

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

2

Fizika

Cild

VI

2000

Bakı * Elm

INSTABILITY OF THE DIELECTRIC CONSTANT IN TIInS_2 NEAR THE PHASE TRANSITIONS

T.G. MAMEDOV, T.S. MAMEDOV, F.A. MIKAILOV, MIR-HASAN Yu. SEYIDOV

Institute of Physics of Academy of Sciences of Azerbaijan

H. Javid, av. 33, Baku, 370143

M.A. NIZAMETDINOVA

Azerbaijan Civil Engineering University

A. Sultanova str. 5, Baku, Azerbaijan

Dielectric constant of TIInS_2 was measured in the temperature interval of successive incommensurate (IC) – commensurate (C) phase transitions. Considerable decrease of the dielectric constant was observed after annealing the sample at a fixed temperature in the ferroelectric state. Observed effect is qualitatively explained using phenomenological theory of IC systems containing discommensurations (DCs) undergoing nucleation and evolution processes.

INTRODUCTION

Ternary layered semiconductor TIInS_2 exhibits successive low temperature structural ferroelectric phase transitions. It belongs to monoclinic system (300 K) and may be described with C_{2h}^6 space group containing two disordered layers per unit cell. Detailed investigations of the dielectric properties in a wide temperature range [1,2,3] showed that TIInS_2 undergoes a sequence of the phase transitions: at 216 K and 206 K - into two different IC phases; at 204 K - into the phase with antipolar ordering and at 201 K - into C ferroelectric phase.

Recently thermal memory effect related with IC phase was observed in TIInS_2 by analyzing the results of the piezoelectric, photoelectric, thermally stimulated currents and the dielectric measurements [4,5,6,7]. The observed effect was explained assuming the pinning of IC modulation due to mobile defects in the crystal with layered structure.

In the present paper the temperature behavior of the dielectric susceptibility of TIInS_2 is investigated prior and after annealing the sample for a long time inside the C ferroelectric state.

EXPERIMENTAL

The crystals were grown in evacuated quartz ampoules with the modified Bridgman method. The samples were cleaved into plates parallel to the layers and oriented along the polar axis. Side faces of the samples were gently polished in the direction perpendicular to the direction of polar axis, cleaned and covered with silver paste. The thickness of the samples was typically of 1 mm, while the area was about 10 mm^2 .

The measurements of the dielectric susceptibility were performed along the polar axis in the temperature range of 90-300 K in a low temperature cryostat system using bridge method. The measurements were performed at 1 kHz. The temperature was controlled with a copper-constantan thermocouple attached with Duco cement onto the sample. The temperature was measured with an accuracy not less than 0.05 K. The rate of the temperature scanning was 0.5 K/min.

RESULTS AND DISCUSSION

The experiments were performed in the following sequence: first the sample was cooled down to 90 K and the temperature dependence of the real part of the dielectric susceptibility $\epsilon' (T)$ was measured on heating run up to the room temperature (Fig.:curve 1). Then the sample was cooled down to 90 K and annealed at this temperature during 10 hours. After annealing $\epsilon' (T)$ dependence was measured again (Fig.:curve 2). No peculiarities of $\epsilon' (T)$ were observed at the temperatures below 190 K that is why this temperature range is not shown in the figure. As it is seen after above mentioned treatments ϵ' decreased in the temperature range of the successive phase transitions. In addition the temperature points of C phase transitions at 201 K and 204 K shifted to higher temperatures to ~ 0.5 K. However, on subsequent thermocycling between the ferroelectric and paraelectric phases $\epsilon'(T)$ increased with increasing the number of cycles. Finally, after about 5-7 thermocycling the temperature dependence of ϵ' exhibited an initial behavior.

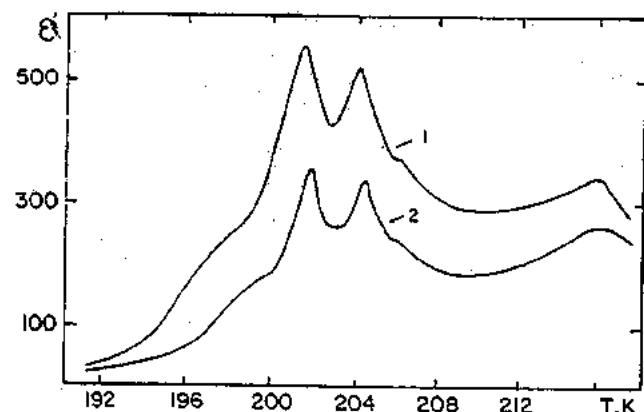


Fig. Temperature dependence of the dielectric susceptibility of TIInS_2 on heating process: 1 - normal behavior; 2 - after annealing the sample for 10 hours at 90 K.

