровень.

Рис. 2 демонстрирует ход изменения усредненных энергий связи основных примесных состояний Cu_2 ,

Ag_2 и Au_2 в $Ge_{1-x}Si_x$ согласно соотношениям (1-3). Кружками обозначены экспериментально полученные значения усредненных энергий связей. Как видно

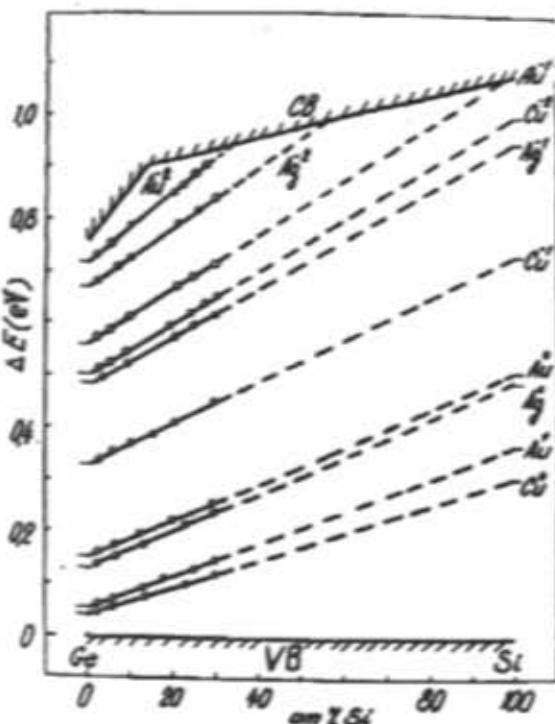


Рис. 2. Зависимости усредненных энергий связи основных примесных состояний Cu_2 , Ag_2 и Au_2 от состава кристалла $Ge_{1-x}Si_x$, построенные по данным соотношений (1-3). Кружками обозначены экспериментально полученные значения.

из рис. 2, Cu_2 в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ и Si ведет себя как трехкратный акцептор, как и в германии. Отсутствие литературных данных по акцепторным состояниям Cu_2 в Si очевидно следует отнести к достаточно малой растворимости замещающих атомов Cu в этом полупроводнике [2, 9]. Рис. 2 показывает, что в $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием Si примерно до 60 ат.-% Ag_2 ведет себя как трехкратный акцептор. В кристаллах с более высоким содержанием кремния и в Si , Ag_2 является двукратным акцептором. Сопоставление результатов настоящей работы по Ag_2 в Si с соответствующими литературными данными приводит к следующему заключению. Величина ΔE_1 согласно (2) составляет $E_v + 0,49$ эВ и практически совпадает с акцепторным уровнем $E_c - 0,593$ эВ = $E_v + 0,51$ эВ, определенным в [6]. Однако отнесение этого уровня к первому уровню Ag_2 в Si вызывает сомнение, поскольку авторы [6] не наблюдали каких-либо другие уровни, расположенные в верхней половине запрещенной зоны Si . Аналогичные суждения можно привести и для акцепторных уровней, расположенных в верхней половине запрещенной зоны Si [3-5]. В этом случае отсутствие акцепторного уровня в нижней половине запрещенной зоны Si не позволяет отнести его к первому уровню Ag_2 .

Очевидно имеющиеся в литературе данные об энергетических состояниях в кремнии, легированном серебром относятся к различным ассоциациям атомов

Ag и комплексам с другими дефектами. Причиной отсутствия литературных данных по примесным состояниям Ag , в Si может быть их малая растворимость, как и в случае примеси Cu . Примесь Au , в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ с содержанием кремния примерно до 27 ат.% создает три акцепторных уровня и один донорный уровень, как и в германии (см. рис. 2). С увеличением содержания кремния в кристаллах, Au , становится сначала двукратным, а затем однократным акцепто-

ром, при этом остается амфотерной примесью с донорным уровнем расположенным ниже первого акцепторного состояния. Близость значений энергий связи акцепторного и донорного состояний Au , в Si по данным соотношений (3) с экспериментально определенными в кремнии ($E_c+0,35\text{eV}$ и $E_c-0,54\text{eV}$) свидетельствует о правильности предположения о связи этих уровней с замещающими атомами Au , в Si .

- [1] A. Milnes. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках М., Изд. Мир, 1977, с. 562
- [2] R.N. Hall, J.H. Racette. Diffusion and solubility of copper in extrinsic and intrinsic germanium, silicon and gallium arsenide. *J.Appl. Phys.*, 1964, v.35, n. 2, p. 379-397.
- [3] Б.И. Балтахс, Сюз-Ши-инь. Диффузия, растворимость и влияние примесей серебра на электрические свойства кремния. ФТТ, 1960, т. 2, № 11, с. 2677-2684.
- [4] F.L. Thiel, S.K. Chandhi. Electronic properties of silicon doped with silver. *J.Appl.Phys.*, 1970, v.41, n.1, p.254-263
- [5] W. Fahrner, A. Coetzberger. Determination of deep energy levels in Si by MOS techniques. *Appl. Phys. Lett.*, 1972, v.21, n.7, p.329-331.
- [6] L.D. Yau, C.T. Sah. Measurement of trapped-minority-carrier thermal emission rates from Au , Ag and Co traps in silicon. *Appl.Phys.Lett.*, 1972, v.31, n.4, p.157-158.
- [7] E. Schibbi and A.G. Milnes. Deep impurities in Silicon. *Mater.Sci.Eng.*, 1967, 2, p.173-180.
- [8] L. Samuelson. Defect levels in semiconductor alloys. Proc. Of the XIII Int. Conf. On Defects in Semicond., California, 1984, p.101-114.
- [9] Г.Х. Аждаров, Р.З. Кязимзаде, В.В. Мир-Багиров. Акцепторные уровни замещающих атомов меди в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$. ФТП, 1992, т. 26, № 3, с.553-556.
- [10] K. Srinivasan, A. Sher, A. Chen. Band structures Si_xGe_{1-x} alloys. *Phys. Rev.(B)*, 1986, v.33, n.2, p.1026-1035.

R.Z. Kazimzade

$Ge_{1-x}Si_x$ KRİSTALLARININ GƏFƏS DÜYÜNLƏRİNDE YERLƏŞƏN MIS, GÜMÜŞ VƏ QIZIL ATOMLARININ ƏSAS AŞQAR SƏVİYYƏLƏRİ

Tərkibində 30 at% -ə qədər Si olan mis, gümüş və qızıl olan atomları ilə ligiro olunmuş $Ge_{1-x}Si_x$ kristallarında holl ölçmələri əsasında döyülərde yerləşən elementlərin əsas aşqar seviyyələrinin aktivlaşdırma enerjisi təyin edilmişdir. $Ge_{1-x}Si_x$ -in qadağan olunmuş zonasında Cu , Ag və Au -un aşqar seviyyələrinin parçalanmasına baxılmışdır ki, bu da Ge və Si -un matriçdə xəotik paylanmasıının neticəsidir. Gösterilmiştir ki, tədqiq olunan bütün aşqar seviyyələrin orta aktivlaşdırma enerjisi ΔE $Ge_{1-x}Si_x$ kristallarında Si -in konseñtrasiyasının artması ilə xətti olaraq artur. ΔE -nin kristal tərkibindən asılılığı əsasında Cu , Ag və Au ilə ligiro olunmuş silisiumun aşqar seviyyələri ilə bağlı edəbiyyat məlumatları analiz edilmiş, və döyülərde yerləşən bu aşqar atomları $Ge_{1-x}Si_x$ və Si kristallarındaki mümkün saylı akseptor seviyyələri haqqında nəticə çıxarılmışdır.

R.Z. Kyazimzade

GROUND IMPURITY STATE OF SUBSTITUTIONAL ATOMS OF COPPER, SILVER AND GOLD IN $Ge_{1-x}Si_x$ CRYSTALS

The ground-state binding energies of substitutional Cu_3 , Ag_3 and Au_3 impurity atoms in $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,3$) have been defined on the basis of Hall measurements. It is shown that the averaged activation energies ΔE of all explored impurity levels in $Ge_{1-x}Si_x$ increase linearly with concentration of Si in crystal. Random-alloy splitting of the ground-states of the impurities in the crystals is discussed. A conclusion about multiplicity of possible acceptor states of substitutional atoms of this impurities in $Ge_{1-x}Si_x$ and Si is done.

Редактор: Тагиев Б.Г.

МИЛЛИМЕТРОВЫЙ ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ТРАНС-КОНФОРМЕРА МОЛЕКУЛЫ ИЗОПРОПАНОЛА

Ч.О. КАДЖАР, С.А. МУСАЕВ, А.С. ГАСАНОВА, Н.М. КАГРАМАНОВА

Институт Фотоэлектроники Академии Наук

Баку, Азербайджан

(Поступило 02.01.96)

На специально разработанном спектрометре с желобковым волноводом записан и идентифицирован миллиметровый вращательный спектр трансконформера молекулы изопропанола (399 переходов) в основном колебательном состоянии. Предложена валсоновская модель гамильтониана *A*-редукции, включающая все квартичные и секстичные термы центробежного искажения, хорошо описывающая этот спектр. Определены спектроскопические параметры молекулы, рассчитана корреляционная матрица этих параметров и найдены определяемые параметры.

Исследование вращательного спектра молекулы изопропилового спирта было начато в конце 60-х годов Имановым, Абдурахмановым и Егниевым [1] с идентификацией сантиметрового спектра транс-конформера. Позже в работах Хироты [2,3] было продолжено исследование вращательного спектра транс-конформера молекулы приблизительно в том же диапазоне частот, но для более высоких вращательных квантовых чисел *J*, и начаты работы по исследованию вращательного и колебательно-вращательного спектров ее гош-конформера. Более подробно гош-конформер молекулы был исследован в работе [4].

Количество спектроскопических постоянных транс-конформера и точность с какой они были определены в этих работах оказались недостаточными для описания наиболее интенсивного спектра переходов, попадающих в миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны длины волн. Идентификация частот вращательных переходов, попадающих в субмиллиметровый диапазон длины волн, и частот переходов сантиметрового диапазона с высокими вращательными квантовыми числами в работах [5,6] позволила более точно определить спектроскопические постоянные этой молекулы. Однако, и этого оказалось недостаточным из-за малого количества переходов разных ветвей для высоких *J*. Поэтому было решено продолжить исследования в миллиметровой области спектра, куда попадает большое количество достаточно интенсивных спектральных линий, относящихся к переходам разных ветвей. Предварительные результаты этой работы были опубликованы в пресс-релизе Института Физики АН Азербайджана [7].

Методы исследования.

Стандартный спектрометр сантиметрового диапазона длины волн, используемый ранее [8], оказался не пригодным для работы в миллиметровом диапазоне

длины волн из-за больших потерь в волноводной поглощающей ячейке. Поэтому был сконструирован спектрометр с поглощающей ячейкой на базе желобкового волновода [9]. Предлагаемая конструкция волновода позволила осуществлять, как штарковскую модуляцию, так и модуляцию по двойным РЧ-МВ резонансам и работать без значительных потерь в диапазоне частот 37.5-78.0 GHz. При этом за счет того, что вектора электрических полей микроволнового излучения и модулирующих импульсов оказываются перпендикулярными, в волноводной ячейке такого типа правила отбора для магнитных квантовых чисел *M* изменяются на: $\Delta M = \pm 1$, и становится возможным наблюдение серии новых сигналов двойных РЧ-МВ резонансов. В качестве источника излучения в спектрометре использовался синтезатор СВЧ частот на ЛОВ с цифровым управлением [10]. Благодаря этому, точность измерений частот спектральных линий зависела, в основном, от их интенсивностей и формы и, соответственно, лежала в пределах 0,05-0,15 MHz. Спектрально чистый образец изопропилового спирта, изготовленный BDH Chemical Co., использовался без дальнейшей очистки.

Обсуждение результатов.

Первоначально поиски спектральных линий в миллиметровом диапазоне длины волн осуществлялись по расчетам, производимым на базе данных работ [5,6], затем правильность идентификации ряда переходов подтверждалась наблюдением сигналов двойных РЧ-МВ резонансов. Правильность идентификации переходов с высокими *J* контролировалась по результатам анализа центробежного искажения спектра. Для корректного описания наблюдаемого спектра, во вращательный гамильтониан *A*-редукции пришлось включить все квартичные и секстичные члены:

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \frac{1}{2}(\tilde{X} - \tilde{Y})J^2 + [\tilde{Z} - \frac{1}{2}(\tilde{X} + \tilde{Y})]J^2 - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 + H_J J^6 + H_{JK} J^2 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + \\ & + \frac{1}{2}(\tilde{X} - \tilde{Y})J^2 J_{XY}^2 - 2\delta_J J^2 J_{XY}^2 - \delta_K (J_z^2 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_z^2) + 2h_J J^4 J_{XY}^2 + h_{JK} J^2 (J_z^2 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_z^2) + h_K (J_z^4 J_{XY}^2 + J_{XY}^2 J_z^4) \end{aligned}$$