Results obtained may be qualitatively explained on the base of phenomenological theory of IC systems assuming existence of DCs in TIInS_2 in the temperature interval of $IC-C$

phase transitions. As it was shown in [8], the dielectric susceptibility consists of normal and 'anomalous' part. 'Anomalous' part of the dielectric constant arises due to movements of DCs in response to applied electric field and this part determines mainly a magnitude of the dielectric susceptibility in the temperature range of IC-C phase transitions. When cooling the crystal down to IC-C phase transition point ($T_c=204$ K for TiInS_2) the distances between DCs increase leading to a weaker interaction between them. As a result applied electric field can easily induce larger domains, oriented in the direction of applied field. This will increase the total bulk polarization. Increased polarization will increase a magnitude of the 'anomalous' part of the dielectric susceptibility. According to phenomenological theory [9], in the vicinity of T_c the dielectric constant increases infinitely (as $T \rightarrow T_c$) explaining Curie Weiss behavior in a certain temperature range above T_c , which can be represented by the following expression:

$$\chi - \chi_0 = [c'n_s / 4\pi(T - T_c)] \exp(\pi/n_s), \quad (1)$$

where n_s is the density of the DCs, χ_0 is the dielectric susceptibility in the C phase, c' is a constant.

After C phase transition the dielectric susceptibility exhibits a slow decrease with decreasing the temperature below T_c . This may happen due to pinning of DCs by mobile defects in the crystal lattice. The expression for $\chi - \chi_0$ in the C phase was obtained in [10] and can be described as:

$$\chi - \chi_0 = (P/\pi\sigma_E) n_s, \quad (2)$$

where P is the spontaneous polarization below T_c and σ_E is the half width of the Gaussian distribution of the defects field.

As it is seen from above mentioned considerations, an 'anomalous' part of the dielectric constant in crystals with IC

- [1] F.M.Salaev, K.R. Allakhverdiev and F.A. Mikailov. Ferroelectrics, 1992, 131, p.163.
- [2] R.A.Suleymanov, M.Yu.Seidov, F.M.Salaev, F.A.Mikailov. Soviet Physics: Solid State, 1993, 35, 177.
- [3] K.R.Allakhverdiev, N.Turetken, F.M.Salaev, F.A.Mikailov. Solid State Commun., 1995, 96, p.827.
- [4] S.Ozdemir, R.A.Suleymanov, K.R.Allakhverdiev, F.A. Mikailov and E. Civan. Solid State Commun., 1995, 96, p. 821.
- [5] S.Ozdemir, R.A.Suleymanov, E.Civan and T.Firat. Solid State Commun., 1996, 98, p.385.

phases depends on the density of DCs (formula 1). Therefore we can suppose that observed peculiarities of $\epsilon'(T)$ are associated with the processes of nucleation (annihilation), evolution and redistribution of DCs.

Taking into account above-mentioned comments the obtained results may be qualitatively explained as follows. After annealing the sample for a long time at 90 K the crystal will contain a minimum number of DCs. In this case the domain boarders are rigid and it is difficult to reorient the domains under applied electric field. Low value of induced polarization will result to a lower value of the dielectric susceptibility (Fig.:curve 1). Heating the crystal will result to formation and evolution of DCs. But this process has high activation energy and that is why is comparatively embarrassed. It will lead to a delay of crystal transformation into IC phase and we observe shift (0.5 K) of $\epsilon'(T)$ maximum at 201 K and 204 K to higher temperatures (Fig.:curve 2). Subsequent thermocycling increases the density of DCs, which may act as a centre of nucleation for a new DCs. This process will require comparatively low activation energy. With each thermocycling a number of DCs increase, resulting to a higher value of the dielectric susceptibility. After 5-7 cycles the crystal will totally 'defreezed' (a uniformity of ICs will recover) and finally, an initial behavior of $\epsilon'(T)$ dependence will take place (Fig.:curve 1). Relaxation processes in TiInS_2 have been also revealed when measuring the time-dependencies of the dielectric constant. The details will be presented in a separate paper.