Таблица 1

Частоты (МГц) вращательных переходов молекулы $(CH_3)_2CHNOH$

Переход	$\nu_{\text{мин}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{мин}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{мин}}$	$\Delta\nu$
3 3 0 - 2 2 0	49760.08	-0.18	6 8 6 - 5 1 5	60674.99	0.16	13 3 1 0 - 1 3 2 1 1	73267.12	0.04
3 3 1 - 2 2 1	50288.10	-0.08	7 1 6 - 7 0 7	45387.04	-0.01	13 1 2 1 - 1 3 9 4	56301.90	-0.15
3 3 1 - 2 2 0	47415.75	-0.19	7 1 6 - 6 2 5	77191.41	0.13	13 9 5 - 1 3 8 6	37722.65	-0.11
3 2 1 - 2 1 2	58779.29	-0.17	7 2 6 - 6 1 5	77191.41	0.06	13 8 6 - 1 3 7 6	37507.79	-0.11
3 3 1 - 2 2 1	50288.10	-0.08	7 1 7 - 6 0 6	70204.42	-0.16	13 8 6 - 1 3 7 7	44952.74	-0.07
3 2 2 - 2 1 1	39762.36	0.04	7 0 7 - 6 1 6	70204.42	-0.16	13 7 8 - 1 3 6 7	44941.62	0.04
3 1 2 - 2 2 1	38210.05	-0.00	7 2 6 - 7 1 7	45387.04	-0.01	13 6 7 - 1 3 5 8	52105.49	0.07
3 2 2 - 2 1 1	39762.32	0.00	7 2 5 - 7 1 6	38366.43	0.15	13 6 8 - 1 3 5 9	59190.40	0.18
3 3 0 - 2 2 1	52632.45	-0.05	8 1 7 - 8 0 8	52373.05	0.01	13 5 8 - 1 3 4 9	59190.40	0.18
4 3 2 - 3 2 1	56968.29	0.01	8 4 5 - 8 3 4	38316.98	-0.13	13 5 9 - 1 3 4 1 0	66238.50	0.06
4 2 2 - 3 1 2	65750.14	0.02	8 3 5 - 8 2 6	38315.62	0.10	13 4 9 - 1 3 3 1 0	66238.50	0.06
4 2 2 - 3 3 1	53672.21	0.23	8 3 6 - 8 2 7	45356.51	0.06	13 4 1 0 - 1 3 3 1 1	73267.12	0.04
4 2 3 - 3 1 2	48729.05	0.04	8 2 6 - 8 1 7	45356.51	0.08	14 0 5 - 1 4 9 6	37540.34	-0.04
4 1 3 - 3 2 2	48500.15	-0.00	8 2 7 - 8 1 8	252373.05	0.01	14 9 6 - 1 4 8 7	44798.14	-0.11
4 1 4 - 3 0 3	41616.49	0.00	9 1 8 - 9 0 9	59358.40	-0.07	14 8 6 - 1 4 7 7	44771.00	0.14
4 4 0 - 3 3 1	68871.60	0.03	9 5 5 - 9 4 6	38247.68	-0.10	14 8 7 - 1 4 7 8	52002.32	-0.00
4 4 0 - 3 3 0	66527.40	0.14	9 4 5 - 9 3 6	38242.35	0.08	14 7 7 - 1 4 6 8	52001.40	0.13
4 4 1 - 3 3 1	67094.34	0.06	9 4 6 - 9 3 7	45313.39	-0.08	14 7 8 - 1 4 6 9	59118.38	0.08
4 4 1 - 3 3 0	64749.89	-0.06	9 3 6 - 9 2 7	45313.39	0.01	14 6 8 - 1 4 5 9	59118.38	0.10
4 3 1 - 3 2 2	74508.52	0.01	9 2 8 - 9 1 9	59358.40	-0.07	14 6 9 - 1 4 5 1 0	66185.37	-0.06
5 3 2 - 4 4 1	68567.57	-0.14	10 3 8 - 10 2 9	59330.68	-0.00	14 5 9 - 1 4 4 1 0	66185.37	-0.06
5 2 3 - 4 3 2	64822.05	0.07	10 4 5 - 10 3 6	38155.12	0.10	14 5 1 0 - 1 4 4 1 1	73226.05	0.05
5 1 4 - 4 2 3	58126.27	0.01	10 5 5 - 10 4 6	38138.84	0.05	14 4 1 0 - 1 4 3 1 1	73226.05	0.05
5 1 5 - 4 0 4	51144.93	-0.10	10 4 6 - 10 3 7	45254.82	0.16	14 1 2 2 - 1 4 9 5	62618.06	0.14
5 4 2 - 4 3 1	74393.23	0.03	10 4 7 - 10 3 8	52305.30	-0.16	15 5 1 0 - 1 5 4 1 1	73176.56	0.14
5 0 5 - 4 1 4	51144.93	0.03	10 3 7 - 10 2 8	52305.30	-0.16	15 4 1 0 - 1 5 3 1 1	73176.56	0.14
6 1 5 - 6 0 6	38400.28	-0.00	11 1 1 0 - 1 1 0 1 1	73327.93	-0.06	15 7 8 - 1 5 6 9	59030.28	0.06
6 2 5 - 5 1 4	67663.340	-0.00	11 6 5 - 11 5 6	37993.98	0.00	15 8 8 - 1 5 7 9	59030.28	-0.02
6 1 5 - 5 2 4	67662.25	0.05	11 6 6 - 11 5 7	45177.98	0.08	15 8 7 - 1 5 7 8	51872.44	0.04
6 2 4 - 5 1 3	74628.87	-0.12	11 5 6 - 11 4 7	45176.60	0.13	15 8 7 - 1 5 7 8	51872.44	0.04
6 1 6 - 5 0 5	60674.99	0.15	11 5 7 - 11 4 8	52254.46	-0.02	15 9 7 - 1 5 8 8	51875.15	-0.13
6 2 5 - 6 1 6	38400.28	-0.07	11 4 7 - 11 3 8	52254.46	0.00	15 9 6 - 1 5 8 7	44550.72	0.05
7 2 6 - 6 1 5	77191.41	0.06	11 4 8 - 11 3 9	59294.43	-0.07	15 1 2 2 - 1 5 3 0 5	63534.05	0.00
7 1 7 - 6 0 6	70204.42	-0.16	11 3 8 - 11 2 9	59294.43	-0.07	16 4 1 0 - 1 6 5 1 1	73117.11	-0.02
7 2 7 - 6 1 6	70204.42	-0.16	11 3 9 - 11 2 1 0	66316.00	-0.11	16 7 1 0 - 1 6 6 1 1	73117.11	-0.02
7 2 6 - 7 1 7	45387.04	-0.01	11 2 9 - 11 1 1 0	66316.00	-0.11	16 7 9 - 1 6 6 1 0	66043.51	0.03
7 2 5 - 7 1 6	38366.43	0.15	11 2 1 0 - 1 1 1 1 1	73327.93	-0.06	16 8 9 - 1 6 7 1 0	66043.51	0.02
8 1 7 - 8 0 8	52373.05	0.01	12 2 1 0 - 12 1 1 1	73300.76	0.03	16 9 8 - 1 6 8 9	58923.76	-0.05
8 4 5 - 8 3 6	38316.98	-0.13	12 8 5 - 12 7 6	37890.99	0.00	16 9 7 - 1 6 8 8	51714.18	0.11
8 3 5 - 8 2 6	38315.62	0.10	12 7 5 - 12 6 6	37791.72	0.09	16 1 8 7 - 1 6 9 8	51721.14	-0.14
8 3 6 - 8 2 7	45356.51	0.06	12 7 6 - 12 6 7	45078.30	-0.03	16 1 8 6 - 1 6 9 7	44264.84	0.01
8 2 6 - 8 1 7	45356.51	0.08	12 6 6 - 12 5 7	45074.25	0.15	16 1 1 6 - 1 6 1 0 7	44395.90	-0.09
8 2 7 - 8 1 8	52373.05	0.01	12 6 7 - 12 5 8	52188.72	-0.10	16 1 6 1 - 1 6 1 5 2	38075.20	-0.06
9 1 8 - 9 0 9	59358.40	-0.07	12 5 7 - 12 4 8	52188.72	0.00	16 1 6 0 - 1 6 1 5 1	37964.94	0.01
9 5 5 - 9 4 6	38247.68	-0.10	12 5 8 - 12 4 9	59248.31	0.02	17 7 1 0 - 1 7 6 1 1	73046.94	0.06
9 4 5 - 9 3 6	38242.35	0.08	12 4 8 - 12 3 9	59248.31	0.02	17 9 9 - 1 7 8 1 0	65951.04	-0.02
9 4 6 - 9 3 7	45313.39	-0.08	12 3 1 0 - 12 2 1 1	73300.76	0.03	17 8 9 - 1 7 7 1 0	65951.03	-0.00
17 8 1 0 - 17 7 1 1	73046.94	0.06	20 1 7 3 - 20 1 4 6	77752.51	0.02	23 1 8 6 - 2 3 1 7 7	43057.45	-0.04
17 7 9 8 - 17 8 1 0	58795.53	0.08	20 1 8 3 - 20 1 7 4	38787.88	-0.04	23 1 9 5 - 2 3 1 8 6	39836.34	0.12
17 1 0 8 - 17 9 9	58796.01	-0.16	20 1 9 2 - 20 1 8 3	43623.47	-0.02	23 2 0 4 - 2 3 1 9 5	41565.02	-0.07
17 1 0 7 - 17 9 8	51520.26	0.03	20 1 9 1 - 20 1 8 2	43384.75	-0.13	23 2 2 2 - 2 3 2 1 3	51425.18	-0.04
17 1 1 7 - 17 1 0 8	51537.09	-0.02	21 1 2 1 0 - 2 1 1 1 1	72626.37	0.16	23 2 2 1 - 2 3 2 1 2	51375.60	0.13
17 1 1 6 - 17 1 0 7	43890.23	0.14	21 1 2 9 - 2 1 1 1 0	65388.62	-0.02	23 2 3 0 - 2 3 2 2 1	56131.80	0.04
17 1 2 6 - 17 1 1 7	44151.93	-0.01	21 1 3 9 - 2 1 1 2 0	65389.75	-0.02	24 1 5 9 - 2 4 1 6 0	64683.34	-0.03
17 1 5 2 - 17 1 2 5	68388.42	0.07	21 1 3 8 - 2 1 1 2 9	57992.80	0.19	24 1 6 9 - 2 4 1 5 0	64695.83	-0.02
17 1 7 8 - 17 1 6 1	40588.80	-0.10	21 1 4 8 - 2 1 1 3 9	58014.33	-0.01	24 1 6 8 - 2 4 1 5 9	56898.14	-0.01
18 1 1 0 - 18 7 1 1	72964.39	0.15	21 1 4 7 - 2 1 1 3 8	50171.42	-0.11	24 1 7 7 - 2 4 1 6 8	47878.71	-0.18
18 9 1 0 - 18 8 1 1	72964.39	0.15	21 1 5 7 - 2 1 1 4 8	50464.52	-0.14	24 1 8 7 - 2 4 1 7 8	49435.07	-0.05

Продолжение таблицы I.