CONCLUSION

Activation processes of nucleation (annihilation), evolution and redistribution of DCs play an important role in the relaxation of the dielectric susceptibility of TiInS_2 in the range of IC-C phase transitions.

- [6] S.Ozdemir and R.A. Suleymanov . Solid State Commun, 1996, 101, 309.
- [7] K.R.Allakhverdiev, F.A. Mikailov, A.M.Kulibekov, N.Turetken . Int. J. Phase Transitions, 1998, 67, p.457.
- [8] N. Mashiyama, and N.G. Unruh . J.Phys. C: Solid State Phys., 1983, 16, p.5009.
- [9] R.Blinic, P.Prelovsek, A.Levstik and C.Filipic. Phys. Rev. B, 1984, 29, p.1508.
- [10] P.Prelovsek, and R.Blinic . J Phys. C: Solid State Phys., 1984, 17, p.577.

T.Q. Məmmədov, T.S. Məmmədov, F.Ə. Mikaylov, M.A. Nizaməddinova, M.Y. Seyidov

FAZA KEÇİDLƏRİ YAXINLIĞINDA TiInS_2 KRİSTALININ DİELEKTRİK NÜFUZLUĞUNUN QEYRİ-STABİLİYYİ

Nisbetli-nisbetsiz faza keçidləri yaxınlığında TiInS_2 kristalının dielektrik nüfuzluğu (ϵ) ölçülmişdir. Nümuneni seqnetoelektrik fazada uzun müddət saxladıqdan sonra ϵ -un qiymətinin böyük miqdarda azalması müəyyən edilmişdir. Gösterilmişdir ki, bu hadisə domenəbənzər solitonların yaranması və təkamül proseslerini nəzərə alan nisbetsiz faza keçidlərinin fenomenoloji modeli esasında izah oluna biler.

Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, Ф.А. Микаилов, М.А. Низамеддинова, М.Ю. Сейдов

НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ TiInS_2 ВБЛИЗИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Измерена диэлектрическая проницаемость (ϵ) слоистого кристалла TiInS_2 в окрестности фазового перехода несоизмеримая-соизмеримая фаза. Установлено значительное понижение ϵ после температурной выдержки образца в сегнетоэлектрической фазе. Показано, что наблюдаемое поведение ϵ можно объяснить на основе феноменологической модели несоизмеримых фазовых переходов, учитывающей процессы зарождения и эволюции доменоподобных солитонных образований.

Дата поступления: 05.01.00

Редактор: Т.Р. Мехтиев

DIFFERENCE HARMONIC OSCILLATORS. III.

SH.M. NAGIEV

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

The Meixner difference oscillator model is introduced, using well-known properties of the Meixner polynomials and its difference equation.

6. Meixner difference oscillator

In the previous papers [1,2] we are generalized the factorization method to the case of the difference Schrödinger equation and constructed the models of q -oscillator. Here we

introduce a Meixner difference oscillator model [3]. The Meixner polynomials are solutions of the difference equation ($h=m=\omega=1$) [4]

$$\left[\gamma(x + \beta) e^{\partial_x} + x e^{-\partial_x} - (1 + \gamma) \left(x + \frac{\beta}{\gamma} \right) + (1 + \gamma) \left(n + \frac{\beta}{2} \right) \right] M_n(x; \beta, \gamma) = 0 \quad (6.1)$$

They form a two-parameter family of polynomials for $\beta > 0$ and $0 < \gamma < 1$, and satisfy to the recurrence relation

$$[n + (n + \beta)\gamma - (1 - \gamma)x] M_n(x; \beta, \gamma) = (n + \beta)\gamma M_{n+1}(x; \beta, \gamma) + n M_{n-1}(x; \beta, \gamma) \quad (6.2)$$

We consider functions

$$\psi_n(x) = (-1)^n \sqrt{\rho(x)/d_n} M_n(x; \beta, \gamma), \quad (6.3)$$

where $\rho(x)$ and d_n are the weight function and square norm for the Meixner polynomials

$$\rho(x) = \frac{(\beta)_x \gamma^x}{x!}, \quad d_n = \frac{n!}{\gamma^n (\beta)_x (1 - \gamma)^{\beta}} \quad (6.4)$$