Переход	$\nu_{\text{ макс.}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{ макс.}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{ макс.}}$	$\Delta\nu$
18 ₁₁ 8 - 18 ₁₀ 9	58644.63	0.14	21 ₁₆ 6 - 21 ₁₅ 7	43170.20	-0.02	24 ₁₉ 6 - 24 ₁₈ 7	43228.88	-0.00
18 ₁₁ 7 - 18 ₁₀ 8	51282.67	-0.11	21 ₁₆ 5 - 21 ₁₅ 6	28385.75	-0.11	24 ₂₀ 5 - 24 ₁₉ 6	41124.70	-0.07
18 ₁₂ 6 - 18 ₁₁ 7	43393.71	-0.06	21 ₁₇ 5 - 21 ₁₆ 6	38055.25	-0.00	24 ₂₂ 3 - 24 ₂₁ 4	48885.18	-0.04
18 ₁₃ 6 - 18 ₁₂ 7	43888.85	-0.03	21 ₁₈ 3 - 21 ₁₇ 4	41215.18	-0.12	24 ₂₃ 2 - 24 ₂₂ 3	54028.40	0.09
18 ₁₅ 3 - 18 ₁₂ 4	76280.00	-0.03	21 ₁₉ 2 - 21 ₁₈ 3	39598.88	0.00	24 ₂₃ 1 - 24 ₂₂ 2	53999.45	-0.01
18 ₁₇ 2 - 18 ₁₆ 3	38486.56	0.02	21 ₂₀ 2 - 21 ₁₉ 3	46218.99	0.04	25 ₁₆ 9 - 25 ₁₅ 10	64371.60	-0.02
18 ₁₇ 1 - 18 ₁₆ 2	37857.54	0.13	21 ₂₀ 1 - 21 ₁₉ 2	46075.50	-0.11	25 ₁₇ 9 - 25 ₁₆ 10	64397.19	-0.03
18 ₁₈ 1 - 18 ₁₇ 2	43234.30	-0.02	21 ₂₁ 1 - 21 ₂₀ 2	50979.55	0.10	25 ₁₇ 8 - 25 ₁₆ 9	56369.31	-0.00
18 ₁₈ 8 - 18 ₁₇ 1	43197.83	0.01	21 ₂₁ 8 - 21 ₂₀ 1	50973.07	0.06	25 ₁₈ 8 - 25 ₁₇ 9	56681.07	0.05
19 ₉ 10 - 19 ₈ 11	72867.81	0.11	22 ₁₃ 10 - 22 ₁₁ 11	72477.41	0.00	25 ₁₈ 7 - 25 ₁₈ 8	49134.94	0.00
19 ₁₀ 10 - 19 ₉ 11	72867.81	0.11	22 ₁₃ 10 - 22 ₁₂ 11	72477.41	-0.10	25 ₂₁ 5 - 25 ₂₀ 6	42675.90	-0.05
19 ₁₀ 9 - 19 ₉ 10	65713.18	-0.01	22 ₁₃ 9 - 22 ₁₂ 10	65186.53	-0.02	25 ₂₂ 4 - 25 ₂₁ 5	46229.20	0.07
19 ₁₁ 9 - 19 ₁₀ 10	65713.26	0.11	22 ₁₄ 9 - 22 ₁₃ 10	65189.19	0.00	25 ₂₂ 3 - 25 ₂₁ 4	43822.00	0.17
19 ₁₁ 8 - 19 ₁₀ 9	58461.29	0.03	22 ₁₄ 8 - 22 ₁₃ 9	57691.25	-0.02	25 ₂₃ 3 - 25 ₂₂ 4	51505.09	0.12
19 ₁₂ 8 - 19 ₁₁ 9	58465.66	-0.03	22 ₁₅ 8 - 22 ₁₄ 9	57736.22	0.02	25 ₂₃ 2 - 25 ₂₂ 3	51239.75	0.09
19 ₁₂ 7 - 19 ₁₁ 8	50990.50	-0.03	22 ₁₅ 7 - 22 ₁₄ 8	49590.73	-0.13	26 ₁₉ 8 - 26 ₁₈ 9	56267.16	0.04
19 ₁₃ 7 - 19 ₁₂ 8	51067.98	-0.16	22 ₁₆ 7 - 22 ₁₅ 8	50124.21	0.01	26 ₂₀ 7 - 26 ₁₉ 8	48908.15	-0.05
19 ₁₃ 6 - 19 ₁₂ 7	42732.50	0.05	22 ₁₆ 6 - 22 ₁₅ 7	39253.43	-0.10	26 ₂₃ 3 - 26 ₂₂ 5	48898.80	0.13
19 ₁₄ 6 - 19 ₁₃ 7	43621.53	-0.07	22 ₁₇ 6 - 22 ₁₆ 7	43051.80	-0.04	26 ₂₄ 3 - 26 ₂₃ 4	54134.98	-0.09
19 ₁₆ 3 - 19 ₁₃ 6	76494.22	-0.00	22 ₁₈ 5 - 22 ₁₇ 6	38815.50	0.09	26 ₂₄ 2 - 26 ₂₃ 3	53973.32	0.06
19 ₁₈ 2 - 19 ₁₇ 3	41042.36	-0.03	22 ₁₈ 2 - 22 ₁₉ 3	42660.90	-0.00	27 ₁₇ 10 - 27 ₁₆ 11	71357.01	-0.07
19 ₁₈ 1 - 19 ₁₇ 2	40651.41	0.15	22 ₁₉ 2 - 22 ₁₈ 3	48820.95	-0.17	27 ₁₈ 10 - 27 ₁₇ 11	71363.99	-0.15
19 ₁₉ 1 - 19 ₁₈ 2	45816.98	0.00	22 ₂₁ 1 - 22 ₂₀ 2	48736.05	-0.12	27 ₁₈ 9 - 27 ₁₇ 10	63587.49	0.00
19 ₁₉ 0 - 19 ₁₈ 1	45796.43	0.10	22 ₂₁ 1 - 22 ₂₀ 2	53557.60	-0.16	27 ₁₉ 9 - 27 ₁₈ 10	63684.11	-0.08
20 ₁₈ 10 - 20 ₉ 11	72755.63	0.02	22 ₂₁ 0 - 22 ₂₁ 1	53554.16	-0.04	27 ₁₉ 8 - 27 ₁₈ 9	54895.13	-0.02
20 ₁₁ 10 - 20 ₁₀ 11	72755.63	0.01	23 ₁₃ 10 - 23 ₁₂ 11	72307.32	0.16	27 ₁₉ 8 - 27 ₁₉ 9	55838.66	-0.03
20 ₁₁ 9 - 20 ₁₀ 10	65563.16	0.04	23 ₁₄ 10 - 23 ₁₃ 11	72307.32	-0.11	27 ₂₂ 6 - 27 ₂₁ 7	45095.78	-0.12
20 ₁₂ 9 - 20 ₁₁ 10	65563.49	-0.08	23 ₁₅ 9 - 23 ₁₄ 10	64958.85	-0.02	27 ₂₃ 5 - 27 ₂₂ 6	46491.65	0.00
20 ₁₂ 8 - 20 ₁₁ 9	58246.64	0.04	23 ₁₅ 8 - 23 ₁₄ 9	57331.67	0.07	27 ₂₄ 3 - 27 ₂₃ 4	50224.05	-0.12
20 ₁₃ 8 - 20 ₁₂ 9	58256.63	-0.02	23 ₁₆ 8 - 23 ₁₅ 9	57420.53	-0.11	27 ₂₅ 2 - 27 ₂₄ 3	56671.15	0.08
20 ₁₄ 6 - 20 ₁₃ 7	41853.58	-0.19	23 ₁₆ 7 - 23 ₁₅ 8	48843.64	-0.14	27 ₂₆ 1 - 27 ₂₅ 2	61812.75	-0.16
20 ₁₅ 6 - 20 ₁₄ 7	43372.13	-0.05	23 ₁₇ 7 - 23 ₁₆ 8	49774.10	-0.07	27 ₂₇ 6 - 27 ₂₆ 1	66411.99	-0.02
20 ₁₆ 5 - 20 ₁₅ 6	37536.703	-0.13	23 ₁₇ 6 - 23 ₁₆ 7	37510.04	0.01	28 ₁₉ 9 - 28 ₁₈ 10	63089.60	0.06
28 ₂₈ 9 - 28 ₁₉ 10	63268.28	-0.07	31 ₂₄ 5 - 31 ₂₅ 6	43160.66	-0.03	37 ₃₃ 4 - 37 ₃₂ 5	72109.17	-0.04
28 ₂₈ 8 - 28 ₁₉ 9	53859.37	-0.05	31 ₂₇ 5 - 31 ₂₆ 6	56113.32	0.09	38 ₂₇ 11 - 38 ₂₆ 12	73733.68	0.10
28 ₂₁ 8 - 28 ₂₀ 9	55414.77	0.03	31 ₂₇ 4 - 31 ₂₆ 5	54537.62	-0.06	38 ₂₈ 11 - 38 ₂₇ 12	74269.11	0.01
28 ₂₁ 7 - 28 ₂₀ 8	41085.15	-0.10	31 ₂₈ 4 - 31 ₂₇ 5	61886.93	0.03	33 ₂₇ 7 - 33 ₂₆ 8	52582.53	-0.09
28 ₂₂ 7 - 28 ₂₁ 8	48836.53	0.05	31 ₂₈ 3 - 31 ₂₇ 4	61717.83	-0.00	33 ₂₈ 6 - 33 ₂₇ 7	55745.70	-0.03
28 ₂₄ 4 - 28 ₂₃ 5	43981.23	0.04	31 ₂₉ 3 - 31 ₂₈ 4	67270.35	-0.00	33 ₂₉ 4 - 33 ₂₈ 5	60741.49	-0.00
28 ₂₄ 5 - 28 ₂₃ 6	48699.06	0.06	31 ₂₉ 2 - 31 ₂₈ 3	67258.73	0.00	33 ₃₁ 3 - 33 ₃₀ 4	72486.80	-0.07
28 ₂₅ 3 - 28 ₂₄ 4	53221.11	0.11	32 ₂₁ 11 - 32 ₂₀ 12	77308.15	-0.01	33 ₃₁ 2 - 33 ₃₀ 3	72483.10	0.05
28 ₂₇ 1 - 28 ₂₆ 2	64403.87	-0.02	32 ₂₂ 11 - 32 ₂₁ 12	77324.01	-0.00	34 ₂₄ 10 - 34 ₂₃ 11	67780.95	0.15
28 ₂₆ 2 - 28 ₂₅ 3	59342.96	0.12	32 ₂₃ 10 - 32 ₂₂ 11	69394.01	-0.06	34 ₂₅ 10 - 34 ₂₄ 11	68330.48	0.00
29 ₁₉ 10 - 29 ₁₈ 11	70667.84	0.08	32 ₂₃ 9 - 32 ₂₂ 10	59799.15	0.02	34 ₂₆ 9 - 34 ₂₅ 10	60416.76	0.04
29 ₂₀ 10 - 29 ₁₉ 11	70696.03	-0.16	32 ₂₄ 9 - 32 ₂₃ 10	61325.79	0.02	34 ₂₇ 8 - 34 ₂₆ 9	54814.70	-0.09
29 ₂₀ 9 - 29 ₁₉ 10	62495.40	0.12	32 ₂₅ 8 - 32 ₂₄ 9	54381.33	0.09	34 ₂₈ 6 - 34 ₂₇ 7	41710.72	-0.00
29 ₂₁ 9 - 29 ₂₀ 10	62815.64	0.02	32 ₂₆ 7 - 32 ₂₅ 8	51288.15	0.16	34 ₂₉ 6 - 34 ₂₈ 7	58203.50	-0.14
29 ₂₁ 8 - 29 ₂₀ 9	52551.86	-0.14	32 ₂₇ 5 - 32 ₂₆ 6	47256.08	-0.12	34 ₃₀ 4 - 34 ₂₉ 5	63677.95	-0.09
29 ₂₂ 8 - 29 ₂₁ 9	55021.34	-0.03	32 ₂₈ 4 - 32 ₂₇ 5	57704.89	-0.00	34 ₃₁ 3 - 34 ₃₀ 4	69833.97	-0.05
29 ₂₂ 7 - 29 ₂₁ 8	38829.40	-0.10	32 ₂₉ 3 - 32 ₂₈ 4	64450.42	0.00	34 ₃₂ 3 - 34 ₃₁ 4	75086.18	0.05
29 ₂₆ 4 - 29 ₂₅ 5	56558.70	-0.01	33 ₂₂ 11 - 33 ₂₁ 12	76889.17	-0.08	35 ₂₅ 11 - 35 ₂₄ 12	75985.19	0.01
29 ₂₆ 3 - 29 ₂₅ 4	56119.88	0.01	33 ₂₃ 10 - 33 ₂₂ 11	68557.62	-0.09	38 ₂₉ 9 - 38 ₂₈ 10	46978.44	-0.01
30 ₁₉ 11 - 30 ₁₈ 12	78014.83	-0.03	33 ₂₄ 10 - 33 ₂₃ 11	68879.26	0.09	38 ₃₀ 9 - 38 ₂₉ 10	60042.44	-0.06
30 ₂₀ 11 - 30 ₁₉ 12	78018.79	-0.03	33 ₂₄ 9 - 33 ₂₃ 10	58436.16	-0.09	38 ₃₁ 4 - 38 ₃₀ 5	68823.80	-0.02
30 ₂₀ 10 - 30 ₁₉ 11	70249.17	-0.03	33 ₂₅ 9 - 33 ₂₄ 10	60844.24	-0.00	38 ₃₄ 5 - 38 ₃₃ 6	74904.10	0.00
30 ₂₁ 10 - 30 ₂₀ 11	70303.81	0.17	33 ₂₅ 8 - 33 ₂₄ 9	44215.28	0.03	39 ₂₈ 11 - 39 ₂₇ 12	72748.45	-0.13
30 ₂₁ 9 - 30 ₂₀ 10	61776.08	-0.05	33 ₂₆ 8 - 33 ₂₅ 9	54485.12	0.03	39 ₂₉ 11 - 39 ₂₈ 12	73631.09	-0.00
30 ₂₂ 9 - 30 ₂₁ 10	62332.33	-0.02	35 ₂₅ 10 - 35 ₂₄ 11	66843.83	-0.02	39 ₂₈ 11 - 39 ₂₇ 12	72748.45	-0.13
30 ₂₃ 8 - 30 ₂₂ 9	54691.54	-0.07	35 ₂₆ 10 - 35 ₂₅ 11	67758.29	0.03	40 ₃₂ 8 - 40 ₃₁ 10	61211.70	0.00

Продолжение таблицы 1

Переход	$\nu_{\text{эксп}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{эксп}}$	$\Delta\nu$	Переход	$\nu_{\text{эксп}}$	$\Delta\nu$
30 ₂₄ 7 - 30 ₂₃ 8	49545.61	0.05	35 ₂₆ 9 - 35 ₂₅ 10	54709.60	-0.02	41 ₃₁ 11 - 41 ₃₀ 12	72336.61	-0.01
30 ₂₅ 6 - 30 ₂₄ 7	49359.87	-0.04	35 ₂₇ 8 - 35 ₂₆ 9	39541.77	-0.03	41 ₃₀ 11 - 41 ₂₉ 12	70120.21	-0.04
30 ₂₅ 5 - 30 ₂₄ 6	39084.18	0.07	35 ₃₁ 5 - 35 ₃₀ 6	66810.00	-0.02	41 ₃₅ 6 - 41 ₃₄ 7	69269.39	0.02
30 ₂₆ 5 - 30 ₂₅ 6	53542.73	-0.09	35 ₃₁ 4 - 35 ₃₀ 5	66539.75	0.11	41 ₃₂ 9 - 41 ₃₁ 10	40892.92	-0.01
30 ₂₈ 2 - 30 ₂₇ 3	64632.87	0.01	35 ₃₂ 4 - 35 ₃₁ 5	72518.86	-0.07	41 ₃₃ 8 - 41 ₃₂ 9	42743.10	-0.01
32 ₂₂ 10 - 32 ₂₁ 11	69211.25	0.04	35 ₃₂ 3 - 35 ₃₁ 4	72496.83	-0.06	42 ₃₃ 9 - 42 ₃₂ 10	40377.77	-0.07
31 ₂₆ 11 - 31 ₂₅ 12	77681.50	0.03	36 ₂₈ 9 - 36 ₂₇ 10	59877.95	0.15	42 ₃₄ 8 - 42 ₃₃ 9	46483.58	-0.04
31 ₂₁ 11 - 31 ₂₀ 12	77689.47	-0.03	36 ₂₈ 8 - 36 ₂₇ 9	37842.31	0.06	42 ₃₅ 7 - 42 ₃₄ 8	61729.90	0.07
31 ₂₁ 10 - 31 ₂₀ 11	69768.43	-0.00	36 ₂₉ 8 - 36 ₂₈ 9	56270.92	-0.03	42 ₃₂ 11 - 42 ₃₁ 12	71728.77	-0.06
31 ₂₂ 10 - 31 ₂₁ 11	69869.67	0.02	36 ₃₁ 6 - 36 ₃₀ 7	63409.75	0.07	43 ₃₄ 9 - 43 ₃₃ 10	40899.26	0.02
31 ₂₂ 9 - 31 ₂₁ 10	60893.63	-0.03	36 ₃₃ 4 - 36 ₃₂ 5	75158.41	0.00	44 ₃₄ 11 - 44 ₃₃ 12	70763.49	-0.00
31 ₂₃ 9 - 31 ₂₂ 10	61830.04	0.11	37 ₂₉ 9 - 37 ₂₈ 10	59851.51	0.16	44 ₃₅ 10 - 44 ₃₄ 11	66122.42	0.11
31 ₂₃ 8 - 31 ₂₂ 9	48954.33	-0.06	37 ₂₉ 8 - 37 ₂₈ 9	36885.59	0.12	48 ₃₇ 12 - 48 ₃₆ 13	76164.21	-0.04
31 ₂₅ 7 - 31 ₂₄ 8	50277.52	0.06	37 ₃₀ 8 - 37 ₂₉ 9	57430.40	-0.18			

Где: $\Delta\nu = \nu_{\text{эксп}} - \nu_{\text{расч.}}$

Таблица 2

Вращательные и центробежные постоянные молекулы $(CH_3)_2CHON$

Параметр	Значение	Корреляционная матрица
\tilde{X} (МГц)	4765.2331 (5)	
\tilde{Y} (МГц)	8489.0164 (5)	0.60
\tilde{Z} (МГц)	8041.9154 (5)	0.60 0.70
Δ_J (КГц)	4.6186 (6)	0.70 0.85 0.49
Δ_{JK} (КГц)	-2.912 (1)	-0.01 -0.26 0.28 -0.52
Δ_K (КГц)	5.5996 (9)	-0.09 0.20 -0.08 0.40 -0.88
d_J (КГц)	-1.7488 (2)	0.17 -0.52 0.00 -0.51 0.67 -0.61
d_K (КГц)	-1.5498 (3)	0.15 0.08 -0.13 0.25 -0.42 0.31 -0.28
H_J (Гц)	-0.0005 (3)	0.36 0.56 0.12 0.81 -0.80 0.68 -0.68 0.52
H_{JK} (Гц)	0.019 (2)	-0.01 -0.18 0.18 -0.42 0.83 -0.78 0.57 -0.59 -0.85
H_{KJ} (Гц)	0.004 (2)	-0.02 0.08 -0.12 0.27 -0.65 0.68 -0.41 0.54 0.70 -0.95
H_K (Гц)	0.0271 (9)	0.05 0.01 0.11 -0.11 0.42 -0.44 0.22 -0.45 -0.50 0.80 -0.94
h_J (Гц)	0.0004 (1)	-0.02 -0.38 0.10 -0.57 0.83 -0.74 0.83 -0.55 -0.91 0.90 -0.76 0.55
h_{JK} (Гц)	-0.0069 (5)	0.09 0.16 -0.08 0.38 -0.65 0.63 -0.47 0.74 0.79 -0.93 0.92 -0.81 -0.84
h_K (Гц)	-0.0127 (4)	-0.10 -0.18 0.00 -0.38 0.55 -0.58 0.43 -0.05 -0.75 0.84 -0.84 0.72 0.79 -0.90

где: $\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}$ - вращательные постоянные; $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K$ - квартичные и H_J, H_{JK}, H_K ; h_J, h_{JK}, h_K - осквартичные 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 производилось путем подгонки рассчитанных по этому гамильтониану частот к экспериментально наблюдаемым методом наименьших

квадратов (обратная спектроскопическая задача). Используя частоты идентифицированных вращательных переходов, значения вращательных и центробежных постоянных, определенных ранее, составлялась система N линейных уравнений, где N -число включенных в расчет переходов. Из этих уравнений находились приращения к исходным значениям постоянных гамильтониана. Коэффициенты этих линейных уравнений определялись при диагонализации субматриц гамильтониана, используя при этом собствен-

Таблица 3

Спектроскопические постоянные молекулы $(CH_3)_2CHONH$ в трех осевых представлениях

Коэффициент	Значение		
	Представление		
	I τ	II τ	III τ
\tilde{X} (1 Å)	8041.9253 (5)	4765.2331 (5)	8488.9989 (5)
\tilde{Y} (1 Å)	4765.2320 (5)	8489.0164 (5)	8041.9367 (5)
\tilde{Z} (1 Å)	8489.0077 (5)	8041.9154 (5)	4765.2308 (5)
D_J (KHz)	4.2138 (5)	4.6186 (6)	7.7132 (6)
D_{JK} (KHz)	-1.697 (1)	-2.912 (1)	-2.194 (1)
D_K (KHz)	5.5999 (9)	5.5996 (9)	5.602 (1)
d_J (KHz)	1.5464 (1)	-1.7488 (2)	0.203 (2)
d_K (KHz)	2.1436 (4)	-1.5498 (3)	-7.630 (4)
H_J (Hz)	0.0250 (4)	-0.0005 (3)	0.0259 (3)
H_{JK} (Hz)	-0.058 (1)	0.019 (2)	-0.099 (2)
H_{KL} (Hz)	0.0050 (8)	0.004 (2)	0.133 (6)
H_K (Hz)	0.026 (1)	0.0271 (9)	-0.060 (4)
k_{JK} (Hz)	0.0124 (5)	0.0004 (1)	-0.012 (1)
k_{KL} (Hz)	0.0099 (2)	-0.0069 (5)	-0.089 (4)
k_L (Hz)	0.0191 (4)	-0.0127 (4)	-0.03 (1)

Таблица 4

Определяемые комбинации параметров молекулы $(CH_3)_2CHONH$

Параметр	Представление		
	I τ	II τ	III τ
A (МГц)	8489.0162	8489.0164	8489.0170
B (МГц)	8041.9246	8041.9246	8041.9251
C (МГц)	4765.2460	4765.2460	4765.2463
T_{aa} (Ктц)	-8.1162	-8.1162	-8.1187
T_{bb} (Ктц)	-7.3066	-7.3065	-7.3077
T_{cc} (Ктц)	-1.1209	-1.1210	-1.1208
T_1 (Ктц)	-10.944	-10.944	-10.945
T_2 (Ктц)	-3.1356	-3.1357	-3.1362
F_{aaa} (Гц)	-0.00119	-0.00124	0.00166
F_{bbb} (Гц)	0.04981	0.04979	0.0501
F_{ccc} (Гц)	0.00021	0.0002	0.00005
F_1 (Гц)	0.189	0.190	0.187
F_2 (Гц)	0.0456	-0.00389	0.0362
F_3 (Гц)	0.0401	-0.0018	0.0403
F_4 (Гц)	0.000467	0.00346	-0.0101

ные значения и собственные вектора этих матриц, порядок которых равен приблизительно $J/2$. Затем методом наименьших квадратов определялись приращения искомых постоянных. Итерационная процеду-

ра прекращалась, когда разница суммы квадратов двух последних шагов приближалась к заданному, близкому к нулю, значению. Для решения поставленной задачи пришлось модернизировать разработан-

ную ранее программу и перейти на компьютер с большой оперативной памятью и высоким быстрым действием.

Для сравнения полученных результатов с ранее опубликованными все расчеты производились в представлении I^r, когда x - c, y - a, z - b, где a, b, c - оси координат, связанные с главными осями молекулы. Первоначально в решении обратной спектрологической задачи было включено 1043 частоты переходов, включая ранее измеренные частоты вращательных переходов этой молекулы, попадающие в сантиметровый и субмиллиметровый диапазоны длин волн, вплоть до J=65. Для представлений I^r и II^r интеграционная процедура быстро сходилась при приблизительно одинаковых среднеквадратичных отклонениях подгонки (с.к.о.) σ = 0,145 МГц. В представлении III^r, сходимость ухудшалась и с.к.о. резко возрастало - σ = 0,645 МГц. Исключая частоты переходов, ухудшающие процесс подгонки во всех трех осевых представлениях, было отобрано 744 перехода. Из них 399 частот спектральных линий попадали в миллиметровый диапазон длин волн (Таблица 1) и 345 - в сантиметровый и субмиллиметровый. Включенными в расчет остались переходы с вращательными квантовыми числами до J=48. При этом стандартное с.к.о. подгонки уменьшилось до σ = 0,065 МГц во всех осевых представлениях и, как и следовало ожидать, приблизилось к точности измерения частот спектральных линий. Полученные при этом вращательные и центробежные постоянные и их корреляционная матрица для II^r представления приводятся в таблице 2. Точность определения спектрологических постоянных получилась на порядок выше, чем в ранее опубликованной работе [3]. Из таблицы 3 видно, что разница в значениях вращательных постоянных, определенных в трех осевых представлениях,

превосходи-

ла погрешность их определения почти на порядок. А квартичные и сектостичные спектрологические постоянные, как и следовало ожидать, отличаются еще больше за исключением инварианта Δ₀. Поэтому решено было найти, так называемые, определяемые постоянные [11], не зависящие от выбора редукции и осевых представлений (Таблицы 4).

Параметры T₁, F₂, F₃ и F₄ в отличие от остальных параметров измеряются в Гц². Поэтому для приведения этих параметров в соответствие они, как это было сделано в работе [12] для квартичной постоянной T₂, были умножены на коэффициент 1/(A+B+C).

Такие параметры очень удобны для сравнения результатов, полученных разными авторами, определения структуры молекулы и т.д. далее. К сожалению они публикуются очень редко, так как для их корректного расчета необходимо определение всех спектрологических постоянных с высокой точностью. Как видно из таблиц 3 и 4, благодаря включению в решение обратной спектрологической задачи большого количества частот переходов разных ветвей и подветвей, попадающих в сантиметровый, миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны длин волн, различия в значениях всех определяемых параметров трех осевых представлений получились очень небольшими и лежат в пределах определяемых погрешностей. Следует отметить, что в работе [3] были определены постоянные гамильтониана в обозначениях τ_{aaaa}, τ_{aaaa}, τ_{cccc}, τ₁ и τ₂. Можно показать, что эти постоянные и постоянные, используемые в настоящей работе, связаны друг с другом соотношениями: T_{aa} = τ_{aaaa}/4; T_{bb} = τ_{aaaa}/4; T_{cc} = τ_{cccc}/4; T₁ = (τ₁ + τ₂)/4; T₂ = (Cτ₁ + Bτ₂)/4. Используя эти соотношения, было показано, что полученные в работе [3] постоянные в пределах их погрешностей совпадают с данными таблицы 4.

- [1] А.А. Абдурахманов, М.Н. Егчев, Л.М. Иманов. Изв. АН Азерб. ССР, сер. ФТ МН, 1969, №4, с. 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, N 11, p. 1457-1465.
- [4] O.N. Ulenikov, A.B. Malikova, Ch.O. Qajar, S.A. Musaev, A.A. Adilov and M.I. Mekhtiev. J. Mol. Spectrosc., 1991, 144, pp. 262-269.
- [5] О.П. Баскаков, А.С. Гасанова, Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев. В сб.: Вращательные спектры молекул. Москва, 1986, с. 102-110.
- [6] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, А.С. Гасанова. XX Всесоюзный Съезд по спектроскопии. Тез. докл.
- [7] Часть I, Киев, 1988, с. 91.
- [8] А.С. Гасанова, Н.М. Караганова, Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев. Препринт 1988, № 263, ИФАН Азерб. ССР, Баку, 20..
- [9] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ю. Салаев, А.С. Гасанова. Докл. АН Азерб. ССР, 1982, т. 38, №4, с. 21-29.
- [10] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ч. Сайдов, ПТЭ, 1991, № 4, с. 134-137.
- [11] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ч. Сайдов, ПТЭ, 1992, № 4, 129-136.
- [12] Ч.О. Каджар, С.А. Мусаев, Э.Ч. Сайдов, ПТЭ, 1993, № 4, 129-136.
- [13] Ch.V.S. Rao Ramachandra. J. Mol. Spectrosc., 1983, 102, pp. 79-88.
- [14] W.H. Kirchoff. J. Mol. Spectrosc., 1972, v. 41, № 2, 333-380.

P.O. Qacar, S.A. Musayev, A.S. Həsənova, N.M. Qazıqazova

İZOPROPANOL MOLEKULUNUN TRANS-KONFORMERİNİN MİLLİMETRİK FIRLANMA SPEKTRİ

Nov şəkilli dalğaaltıres esasında udulma kamerası olan xüsusi hazırlanmış spektrometrin köməyi ilə izopropanol molekulunun 37.5-78.0 QHz tezlik diapazonunda fırlanması spektri çekilmiş ve əsas rəqsi halında onun fırlanması keçidləri identifikasiya olunmuşdur (399 kecid). Özündə bütün kvartik və sekstik termləri cəmləşdirən A-reduksiyası Watson Hamiltonianı esasında spektr təsvir olunmuşdur. Molekulunun fırlanması sabitləri A=8489.0164, B=8041.9246, C=4765.2460 (Mhs - lərlə), assimetriya ömsəsi x = 0.75987145 və spektral parametrləri yüksək dəqiqliklə təyin olunmuş, onları qarşılaşlı korelyasiya matrisası hesablanmışdır. Həmçinin ox təsvirindən və reduksiyadan asılı olmayan təyin olunan parametrlər kombinasiyası dəqiqləşdirilmişdir.

Ch.O. Qajar, S.A. Musaev, A.S. Hasanova, N.M. Kahramanova

THE MILLIMETRE-WAVE ROTATIONAL SPECTRUM OF ISOPROPYL
ALCOHOL (*trans*-form).

The millimetre-wave spectrum of the *trans* isopropyl alcohol was studied in the frequency range from 37.5 to 78.0 GHz. Nearly 399 lines were assigned to ground-state transition. The identification of the high J transitions was checked by centrifugal distortion analysis. The frequencies of all transitions were least squares fitted to the A-reduced Watson's Hamiltonian, including all quartic and sextic terms. The ground-state rotational constants are (in megahertz) $A = 8489.0164$, $B = 8041.9246$, $C = 4765.2460$, which yield an asymmetry parameter $\kappa = 0.75987145$. Determinable combinations of rotational constants have been evaluated.

Редактор: Ю.М. Сенцов

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $EuLaGa_3S_7$

С.М. МУСАЕВА, М.И. МУРГУЗОВ

Азербайджанский Педагогический Университет им. Н. Туси
ул. У. Гаджисебекова, 34

О.Б. ТАГИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33
(Поступило 11.03.96)

Приводятся результаты исследования фотолюминесценции монокристаллов $EuLaGa_3S_7$, в интервале температур 77-300 К. Обнаружено широкополосное излучение в области 0.50-0.60 мкм ($\lambda_{\max}=0.550$ мкм), связанное с 5d-4f- переходами иона Eu^{2+} . Из температурной зависимости интенсивности люминесценции определено значение энергии активации, которое оказалось равным 0.04 эВ.

В последние времена широко исследуются тройные и более сложные халькогаллиаты редкоземельных и щелочноzemельных элементов, обладающих полупроводниковыми свойствами [1-5]. В этих полупроводниках редкоземельный и щелочноzemельный элементы можно заменить в большом количестве другими редкоземельными элементами. В кристаллах халькогаллиев в возможно возбуждение ионов редкоземельных элементов электрическим полем и оптическим путем через межзонные переходы ($h\nu \geq E_g$). Кроме того, температура плавления тройных и более сложных халькогаллидов редкоземельных и щелочноzemельных металлов, по сравнению с монохалькогаллидами редкоземельных (щелочноzemельных) элементов, низкая ($T_{\text{пл}}=1500$ К). Поэтому монокристаллы этих соединений можно получить в чистом виде методами химических транспортных реакций (ХТР) и Бриджмена. Одним из перспективных соединений среди сложных халькогаллидов редкоземельных и щелочноzemельных элементов является соединение типа $A''LnB_3'''X_7$ (где A'' - Eu, Sm, Yb, Sr, Ca ; B''' - Ga, Al ; X - S, Se).

В работе [6] приводятся кристаллографические характеристики соединений типа $Eu''LaGa_3'''S_7$. Показано, что тиогаллиаты лантаноидов типа $EuLaGa_3S_7$ кристаллизуются в структурном типе мелинита и имеют тетрагональную решетку: $a=9.51$ Å; $c=6.17$ Å; пространственная группа симметрии $P_{43}2m$. Из соединений типа $A''LnB_3'''X_7$, только для $CaLaGa_3S_7$ и $SrLaGa_3S_7$, активированных Er , исследованы фото- и катодолюминесцентные свойства [6]. Показано, что в этих материалах преобладает интенсивная зеленая эмиссия.