As follows from (6.1) and (6.4), these functions satisfy to the equation $H\psi_n = E_n \psi_n$, where the difference Hamiltonian operator for the Meixner difference oscillator has the form:

$$H(x) = \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} \left(x + \frac{1}{2} \beta \right) - \frac{\sqrt{\gamma}}{1 - \gamma} [\mu(x) e^{\partial_x} - e^{-\partial_x} \mu(x)], \quad \mu(x) = \sqrt{(x + 1)(x + \beta)} \quad (6.5)$$

The energy spectrum of the Meixner difference oscillator is equal to

$$E_n = n + \frac{\beta}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.6)$$

The wave functions (6.3) satisfy to the discrete orthogonality relation

$$\sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(x; \beta, \gamma) \psi_m(x; \beta, \gamma) = \delta_{nm} \quad (6.7)$$

From the recurrence relation (6.2), it can be shown that the following limit to the Hermitian polynomials holds:

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} (2\nu)^{n/2} M_n \left(\frac{\nu + \sqrt{2\nu}x}{1 - \gamma}; \frac{\nu}{\gamma}, \gamma \right) = (-1)^n H_n(x) \quad (6.8)$$

Furthermore, measures and normalization coefficients relate as

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \sqrt{(2\nu)} \left(1 - \frac{\nu}{\gamma} \right)^{\frac{\nu}{\gamma} - 1} \rho \left(\frac{\nu + \sqrt{2\nu}x}{1 - \gamma} \right) = \frac{1}{\pi} e^{-x^2}, \quad \lim_{\nu \rightarrow \infty} (2\nu)^{n/2} \left(1 - \frac{\nu}{\gamma} \right)^{\frac{\nu}{2\gamma}} d_n = \sqrt{2^n n!} \quad (6.9)$$

Hence, the wave functions (6.3) with argument $(\nu + \sqrt{2\nu}x)/(1 - \gamma)$ and $\beta = \nu/\gamma$, coincide in the limit $\nu \rightarrow \infty$

with the wave functions of the linear harmonic oscillator (3.8) [1].

- [1] Sh.M. Nagiyev. Fizika, 1998, v.4, № 4, pp.39.
- [2] Sh.M. Nagiyev. Fizika, 2000, v.6, № 1, pp. 57.
- [3] N.M. Atakishiyev, E.I. Jafarov, Sh.M. Nagiyev, K.B. Wolf. Rev. Mexic.Fisica, 1998, v. 44, pp. 235.
- [4] R.Koekoek, R.F. Swarttouw. Report 94-05, Delft University of Technology, 1994.

Ş.M. Nağıyev

SONLU-FƏRQ HARMONİK OSSİLYATORLAR.III.

Meyksner çoxhedlilərinin mə'lum xassələri və onların sonlu-fərq tənliyi esasında Meyksner sonlu-fərq ossilyator modeli qurulmuşdur.

Ш.М. Нагиев

РАЗНОСТНЫЕ ГАРМОНИЧЕСКИЕ ОСЦИЛЛЯТОРЫ.III.

На основе известных свойств полиномов Мейкснера и их разностного уравнения построена разностная модель осциллятора Мейкснера.

Дата поступления: 05.01.00

Редактор: И.Г. Джасаров

СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $TlInSe_2 - TiGdSe_2$

Д.Д. БАЙРАМОВ, Р.М. ИСМАЙЛОВ

*Азербайджанский Индустриальный Институт
г. Сумгаит, 43^й - квартал*

В настоящей работе приводятся результаты исследования системы $[TlInSe_2 - TiGdSe_2]$ методами дифференциального-термического (ДТА), микроструктурного (МСА), рентгенофазового (РФА) анализов и измерения микротвердости.

В работах [1,2] выполнен синтез и в некоторых случаях детально исследованы физико-химические [3], электрофизические [4,5] и теплофизические свойства сплавов системы $TlInX_2^{VI} - TlLnX_2^{VI}$, где Ln - лантаноиды, X_2^{VI} - S, Se, Ti. Показано существование в этих системах широких областей растворимости на основе исходных соединений типа $TlInX_2^{VI}$. Однако в литературе не имеется сведений по рентгенографическому и электрофизическому исследованию сплавов системы $TlInSe_2 - TiGdSe_2$.