В кристаллах типа $A''LnB_3'''X_7$ можно получить излучение как в двухвалентных, так и в трехвалентных ионах редкоземельных элементов. Насколько нам известно, электрические, фотозлектрические и люминесцентные характеристики соединений типа $EuLaGa_3S_7$, не исследованы. В настоящей работе приводятся люминесцентные характеристики кристаллов $EuLaGa_3S_7$.

Кристаллы соединений $EuLaGa_3S_7$ были получены в откаченных кварцевых ампулах из смеси EuS , La_2S_3 и Ga_2S_3 при молярном соотношении 2:1:3.

Спектры ФЛ получены при возбуждении кристалла лазерами ЛПМ-7 (гелий-кадмиевый лазер) и ЛГИ-21 (азотный лазер). Регистрация спектров излучений осуществлялась на спектрометре СДЛ-1.

На рис.1 представлены спектры люминесценции $EuLaGa_3S_7$ при 77 и 300 К. Видно, что спектр излучения охватывает область длин волн 0.50 и 0.60 мкм. Максимум излучения соответствует длине волны 0.550 мкм.

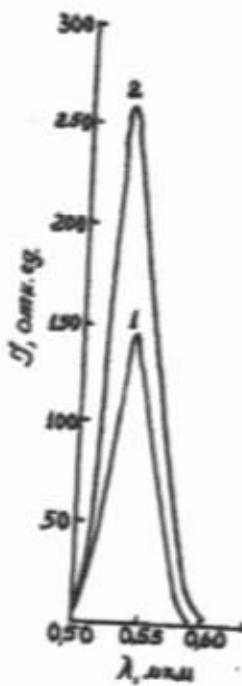


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции монокристаллов $EuLaGa_3S_7$, 1 - 300 К, 2 - 77 К.

На рис.1 представлен спектр фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов $EuLaGa_3S_7$. Спектр ФЛ состоит из одной полосы излучения с максимумом $\lambda=550$ нм. Энергетическое положение максимума полосы излучения в спектрах ФЛ не зависит от интенсивности возбуждения. Интенсивность излучения при $\lambda_{\max}=550$

им исследована в зависимости от интенсивности накачки. Результаты представлены на рис.2. Интенсивность излучения линейно изменяется при изменении интенсивности накачки.

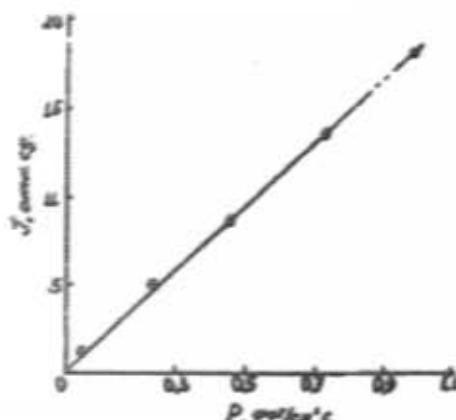


Рис.2. Зависимость интенсивности излучения от мощности накачки для монокристаллов $\text{EuLaGa}_3\text{S}_7$.

Для того, чтобы выяснить природу широкополосного свечения в области $\lambda_{\max}=0.550$ мкм, нами выращены кристаллы $\text{CaLaGa}_3\text{S}_7:\text{Eu}$, обладающие одной и той же структурой $\text{EuLaGa}_3\text{S}_7$. Исследование спектра люминесценции показало, что такая же полоса обнаруживается в $\text{EuLaGa}_3\text{S}_7:\text{Eu}$. Кроме того была исследована температурная зависимость интенсивности излучения.

На рис.3 в полулогарифмическом масштабе представлена эта зависимость. Видно, что интенсивность люминесценции экспоненциально уменьшается с ростом температуры:

$$I = C \frac{I_0}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (1)$$

где I_0 - интенсивность люминесценции при $T=0$; C - не зависящая от температуры константа; k - постоянная Больцмана.

С увеличением температуры имеет место тушение люминесценции, обусловленное ионами Eu^{2+} . По наклону прямой $\lg I \sim f(10^3/T)$ определено значение

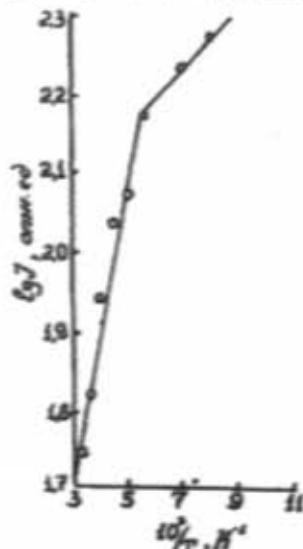


Рис.3. Температурная зависимость интенсивности излучения монокристаллов $\text{EuLaGa}_3\text{S}_7$.

энергии активации, которое оказалось равным 0.04 эВ.

Время распада излучения для полосы излучения $\lambda_{\max}=0.550$ мкм составляет 0.25 мкс. Короткое время спада связано с концентрационными тушениями за счет неизлучательных заселений возбужденных состояний. Порядок величины времени затухания люминесценции дает нам основание заключить, что коротковолновое излучение обусловлено 5d-4f переходами ионов Eu^{2+} , образующих кристаллическую решетку монокристаллов $\text{EuLaGa}_3\text{S}_7$. Следует отметить, что, в отличие от Eu^{2+} , ионы Eu^{3+} в диэлектриках и полупроводниках обычно дают широкополосное излучение.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что интенсивное широкополосное излучение в области 0.550 мкм обусловлено 5d-4f переходами ионов Eu^{2+} .

- [1] T.E.Peters and T.A.Baglio. J.Electrochem.Soc. 1972, v.119,2, p.110-116.
- [2] P.C.Donohue and I.E.Hanlon. J.Electrochem.Soc. 1974, v.121,1, p.137-142.
- [3] A.Garcia, C.Fouassier and P.Dougyes. J.Electrochem.Soc. 1982, v.129,9, p.2063-2069.
- [4] G.K.Aslanov, G.M.Niftiev, Ch.M.Breskina,

- V.F.Zolin, V.M.Markushov. J.Luminescence 1985,33, p.135-140.
- [5] Г.К.Асланов, Ч.М.Брискина, В.Ф.Эслин, В.М.Маркушов, Г.М.Нифтиев, О.Б.Тагиев. Изв. АН СССР, Неорг.мат. 1986, 22, п.10, с.1630-1634.
- [6] A.M.Lozah, M.Guittard and I.Flahaut. Mat.Res. Bull. 1973, 8, p.75.

S.M. Musayeva, M.I. Murquozov, O.B. Tagiyev

$\text{EuLaGa}_3\text{S}_7$ -MONOKRİSTALININ LÜMİNESSENSİYA XASSƏLƏRİ

Məqalədə $\text{EuLaGa}_3\text{S}_7$ -monokristallının geniş temperatur intervalında (77-300) lüminessensiya xassalarının geniş tədqiqi verilir. Dalğa uzunluğunu 0.50-0.60 μm oblastında $\text{EuLaGa}_3\text{S}_7$ monokristallının şıalanması ($\lambda_{\max}=0.550 \mu\text{m}$) məlumatı verilir. Həmin şıalanma spektri Eu^{2+} iyonlarının 5d-4f keçidi ilə əlaqədardır. Şıalanma spektrinin temperatur asılılığından lüminessensiya istirak edən toksların aktivlaşdırma enerjisi ($E_a=0.04 \text{ eV}$) təyin edilmişdir.

S.M. Musayeva, M.I. Marguzov, O.B. Tagiev

THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF $EuLaGa_3S_7$ SINGLE CRYSTALS

The investigation results on the photoluminescence of $EuLaGa_3S_7$ single crystals in the temperature region from 77 to 300 K are shown. A wide - band radiation at 0.50-0.69 μm ($\lambda_{\max}=0.550 \mu\text{m}$) attributed to 5d-4f transitions of the Eu^{2+} ion has been found. The corresponding energy is 0.04 eV.

Редактор: Б.Г. Тагиев

ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ И МИКРОТВЕРДОСТЬ КРИСТАЛЛОВ СИСТЕМЫ $Hg-Cd-Mn-Te$.

И.М.АЛИЕВ

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

Приведены результаты исследований спектров электроотражения и микротвердости кристаллов $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$, $Hg_{0.4}Mn_{0.16}Te$, $Hg_{0.4}Cd_{0.16}Mn_{0.4}Te$, поверхности которых подвергались механической полировке и химическому травлению.

Наблюдается корреляция глубин механически нарушенных слоев поверхности кристаллов с величинами их микротвердостей. Для кристаллов $HgMnTe$ оценена разница содержания марганца в приповерхностной области и в объеме образца.

Структурное совершенство и прочностные характеристики материалов ИК техники во многом определяют степень их практического применения в качестве приемников излучения. В процессе механической, химической и других обработок поверхности кристаллов, входящих в технологическую подготовку поверхности приемников, происходит модификация поверхностного слоя. Эффективным методом контроля модификации поверхности является спектроскопия электроотражения.

В настоящей работе приведены результаты исследований спектров электроотражения (ЭО) и микротвердости кристаллов $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$, $Hg_{0.4}Mn_{0.16}Te$ и $Hg_{0.4}Cd_{0.16}Mn_{0.4}Te$, поверхности которых подверглись механической полировке и химическому травлению.

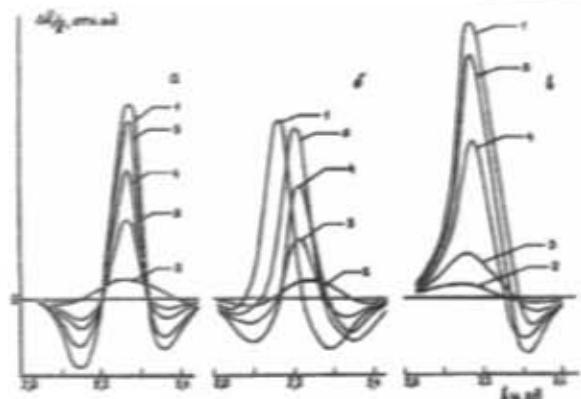


Рис.1. Спектры ЭО от поверхностей кристаллов $HgCdTe$ (а), $HgMnTe$ (б), $HgCdMnTe$ (в)
1 - исходная поверхность,
2 - механическая полировка,
3, 4, 5 - сглажено, соответственно:
0,13; 0,33; 0,40 мкм (а),
0,13; 0,33; 0,70 мкм (б),
0,07; 0,13; 0,33 мкм (в).

На рис.1 представлены спектры ЭО от поверхностей образцов $HgCdTe$, $HgMnTe$ и $HgCdMnTe$, подвергнутых механической полировке с удельным давлением на образец 25–40 Г/см², а также подвергнутых последовательному химическому травлению в растворе 2% Br_2 + 98% HBr .

На рис.2 показаны изменения амплитуды пиков ЭО и параметров уширения по глубине травления, а в таблице приведены результаты измерений микро-

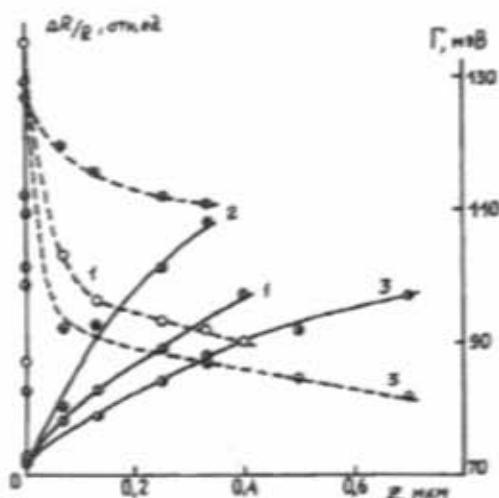


Рис.2. Изменения амплитуды AR/R (сплошные линии) и параметра уширения Γ (пунктирные линии) спектра ЭО по глубине нарушенного слоя при механической полировке кристаллов $HgCdTe$ (1), $HgMnTe$ (2) и $HgCdMnTe$ (3)

тврдостей (H) данных кристаллов и глубин (Z) механически нарушенных слоев, образованных при полировке.

Таблица
Значения микротвердостей H и глубин механически нарушенных слоев Z .

твердый раствор	H , кг/мм ²	Z , мкм
$HgMnTe$	3,4	0,7
$HgCdTe$	4,0	0,4
$HgCdMnTe$	4,7	0,3

Наблюдается корреляция глубин нарушенных слоев при механической полировке кристаллов с величинами их микротвердостей. Обращает на себя внимание, что как микротвердость, так и глубина нарушенного слоя твердого раствора $HgCdMnTe$ не являются простыми комбинациями значений соответствующих величин для $HgCdTe$ и $HgMnTe$. На первый взгляд, казалось бы, что присутствие Mn (в нашем случае всего 0,01 ат.%) в $HgCdMnTe$ должно несколько уменьшить микротвердость, так как значение микротвердости

тврдости $HgMnTe$ заметно меньше, чем у $HgCdTe$. Однако наши измерения непосредственно микротвердости и коррелирующей с ней глубины механически нарушенного слоя достаточно убедительно показывают, что микротвердость $HgCdMnTe$ существенно превышает микротвердости как $HgCdTe$, так и $HgMnTe$, а глубина нарушенного слоя, соответственно, значительно ниже. Поведение измеренных нами двух параметров H и Z для $HgCdMnTe$ некоторым образом подобно поведению и других параметров, в частности, коэффициента рассеяния, который, как известно, для сплава не является простой комбинацией этих коэффициентов для компонентов сплава.

В спектрах ЭО кристаллов $HgMnTe$ после их механической полировки и последующего химического травления поверхности наблюдался сдвиг пика на 80 мэВ в сторону больших энергий, который может быть связан с деформационными явлениями в поверхностном слое и с уменьшением содержания марганца в объеме по сравнению с изначальной приповерхностной областью образца, снятой при полировке. Однако тот факт, что сдвиг пика ЭО практически сохраняется и после многократного химического травления, говорит в пользу второго из указанных факторов.

В работе [1] отмечалось резкое возрастание энергии валентного уровня E_v при увеличении содержания

марганца в $HgMnTe$. Подобная зависимость E_v от x имеет место и для $HgCdTe$, однако для $HgCdTe$ величина энергетического зазора E_g изменяется с составом почти в 2 раза медленнее, чем для $HgMnTe$, в связи с чем сдвиг пика ЭО при полировке кристалла $HgCdTe$ не наблюдалось.