Исходными веществами служили элементы высокой чистоты: Tl - 99,99 масс.%; Gd - 99,5 масс.%; In - 99,999 масс.%; Se - марки В-5. За исключением гадолиния чистота исходных элементов вполне удовлетворительна. Несмотря на то, что значительную часть примесей в гадолинии составляют соседние лантаноиды, которые не должны вызвать резкого изменения свойств образцов, проведены работы по очистке гадолиния методом зонной плавки. Установлено, что 8-10-кратная зонная очистка позволяет повысить чистоту данного элемента до 99,7 масс.%. Сплавы системы синтезировали следующим образом. Исходные элементы, загруженные в вакуумированную до 0,01 Па ампулу, помещали в печь. В зависимости от содержания гадолиния печь нагревали до температуры 800-1000 К (до полного исчезновения паров селена). Для предотвращения бурной реакции между расплавленным селеном и стружками Gd, их помещали в разные полена П-образной кварцевой ампулы. Образовывался однородный по внешнему виду тонкодисперсный порошок. Взаимодействие металла со стенками ампулы не наблюдалось. Гомогенизирующий отжиг проводили при 1200-1250 К в течение недели. Образцы системы $TlInSe_2 - TiGdSe_2$ готовили путем сплавления соединения $TlInSe_2$ и $TiGdSe_2$ в разных состояниях. При этом температуру в печи повышали со скоростью 25-50 к/ч до 1150-1250 К. Ампулы выдерживали при этой температуре 4-5 ч и медленно охлаждали до температуры отжига, определенной предварительно по кривым ДТА. Сплавы, содержащие до 10 мол. % $TiGdSe_2$, отжигали при 550-600 К в течение 48 ч, а сплавы с концентрацией $TiGdSe_2$ 10-30 мол.% - при 800-820 К в течение 96 ч. После чего температуру снижали до комнатной со скоростью 15-20 к/ч.

Исследование методами ДТА, РФА электрических свойств образцов и измерением микротвердости определили границы растворимости $TiGdSe_2$ в $TlInSe_2$ при комнатной температуре (рис. 1,2). Все эффекты по кривой ДТА - эндотермические и обратимые. Во всех сплавах кроме $TlInSe_2$ обнаружены по два эффекта; при 1000-860 и 1030-950 К. Первый эффект соответствует солидусу, а второй - ликвидусу системы $TlInSe_2 - TiGdSe_2$. На термо-

грамммах чистого $TlInSe_2$ наблюдается лишь один эффект при 1040 К, соответствующий точке плавления $TlInSe_2$.

Для выявления микроструктуры образцов использовали полировка и травление в разбавленной HNO_3 (1:1) и смеси H_2O_2 и $NaOH$ (1:3). Установлено, что сплав, содержащий 10 мол.% $TiGdSe_2$, является однофазным при комнатной температуре, все остальные образцы - двухфазные механические смеси, состоящие из эвтектики и светлой фазы (твердые растворы на основе $TlInSe_2$). Состав эвтектики при 920 К соответствует 19,8 мол.% $TiGdSe_2$. На основе дифференциального-термического и микроструктурного анализов построили часть диаграммы $TlInSe_2 - TiGdSe_2$ при содержании $TiGdSe_2 \leq 30$ мол.% (рис. 1, а).

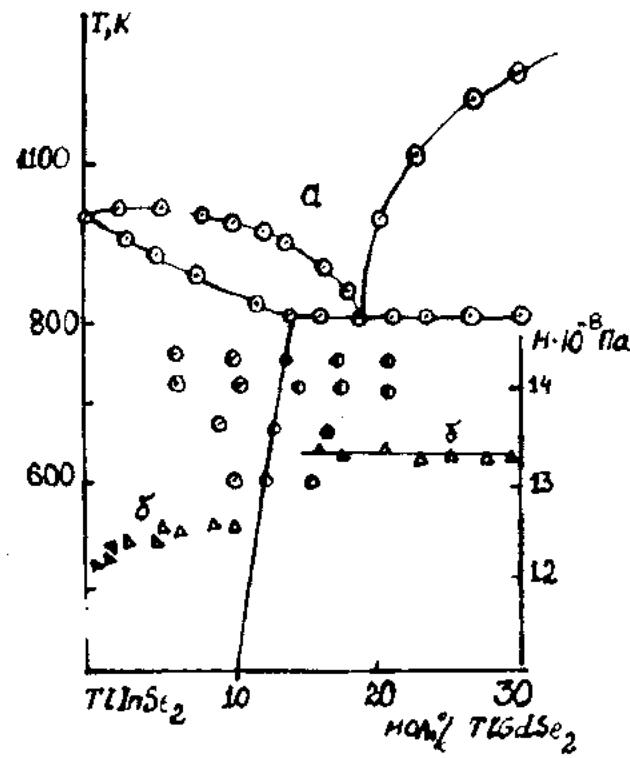


Рис. 1. Часть диаграммы состояния (а) и значение микротвердости (б) сплавов системы $TlInSe_2 - TiGdSe_2$ при $TiGdSe_2 \leq 30$ мол.%