На основании концентрационной зависимости энергии перехода

$$E_1(x) = 0,414x^2 + 1,065x + 2,12$$

для $Hg_{0,4}Mn_{0,6}Te$ [2] по сдвигу пика ЭО была оценена разница содержания марганца в приповерхностной области и в объеме образца $\Delta x = 0,07$. Большая вероятность диффузии некоторой части атомов марганца к приповерхностной области, результатом которой является сдвиг пиков ЭО $HgMnTe$ после механической полировки и химического травления, объясняется малостью радиусов атомов марганца по сравнению с кадмием, меньшим значением величины взаимодействия в кристалле, определяющего жесткость межатомных связей и расположением атомов марганца в виде различных типов кластеров. Эти же факторы определяют и меньшее значение микротвердости (соответственно, большее значение глубины механически нарушенного слоя) $HgMnTe$ по сравнению с $HgCdTe$.

- [1] И.И.Ляпилин, И.М.Цидильковский. Усп.физ.наук, 1985, т.146, вып.1, с.35

- [2] L.P.Avakyan, S.V.Aleksandrovich, E.I.Veliyulin, A.D.Efimov, E.N.Kholina, V.A.Chapnin. Sov.phys. semicond., 1990, v.24, № 1, p.117.

İ.M. Aliyev

Hg-Cd-Mn-Te SİSTEMİ KRİSTALLARININ ELEKTROÖKSETMƏ VƏ MİKROBƏRKİLİYİ

Səthləri məkaniki cılausmış və kimyəvi aşanmış $HgCdTe$, $HgMnTe$, $HgCdMnTe$ kristallarının elektroöksetmə və mikrobərkiliklərinin tədqiqatına nüticələri verilmişdir. Kristalların məkaniki pozulmuş səthlərinin galvanik mərkəzli mərkəzləşməsi məşhəd olunmuşdur.

$HgMnTe$ kristallarının səthi yaxşı layında və həcmində mangani mərdarı giyatlaşdırılmışdır.

I.M. Aliyev

ELECTROREFLECTANCE AND MICROHARDNESS OF $Hg-Cd-Mn-Te$ SYSTEM CRYSTALS

This paper presents the results of investigation of electroreflectance spectra and microhardness of $HgCdTe$, $HgMnTe$, $HgCdMnTe$ crystals, the surfaces of which were subjected to mechanical polishing and chemical etching. The correlation of the depths of mechanically damaged layers crystals with the magnitude of their microhardness is observed.

Near the surface layer and in the volume of $HgMnTe$ crystal Mn content was determined.

Редактор: Б.Г. Тагиев

МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ АЦЕТОНИТРИЛА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

М.М. АХМЕДОВ, М.К. КЕРИМОВ

Сектор радиационных исследований АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г.Джавида, 31а

(Поступило 17.01.96)

Экспериментально установлено, что в пленках, полученных полимеризацией ацетонитрила в плазме тлеющего разряда, доминирующей стадией протекания тока в электрических полях $E \geq 25 \cdot 10^4$ В/м является термоэлектронная эмиссия Шоттки. Из полевых и температурных зависимостей темнового тока в пленках при контакте с золотыми электродами определена высота барьера на границе металла-полимер $\phi_b = 0.54$ эВ.

Полимеризация органических молекул в плазме газового разряда является одним из наиболее простых и доступных методов получения тонких полимерных пленок. Специфические свойства таких пленок, связанные с особенностями их структуры, привлекают пристальное внимание исследователей с точки зрения их практического применения в качестве элементов электронной техники и молекулярных преобразователей энергии [1-3]. Особый интерес в этой связи представляют электрические свойства пленок, полученных в плазме на нагреваемой подложке, когда в полимере формируются системы сопряженных связей, существенно повышающих электропроводность и фотопроводимость пленок [4]. Изучение электрических свойств этих пленок главным образом связано с выяснением особенностей переноса носителей заряда под действием приложенного электрического поля.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования темновой проводимости пленок, полученных полимеризацией ацетонитрила в тлеющем разряде на нагреваемой подложке. Исследовались пленки, заключенные в ячейки типа "сэндвич" между двумя золотыми электродами, нанесенными методом вакуумного напыления. Выбор золотых электродов был обусловлен необходимостью устранить возможное образование оксидных слоев на границах металла-полимер, которые могут существенно исказить истинную картину электронных процессов в контактной области и затруднить однозначную интерпретацию экспериментальных данных [5].

Полимеризация ацетонитрила осуществлялась в тлеющем разряде постоянного тока 10 A/m^2 при давлении мономера 133 Па в камере вакуумного поста ВУП-4, предварительно откаченной до остаточного давления $4 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложки, которая служила также анодом тлеющего разряда, регулировалась с помощью нагревателя в интервале 473-573 К. В качестве подложки использовались кварцевые пластинки, предварительно тщательно промывавшиеся в ацетоне, трихлорэтилене и в дистиллированной воде. После этого на пластинку наносился металлический электрод с последующей полимеризацией мономера и напылением верхнего электрода. Все процедуры полимеризации, нанесения верхнего и нижнего электродов, а также все электрические измерения проводились в вакууме без промежуточного контакта с воздухом. Толщина пленок контролировалась микрониттером МИИ-4. Измерения полевых и температурных зависимостей темнового тока производились

в автоматическом режиме на основе компьютерного управления и обработки результатов.

На рис. 1 приведена вольт-амперная характеристика пленки, полученной при температуре подложки 553 К. Как видно, эта характеристика, изображенная в двойном логарифмическом масштабе, состоит из двух линейных участков с различными наклонами. При относительно низких напряжениях U на образце наклон ВАХ приблизительно равен 1; с повышением же U значение наклона достигает $n=1.73$. Таким образом, в области низких напряжений ток, протекающий через образец, имеет омический характер, тогда как в области высоких U омический характер проводимости нарушается, величина наклона ВАХ $1 < n < 2$ указывает на то, что в данной области напряжений ток не ограничен пространственным зарядом. Об этом же свидетельствует зависимость темнового тока от толщины пленок, полученных при одинаковой температуре полимеризации. Установлено, что зависимость величины тока от толщины пленки также описывается степенной функцией с показателем степени 1.71, т.е. опять же меньше 2-х.

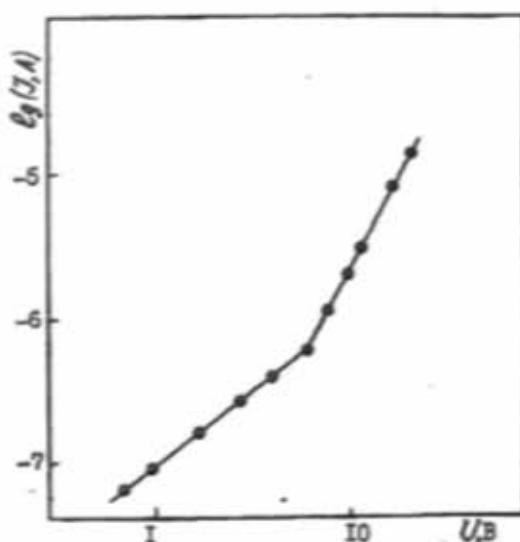


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика пленки, полученной полимеризацией ацетонитрила в плазме тлеющего разряда при температуре подложки 553 К.

Полученные зависимости тока от напряжения и толщины пленки в области относительно сильных

электрических полей однозначно свидетельствуют, что ламинирующей стадией протекания тока является не процесс переноса носителей тока, а процесс их генерации в полимере. Таким образом можно предположить, что темновой ток будет определяться либо механизмом эмиссии Шоттки, либо механизмом термополевой генерации Пула-Френкеля. В соответствии с обеими механизмами выражения для тока имеют вид [6,7]:

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{\beta_s F^{1/2} - \varphi_0}{kT}\right)$$

- для термоэлектронной эмиссии Шоттки, и

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} F^{1/2} - \varphi_c}{kT}\right)$$

- для механизма Пула-Френкеля,

где A - постоянная, F - напряженность приложенного электрического поля, φ_0 - высота барьера на границе полимер-электрод, φ_c - потенциал ионизации донора, $\beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2}$ - коэффициент Шоттки,

$\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2} = 2\beta_s$ - коэффициент Пула-Френкеля.

Таким образом, в соответствии с приведенными формулами оба механизма предполагают линейную зависимость тока от квадратного корня величины напряженности электрического поля. Как видно из рис. 2 экспериментальные данные, полученные из наших измерений хорошо описываются в координатах $\lg J - U^{1/2}$, приведенных для различных температур измерения. Значения параметра β , рассчитанные по наклону этих зависимостей приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Экспериментальные значения параметра β в сопоставлении с расчетными в моделях Шоттки и Пула-Френкеля.

Температура образца, К	Значение параметра β (эВ·м ^{1/2} ·В ^{-1/2})		
	эксперимент.	расчетное, β_s	расчетное, β_{PF}
314	1,67·10 ⁻⁵	1,65·10 ⁻⁵	3,30·10 ⁻⁵
350	1,68·10 ⁻⁵		
393	1,73·10 ⁻⁵		

Видно, что экспериментальная величина β ближе к значению параметра β_s , описывающего механизм Шоттки. Однако, разница между величинами β_s и β_{PF} тем не менее не столь существенная, чтобы, основываясь только на этих данных, однозначно утверждать о соответствиях характера протекания тока в полимеризованном в плазме ацетонитриле механизму термоэлектронной эмиссии Шоттки.

Из приведенных формул видно, что величина тока термоэлектронной эмиссии зависит от работы выхода электрона из металла; другими словами, величина

тока зависит от материала электрода. Кроме того, если ток определяется эмиссией Шоттки, то в зависимости от разности работ выхода материалов соответствующих электродов изменение полярности электродов должно обуславливать сдвиг ВАХ на несколько порядков величины. Действительно, в образце с асимметричной электродной системой, содержащей один золотой и один алюминиевый контакты, наблюдается асимметричная ВАХ, характерная для механизма эмиссии Шоттки.

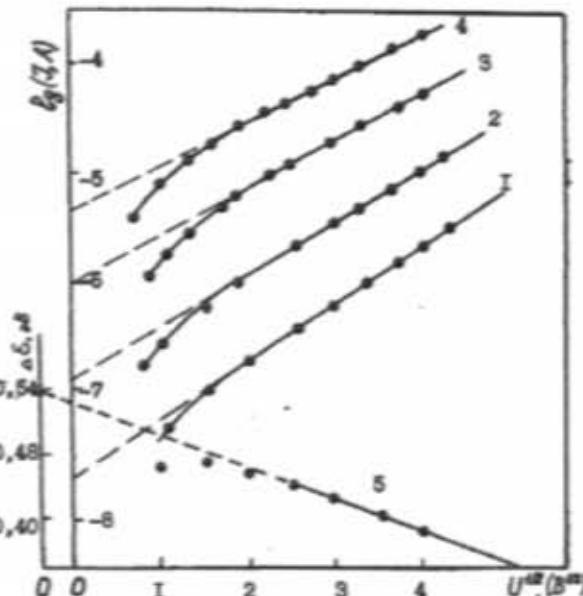


Рис. 2. Зависимости темнового тока (1-4) и энергии активации (5) от $U^{1/2}$: 1 - 314 K; 2 - 350 K; 3 - 394 K; 4 - 423 K.

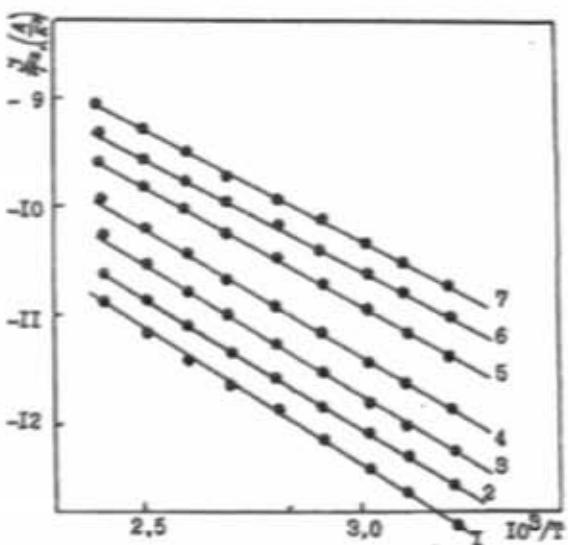


Рис. 3. Температурные зависимости величины J/T^2 при $U=0,0B(1); 1B(2); 2B(3); 4B(4); 8B(5); 12B(6); 16B(7)$.

Наличие данного механизма подтверждается также исследованием температурных зависимостей темнового тока при различных напряжениях на образце. Из данных, приведенных на рис. 3 следует, что с повышением приложенного к образцу электрического

напряжения наклон зависимостей $\lg(J/T^2) - 10^3/T$ уменьшается. Это означает уменьшение энергии активации проводимости пленок с ростом напряжения на образце. В соответствии с механизмом Шоттки, изменение энергии активации должно быть пропорционально $U^{1/2}$. Проверка этого положения показывает, что зависимость энергии активации от напряжения действительно имеет вид прямой, представленной в координатах ($\Delta E; U^{1/2}$), которая показана на рис. 2. Экстраполяцией этой зависимости к нулевому напряжению можно определить высоту барьера на границе полимер-металл, которая составила 0,54 эВ.

Уравнение тока для механизма Шоттки показывает, что при нулевом значении напряжения на образце энергия активации темнового тока равна высоте барьера, сформированного на границе полимер-металл. Таким образом, измеряя зависимость $\lg J =$

$= f(U^{1/2})$ при различных температурах и экстраполируя эту зависимость к нулевому напряжению, можно определить значение тока при $U=0$. Температурная зависимость темнового тока при нулевом напряжении на образце приведена на рис. 3. Энергия активации, найденная по наклону этой зависимости, равна 0,54 и определяет действительную высоту барьера на границе полимер-металл. Отметим, что найденная высота барьера совпадает с величиной, определенной выше из полевых зависимостей темнового тока.

Приведенные результаты позволяют сделать заключение, что проводимость в пленках, полученных полимеризацией ацетонитрила в плазме тлеющего разряда на нагреваемой подложке, по крайней мере в температурной области 300–420 К, определяется механизмом термозлектронной эмиссии Шоттки.

- [1] В.С. Мыльников. Фотопроводимость полимеров. Л. Химия, 1990, гл. 5, с. 215.
- [2] N. Inagaki, K. Mitachi. J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 1984, v. 22, № 6, p. 6301.
- [3] T. Murata, Y. Ohara. Jap. J. Appl. Phys., 1986, v. 25, № 1, p. 53.
- [4] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. Молекулярные полупро-

- водники. М., Мир, 1988, гл. 5, с. 286.
- [5] G. Guastavino, H. Carchano, A. Bui. Thin Solid Films, 1975, v. 27, № 2, p. 225.
- [6] K. Kao, B. Xuan. Перенос электронов в твердых телах. М., Мир, 1984, т. 1, с. 350.
- [7] B. Thomas, P. Krishna, S. Jayalekshmi. J. Phys. D.: Appl. Phys., 1988, v. 21 № 2, p. 503.