В области твердых растворов значение микротвердости (рис. 1, б) увеличивается, а в области механической смеси значения микротвердости для каждой фазы остаются без изменения.

РФА проведен на основе дифрактограмм порошка, снятых на приборе Дрон-1,5 в СиК₆-излучении. Данные МСА подтверждаются результатами РФА (рис. 2). Как

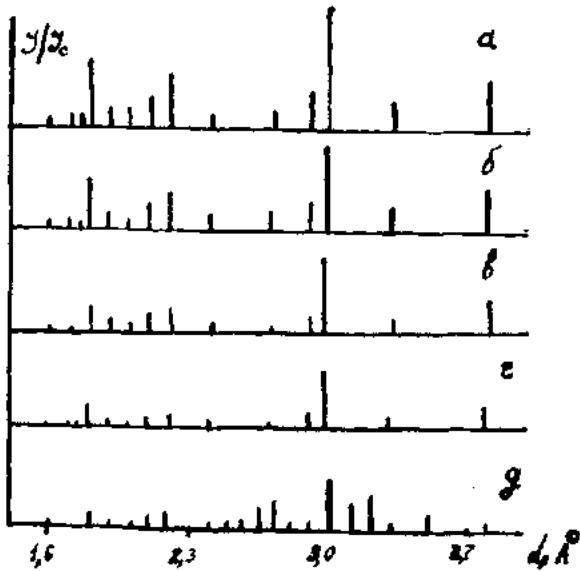


Рис.2. Схемы рентгенограмм твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ с $x=0$ (а); 0,03(б); 0,06 (в); 0,08 (г); 0,10 (д).

видно из рис.2, в дифрактограмме сплава состава 10 мол.% $TlGdSe_2$ повторяются линии, свойственные $TlInSe_2$, следовательно он является твердым раствором на основе $TlInSe_2$. Видно, что с увеличением концентрации $TlGdSe_2$ в смеси до 10 мол. % рентгенодифрактометрические линии, характерные для $TlInSe_2$, монотонно уменьшаются, что свидетельствует о входлении атомов Gd в структуры $TlInSe_2$ и образовании твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$. Положение линий отражения, соответствующих твердому раствору $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ ($0,2 \leq x \leq 0,10$), при этом не меняются. Таким образом, анализ дифрактограммы показывает, что в системе $TlInSe_2-TlGdSe_2$ образуется ряд твердых растворов и его протяженность ограничивается содержанием 10 мол.% $TlGdSe_2$, и что фазы, прилегающие к $TlInSe_2$, кристаллизуются в тетрагональной сингонии на основе решетки $TlInSe_2$.

Параметры элементарных ячеек а и с кристаллических решеток твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$, рассчитанные по измеренным значениям межплоскостных расстояний (d) увеличиваются с увеличением содержания $TlGdSe_2$ в $TlInSe_2$ до 10 мол. % (рис 3,а), что, по-видимому, связано с различием ионных радиусов индия и гадолиния ($r_{In}=0,92 \text{ \AA}$ $r_{Gd}=0,94 \text{ \AA}$) [6,7]. Можно полагать, что наблюденный характер изменения а и с при замещении In на Gd обуславливает значительную деформацию кристаллических решеток твердых растворов, что является причиной ограниченной области гомогенности.