М.М. Ахмедов, М.К. Керимов

ALOVSUZ BOŞALMA PLAZMASINDA ASETONİTRİLİN POLİMERLƏŞMƏSİNDE ALINAN TƏBƏ-QƏLƏRİN KEÇİRİCİLİK MEXANİZMİ

Təcrübə olaraq müəyyənəldirilmişdir ki, asetonitrilin alovuz boşalma plazmasında polimerleşməsindən alınan nazik təbəqələrdən coreyanın keçməsi, elektrik sahəsinin $\sim 5 \cdot 10^6$ B/cm-dən böyük qiymətlərində Schottki termoelektron emissiyası ilə hədəfi haqqında. Schottki mexanizminin üstünlük təşkil etməsi məxsus elektrodlar sistemində istifadə etməklə təsdiq olunur. Təbəqənin qızıl elektrodlarla kontakt halında qaranlıq coreyanın sahədən və temperaturdan asılıqlarından metal-polymer serhəddində baryerin hündürlüyü təyin edilmişdir ($\varphi \approx 0,54$ eV).

М.М. Ахмедов, М.К. Керимов

CONDUCTIVITY MECHANISM OF FILMS OBTAINED POLYMERIZATION OF ACETONITRILE IN GLOW DISCHARGE PLASMA.

It is experimentally established that in films obtained by the glow discharge polymerization acetonitrile the limiting stage of current flow at fields above $\sim 5 \cdot 10^6$ B/cm is a Schottky thermoelectron emission. The dominance of the Schottky mechanism is confirmed by the use of dissimilar - electrode configuration. The barrier height ($\varphi \approx 0,54$ eV) in the metal-polymer interface from dark current dependence on voltage and temperature in the films at contact with Au-electrodes is determined.

Редактор: Р.Р. Гусейнов

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $TlIn_{1-x}Ln_xS_2$ ($Ln = Gd, Er$)

С.Х. АГАЕВА, Н.Г. ДАРВИШОВ, А.М. ПАШАЕВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

(Поступило 14.02.96)

Исследована фотолюминесценция в твердых растворах $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ и $TlIn_{1-x}Er_xS_2$. В обоих кристаллах при возбуждении светом из области $\lambda^{max}=390-600$ нм наблюдается одна полоса с максимумом $\lambda=890$ нм, который с ростом x полностью исчезает. В твердых растворах $TlIn_{1-x}Gd_{0.01}S_2$ при возбуждении светом из области $\lambda=320-390$ нм при $T=300$ К появляется широкая полоса излучения с несколькими максимумами. Эта полоса связана с внутрицентровыми переходами ионов Gd^{3+} .

Фотолюминесценция (ФЛ) в соединении $TlInS_2$ изучена в работах [1-3]. При слабом собственном возбуждении обнаружена ФЛ только в инфракрасной (ИК) области спектра [1], а при интенсивном лазерном возбуждении наблюдается как прямая излучательная рекомбинация, так и через примесные центры [2,3].

По результатам работ [4,5], в системе $TlInS_2$ - $TlLnS_2$ (где $Ln = Gd, Er$) образуются твердые растворы $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ ($0 < x \leq 0,1$) и $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ ($0 < x < 0,08$).

В настоящей работе исследуется ФЛ в твердых растворах $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$) и $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ ($0,001 < x \leq 0,01$) на основе $TlInSe$. Исследования ФЛ проведены на монокристаллических образцах $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ ($x=0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$) и $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ ($x=0; 0,001; 0,01$) выращенных методом Бриджмена-Стокбаргера в интервале температур 80-300 К в стационарном режиме [6]. Источниками возбуждения служили лампы ДКСЭЛ-1000 и 1000-5. В качестве оптических приборов использовались соответствующие фильтры и монохроматор SPM-2 и ИКС-12.

При возбуждении твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ ($x=0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$) и $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ ($x=0; 0,001; 0,01; 0,02$) светом 390-600 нм при $T=80$ К наблюдается одна полоса излучения с максимумом 1,4 эВ (полоса В) и полушириной $\Delta E=0,36$ эВ, интенсивность которой уменьшается с ростом x и наконец при $x=0,04$ и $x=0,02$ обоих кристаллов полностью исчезает (рис. 1a). Максимум спектра возбуждения данной полосы соответствует 475 нм ($E_{max}^{max}=2,61$ эВ), а полуширина ее $\Delta E=0,56$ эВ и не зависит от состава твердых растворов. С увеличением температуры полоса В полностью гасится (рис. 2a, кривые 1,2), температурная зависимость интенсивности подчиняется правилу Мотта, по которому найдены энергии активации примеси равные 0,11 эВ и 0,15 эВ для составов $x=0; 0,01$ и $0,02$ $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ и 0,15 эВ - для составов $x=0,001$ и $0,01$ $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ соответственно (рис. 2b, кривые 1,2). Стоксовский сдвиг для красной люминесценции равен $E_s=1,24$ эВ. Изменение интенсивности возбуждающего излучения в несколько раз не влияет на спектральный состав ФЛ.

Возбуждение $TlIn_{1-x}Gd_{0.01}S_2$ светом 320-380 нм при 300 К приводит к появлению интенсивной широкой полосы излучения с максимумом 2,26 эВ (Б - желтая полоса) и узкой - с максимумом 2,56 эВ (А - голубая полоса), а также полосы с пиком 1,98 эВ (Г - полоса). При увеличении x полосы В и Г смешиваются в длинноволновую сторону спектра (рис. 1b), тогда как полоса А почти не меняется. Для состава $x=0,04$ полоса Б со-

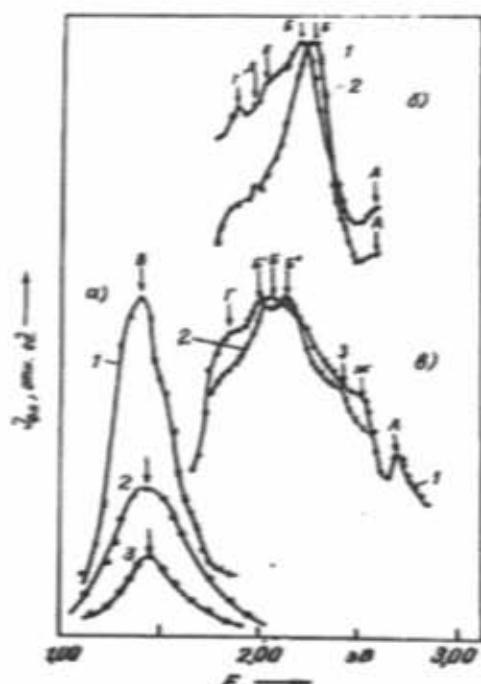


Рис. 1. Спектр излучения в кристаллах $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ и $TlIn_{1-x}Er_xS_2$

- а) при возбуждении светом длины волн $\lambda_{max} = 470$ нм ($T=85$ К): 1 - $x=0$; 2 - $x=0,01$; 3 - $x=0,02$
- б) при возбуждении светом длины волн $\lambda_{max} = 372$ нм ($T=293$ К): 1 - $x=0,01$; 2 - $x=0,04$
- в) при возбуждении светом длины волн $\lambda_{max} = 370$ нм ($T=85$ К): 1 - $x=0,01$; 2 - $x=0,04$

ответствует 2,20 эВ, а Г - 1,90 эВ, кроме того, в спектре появляются дополнительные пики при 1,98 эВ (Д - полоса) и 2,2 эВ (Е полоса), и растет интенсивность излучения в длинноволновой части спектра. При уменьшении температуры спектр зеленой полосы излучения состава $x=0,01$, а также полосы Б и Г смешиваются в длинноволновую сторону (красная полоса), а полоса А - в коротковолновую, и при 85 К появляется дополнительная полоса при 2,52 эВ (Ж - полоса) (рис. 1в). Аналогичное смешение наблюдается и в спектрах составов $0,01 < x \leq 0,04$. Для состава $x=0,04$ при 85 К полоса А соответствует 2,7 эВ, а Б расщепляется на две полосы 2,02 эВ (Б' - полоса) и 2,14 эВ (Б'' - полоса). В области 85-300 К температурный коэф-

коэффициент смещения для полосы А составляет

нность полосы А в три раза меньше интенсивности полосы Б и меняется от желтого до красного при уменьшении температуры от 300 К до 85 К. Цвет кристалла соответствует энергии излучения полосы.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что полоса В связана с рекомбинацией электронов донорного уровня, отстоящего от С-зоны на 0,1 - 0,15 эВ с дырками акцепторного уровня, находящимися на расстоянии 1,02 эВ. Наличие акцепторных уровней в запрещенной зоне $TlInS_2$, расположенных на глубине 1,0+1,4 эВ и создающих примесную зону известно из [8]. Указанный спектр ФЛ излучения наблюдается лишь при слабом собственном возбуждении.

Как отмечено выше, полосы А и Б (а также Г, Ж, Е, Д) наблюдаются лишь при возбуждении кристаллов $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ светом энергии с 3,26 - 3,87 эВ.

Близость энергии полосы А к ширине запрещенной зоны $TlInS_2$, значение и знак ее температурного коэффициента смещения показывают, что она связана с прямой рекомбинацией свободных носителей. Но из-за отсутствия полного спектра полосы А точность определения наличия или отсутствия смещения пика А с ростом x очень низка (рис. 16). Учитывая что изменение ширины запрещенной зоны $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ по результатам оптических измерений с ростом x от 0,01 до 0,05 составляет порядка 0,04 эВ, можно считать, что незначительное смещение полосы А имеет место. Наличие полосы излучения Б лишь в составах с $x > 0$, отсутствие температурной зависимости и интенсивности в области температур 85 К $< T <$ 250 К (рис. 2, кривые 3,4), рост с увеличением x , появление тонкой структуры и расширение ее с уменьшением температуры позволяют связать данную полосу с внутрицентровыми переходами ионов Gd^{3+} . Действительно, энергия возбуждения данного излучения близка к энергии излучения Gd^{3+} [9]. Этим и объясняется отсутствие данного излучения при возбуждении светом 320+380 нм твердых растворов $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ в силу того, что энергия излучения Er^{3+} соответствует 0,8 эВ [9].

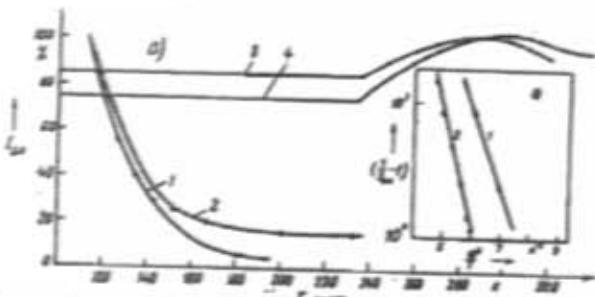


Рис. 2. а) Температурные зависимости интенсивностей люминесценции в $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ и $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ ($\lambda_{\text{ макс}} = 470$ нм, $\lambda_{\text{ макс}} = 890$ нм) в зависимости от состава кристалла: 1 - $x=0$; 2 - $x=0,01$; 3 - $x=0,04$ для $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ ($\lambda_{\text{ макс}} = 330$ нм, $\lambda_{\text{ макс}} = 586$ нм); 4 - $x=0,04$ для $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ ($\lambda_{\text{ макс}} = 330$ нм, $\lambda_{\text{ макс}} = 586$ нм);

$$\text{б) Зависимость } \lg \left(\frac{1}{J_B - 1} \right) \text{ от температуры:}$$

$$1 - x=0; 2 - x=0,01.$$

$\beta_1 = \frac{\Delta h\nu_1}{\Delta T} = -3,5 \cdot 10^{-4}$ эВ/к, который совпадает с температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны $TlInS_2$ [7], а температурный коэффициент смещения полосы $\beta_2 = \frac{\Delta h\nu_2}{\Delta T} = -7,2 \cdot 10^{-3}$ эВ/к.

Интенсивность полосы Б при уменьшении температуры от 300 К до 240 К сначала уменьшается, а в области 240+100 К остается неизменной. Интенсив-

- [1] Э.З. Алиев. Авт. дисс. к. ф. м. н., Баку, 1990, с. 21.
- [2] Р.Балтрамюнас, А.Жукаускас, Н.Зейналов, Э.Куокшис. ФТП, 1983, т.13, № 10, с.1898-1900.
- [3] Toshiro Araki, Jun Aoyabe, Jashiro Maruyama, Shinobu Onaki, Kerim R. Allakverdiyev and E. Bairamova. J. Appl. Phys. 1993, v.32, s. 32-3, p. 754-756.
- [4] Э.М. Годжаев, Д.Д. Байрамов, С.Д. Мамедов, А.А. Гулиев, Ф.П. Годжаева. Изв. АН СССР, Неорг. матер. 1989, т.25, № 1, с. 21-24.
- [5] С.Х. Агаева, М.Х. Алиева, Э.М. Годжаев. Изв.

АН СССР, Неорг. матер. 1993, т.29, № 2, с.181-182.

- [6] Sh.M. Efendiyyev, N.G. Darvishov, V.T. Gabrielyan. Phys. Stat. Sol. (a) 1984, v.86, p.105
- [7] Г.И. Абуталыбов, С.Г. Абдуллаева, Н.М. Зейналов. ФТП, 1986, т.16, в.11, с.2086-2088.
- [8] А.Э. Бахытов, С.Р. Самедов, М.Беняминов, В.Э. Багиев, С.Булес, В.И. Тагиров. ФТП, 1983, т.17, в.3, с.493-496.
- [9] Калинский. Лазерные материалы. Изд. Наука, Москва, 1975, с.256.

С.Х. Агаева, Н.Г. Дарвашов, А.М. Паşaев

TlIn_{1-x}La_xS₂ (La - Gd, Er) BÖRK MƏHLULLARINDA FOTOLUMINESENSİYA

$TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ ve $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ berk mehlularında fotoluminesensiya tədqiq olunmuş və 390-600 nm oblastndakı işqılı boyasınanlardırda her iki kristallarda maksimumu $\lambda=890$ nm olan bir zolaq müşahidə olunur ki, o da x artıqca tamamilə söñür. $TlIn_{1-x}Gd_{0.04}S_2$ berk mehluhunu $\lambda=320-390$ nm oblastndakı işqılı boyasınanlardırda $T=300$ K temperaturunda bir neçə maksimumlu enli intensiv şəkallama zolağı aşkar olunmuşdur.

S.Kh. Agaeva, N.G. Darvishov, A.M. Pashaev

PHOTOLUMINESCENCE IN $TlIn_{1-x}La_xS_2$ ($La = Gd, Er$) SOLID SOLUTIONS

The photoluminescence in $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ and $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ solid solutions has been investigated. The only one band with the maximum at $\lambda=890$ nm which completely disappears with increasing x has been observed in the both crystals at the excitation with $\lambda=390-600$ nm. At 300 K in the excitation region of $\lambda=320-390$ nm a wide intensive radiation band with several maxima has been revealed in $TlIn_{1-x}Gd_xS_2$ solid solutions. The above band is attributable to intracentred transitions of the Gd^{3+} ion.

Редактор: Б.Г. Тагиев

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА СИСТЕМЫ H_x -GaSe

Т.Р. МЕХТИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, г. Баку, пр. Г. Джавида 33

(Поступило 16.01.96)

В температурном интервале 100-500 К исследованы спектры ЯМР α -полигипса селенида галлия, интеркалированного водородом. Установлены величина межпротонного расстояния, ориентация протонных пар и дисперсионный характер взаимодействия с селенами смежных слоев. Полученные результаты подробно анализируются в сравнении с имеющимися публикациями и предположениями.

Результаты экспериментальных исследований протонной интеркаляции слоистых материалов группы A^3B^6 , в частности селенида галлия [1-6, 8], указывают на следующие основные выводы:

- пространственная группа симметрии кристаллической решетки и параметр 'a' не меняются, а параметр 'c' меняется незначительно;
- внедрение протонов приводит к увеличению анизотропии электропроводности ($\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$);
- при степени интеркаляции $\sim 4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-1}$ концентрация свободных носителей уменьшается примерно на один порядок;
- интеркалирование по электрохимической методике приводит к возникновению в селениде галлия поляризационного состояния в направлении оси 'C' кристалла, зависящего от концентрации протонов. Спектры ТСР указывают, что релаксация поляризационного заряда не зависит от концентрации введенных протонов;
- для H_x -GaSe характерна немонотонная зависимость сопротивления от концентрации протонов;
- в спектрах ЯМР H_x -GaSe обнаружены две компоненты, поведение которых в температурном интервале 100-370 К определяет, по интерпретации авторов, существование квазиводородного и квазисвязанного состояний протонов в кристалле.

Следует отметить, что интеркаляция кристаллов GaSe подтверждается радионуклидным методом анализа.

Интерпретация полученных результатов, предложенная авторами вышеуказанных работ, достаточно очевидна и связана с предположением об уменьшении перекрывания волновых функций атомов соседних слоев (т.е. селенов) в направлении оси 'C' кристалла и увеличении ионности связи в плоскости слоя. Уменьшение концентрации свободных носителей заряда связывается со смещением уровня Ферми к середине запрещенной зоны, вследствие взаимодействия ионов интеркалянта с электрически активными дефектами структуры.

Экспериментальными исследованиями состояний примесей однозарядных ионов в селениде галлия был установлен факт, что они стремятся занять междоузельное пространство. Из работ [8, 9] известно, что кристаллы селенида галлия обычно содержат большое количество вакансий галлия. Естественно в этом случае, предположение об образовании кластеров типа GaH в интеркалированном GaSe было проверено в [5] с помощью рентгеновского фазового анализа и не подтверждено. Однако, авторы публикации пришли к неожиданному выводу о замещении водо-

родом селена в узлах решетки. Это противоречит другим данным. По оценке интенсивностей отражений [5] свободный селен составил менее 10%, что, естественно, не может объяснить сравнительно большую интенсивность "широкой" компоненты.

Таким образом, использование метода протонного магнитного резонанса для изучения структурных изменений в кристалле селенида галлия интеркалированного водородом вполне оправдано и представляет большой интерес.

Кристаллы селенида галлия для экспериментальных исследований были выращены по методу Бриджмена. Рентгеноструктурными исследованиями была установлена их принадлежность к α -полигипсу с параметрами элементарной ячейки: $a = 3.755 \text{ \AA}$, $c = 15.94 \text{ \AA}$. Интеркаляция проводилась электрохимическим методом из 0,1 N раствора HCl . Использованные потенциалы устранили возможность газовыделения. В качестве анода использовался хлор-серебряный электрод. Степень интеркаляции "x" (количество введенных протонов на одну формулярную единицу) кристалла определялась по величине пропускаемого через образец тока и продолжительности процесса интеркаляции, с учетом данных [3].

Кинетические параметры и их температурная зависимость в H_x -GaSe для различных значений "x" степени интеркаляции были исследованы в работе [4]. Вследствие низкой подвижности свободных носителей заряда электропроводность σ была измерена только вдоль слоев. Для значения x равного 4 температурная зависимость σ представлена на рис. 1.

Детальное изучение ЯМР-спектров поглощения соединения GaSe, интеркалированного водородом, для значения x равного 4 при $T=300$ К указывает на существование двух компонент - "широкой" и "узкой", что подтверждает опубликованные в [5, 6] результаты. Температурная зависимость ширины линии резонанса в системе H_x -GaSe приведена на рис. 1 совместно с зависимостью σ . Сравнение их указывает, что в области температур, в которой наблюдается только широкая компонента, количество свободных носителей мало, а в области, в которой наблюдается только узкая компонента, число свободных носителей заряда максимально. Хорошо идентифицируются три характерных участка: $T \leq 240$ К, 240 К $\leq T \leq 370$ К и $T \geq 370$ К, в которых регистрируются только "широкая" компонента, обе компоненты и только "узкая" соответственно. Температурные зависимости компонент не менялись при повторении эксперимента. Подобная температурная зависимость наблюдалась в экспери-

многах с интеркалированными водородом гидридаами металлов (например, в [10]). В этой же работе был сделан вывод, что этот типичный ход кривой не зависит от того, имеем ли мы дело с металлическим или неметаллическим образцом.

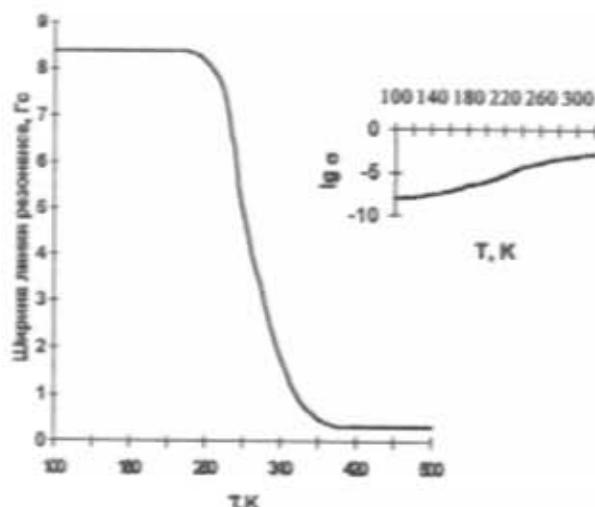


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии резонанса и электропроводности σ в H_x -GaSe

Правдоподобное объяснение наблюдаемого эффекта можно получить, исходя из работ [11-13]. Очевидно, что на время спин-решеточной релаксации могут влиять только такие изменения решетки GaSe, которые меняют магнитные величины. Несмотря на то обстоятельство, что количество базисных дислокаций, возникающих при пластических деформациях GaSe велико, их влияние на изменения межатомных расстояний мало (обычно не превышает значения 1%). Отсюда следует, что этот фактор слабо влияет на величину второго момента. Однако, значительно влияние на второй момент могут оказывать дефекты (дырки, избыточные атомы), подвижность которых при повышении температуры увеличивается. Возникающее подобие "жидкости" приводит к уменьшению времени релаксации и ширины линии резонанса.

Авторы работы [7] считают, что механизм сужения линии отличается от вышеупомянутого и предлагают схему, согласно которой при низких температурах водород в GaSe располагается в структуре слоевого пакета (в междоузлиях). При повышении температуры водород переходит в вандерваальсовскую щель, а затем выделяется в свободной молекулярной форме. Тогда "широкую" компоненту можно интерпретировать как "связанное", а "узкую" - квази-свободное состояние водорода. (В последнем случае, как это следует из интерпретации, ширина узкой компоненты должна быть близкой к ширине линии ЯМР поглощения молекулярного водорода).

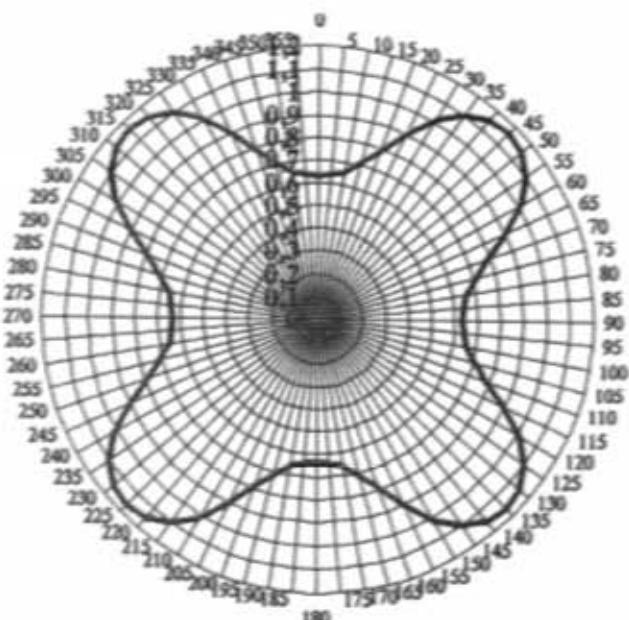


Рис. 2. Угловая зависимость расщепления дублета.

Спектр ЯМР поглощения, полученный в данной работе, характерен для двухспиновых систем. Он содержит дублет, угловая зависимость которого (см. рис. 2) показывает, что максимальному расщеплению дублета соответствуют углы $\phi \approx 34^\circ$ и $\phi \approx 146^\circ$. При этом $\Delta H = 8.4$ Гц. Отсюда следует, что расстояние между протонами, рассчитанное по теории двухспиновых систем [14], равно $r \approx 2.73$ Å. Величина второго момента наблюдаемой "широкой" компоненты при 300 К и $x=4$ составила 30 Гс². Полученное значение r сильно отличается от расстояния ($Se-Se$) между слоями (равное 3.84 Å для a -GaSe). Сравнивать его с межслоевым расстоянием (для a -GaSe оно равно 3.187 Å), как это было сделано в работах [6,7] не совсем корректно. Анализируя ориентацию протонной пары можно заметить, что угол ее наклона по своему значению соответствует направлению "связи" ($Se-Se$) между слоями. Экспериментально зависимость угла ϕ от концентрации водорода оказалась слабой, и не соответствующей результатам работы [6]. Таким образом, можно предположить, что в связанном состоянии положение протонной пары определяется ее взаимодействием с p_z - состояниями ближайших селенов смежных слоев. Взаимодействие протонов с селенами имеет характер дисперсионных сил, но, несмотря на свою слабость, приводит к увеличению межпротонного расстояния. Энергия взаимодействия порядка 2.2 - 2.8 КДж/Моль. Как показывают рентгеноструктурные исследования, сдвиг смежных слоев кристалла-матрицы относительно друг друга, с увеличением концентрации водорода до $x=5$ не наблюдается. Последнее не укладывается в схему интерпретации предложенной авторами работы [6].

- [1] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрченюк. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1981, т.17, № 3, с. 412-415.
- [2] Shoji Ishitara, Chieji Tatsuzawa and Osamu Ueda. Physica, 1981, v. 105 B+C, N 1-3, p. 238-242.
- [3] И.Д. Козынек, З.Д. Ковалюк, И.И. Григорчак,

- [4] Б.П. Бахматюк. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1987, т. 23, № 5, с. 754-757.
- [5] И.Д. Козынек, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, И.З. Марчук. УФН, 1989, т. 34, № 5, с. 749-752.
- [6] И.Д. Козынек, В.В. Нетяга, Б.П. Бахматюк, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк. ФТП, 1992, т.26,

- вып. 11, с.1992-1994.
- [6] З.Д. Ковалюк, Т.П. Прокопчук, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк. ФТТ, 1987, т.29, вып.7, с.2191-2193.
- [7] З.Д. Ковалюк, Т.П. Прокопчук, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк, С.Я. Голуб, В.И. Витковская. ФТТ, 1988, т. 30, вып. 8, с. 2510-2511.
- [8] Ю. П. Гнатенко, П.А. Скубенко, З.Д. Ковалюк, В.М. Каминский, С.В. Гаврилюк. ФТТ, 1987, т.29, вып. 7, с. 2163-2165.
- [9] Thank Li Chi, C. Depenninge. Sol.St.Commun., 1977, v. 21, №3, p.317-321
- [10] H.S. Gutowsky, B.R. McGarvey. Journ. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1472
- [11] R.V. Pound. Rev. Sci. Instr., 1957, v. 28, p. 966
- [12] N. Bloembergen. Conference "Defects in Crystal line Solids", Bristol, 1954, p.1
- [13] F. Reif. Phys. Rev., 1955, 100, p. 1597.
- [14] П.М. Бородин и др. "Ядерный магнитный резонанс", Ленинград, Изд. Ленинградского Университета, 1982.

T.R. Mehdiyev

H₂ - GaSe SİSTEMİNİN NÜVƏ MAQNİT REZONANSI SPEKTRLƏRİ

Hidrogele interkalyasiya edilmiş ε -politipli hallium selenidinin N.M.R. spektrleri 100-500 K temperatur intervallında tədqiq edilir. Protonlar arası məsafənin qiyməti, proton cütlərinin meyli və qonşu təbəqələrdə yerləşmiş Se-lə qazlıq hərəkəti sər xarakteri müəyyən olunmuşdur. Alınan nticolar metbuatda çap olunan nticolarla müqayisə yolu ilə hərtərəfli analiz edilir.

T.R. Mehtiyev

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRA OF SYSTEMS H_2 -GaSe

The N.M.R. spectra of ε - polypeptide of GaSe intercalated by the hydrogen have been investigated in the temperature region 100-500 K. The value of distance between protons, proton pairs orientation and dispersion character of their interaction with Se of contiguous layers have been established. The obtained results are analysed in comparison with that of known publications.

Редактор: Ф.М. Гашимзаде