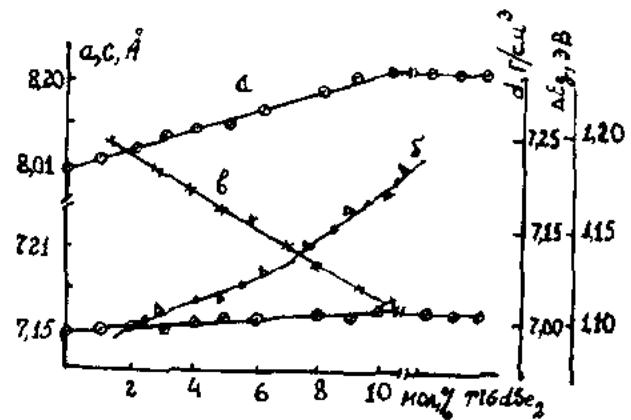


Рис.3 Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек (а), рентгенографической (1) и пикнометрической (2), плотности (б) и ширины запрещенной зоны (в) сплавов системы $TlInSe_2-TlGdSe_2$

Зависимость значений плотности от состава показала монотонные изменения значений d твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ с небольшим отклонением от линейности (рис.3,б).

Методом Бриджмена - Стокбаргера выращены моноокристаллы твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,10$), скользящие в виде параллелепипедов с темно-зеркальными поверхностями.

Ширины запрещенных зон исследованных фаз определялись по высокотемпературным наклонам температурных зависимостей электропроводности ($1/q\sigma=f(10^3/T)$) и эффекта Холла ($1/qRT^{3/2}=f(10^3/T)$) различных составов твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ (рис.3,в). Видно, что ширина запрещенной зоны при частичном замещении атомов индия атомами гадолиния уменьшается. Это также позволяет заключить, что концентрационный интервал образования твердых растворов системы $TlInSe_2-TlGdSe_2$ составляет 0-10 мол.%, что коррелирует с результатами ДТА, МСА, РФА анализов и подтверждает их.

ВЫВОДЫ

В системе $TlInSe_2-TlGdSe_2$ существует ограниченный ряд твердых растворов замещения, образующихся со стороны $TlInSe_2$; максимальная растворимость $TlGdSe_2$ в $TlInSe_2$ составляет 10 мол. %. При частичном замещении атомов индия атомами гадолиния ширина запрещенной зоны уменьшается, а параметры элементарной ячейки увеличиваются.

- [1] G.D.Guseynov, E.M.Kerimova, R.S.Gamidov. Phys. Stat. Solids, 1969, v.34, № 1, p. 34-38.
- [2] Э.М.Годжаев, М.М.Зарбатиев, К.М.Рзаев и др. Журн. физ. химии, 1975, т.40, №9, с. 2458-2459.
- [3] К.М.Годжаев, К.Д.Оруджев, В.А.Мамедов, Ф.С.Мирзоева. Изв. АН. СССР, Неорган. материалы, 1981, Е.17, №8 с.1388-1391.
- [4] Э.М.Гаджисев, К.Д.Оруджев. и др. Изв. АН. СССР, Неорган. материалы, 1981, т.17, №2, с.233-235.
- [5] Э.М.Годжаев. Структуры, электронные и тепловые свойства сложных полупроводников на основе Sp и 4f: Дис на соискании ученой степени доктора физ.-мат. Наук, Баку, ИФАН, 1985, с. 350-360
- [6] Физика и химия редкоземельных элементов. Под ред. Гианайднера К. и Айринга Л.М.: Металургия, 1982, с. 336 (справочник).
- [7] Б.Ф.Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников М.: Высш. шк., 1973, с. 655.

СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ TlInSe₂ - TlGdSe₂

C.C. Bayramov, R.M. İsmayılov

TlInSe₂-TlGdSe₂ SİSTEM ƏRİNTİLƏRİNİN XASSƏLƏRİ

Məqalədə TlInSe₂ birləşməsinin In atomlarının hissə-hissə nadir torpaq elementi-Gd ilə əvəz etdirildikdə, alınış bərk məhlullar tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, TlInSe₂-də TlGdSe₂-nın tam həll olunması maksimum 10 mol.% təşkil edir. Müəyyən olunmuşdur ki, TlInSe₂-birleşməsində Gd atomlarının miqdarı artırıqca, bərk məhlullarda elementar qəfəsin parametrləri artır, qadağan olunmuş zonanın eni isə azalır.

D.D. Bayramov, R.M. Ismaylov

PROPERTIES OF ALLOYS OF TlInSe₂-TlGdSe₂

Bounded series of solid substitution solutions formed in the aspect of TlInSe₂ exist in the system of TlInSe₂ -TlGdSe₂; maximum solubility TlGdSe₂ in TlInSe₂ constitutes 10 mol.%.

In partial substitution of indium atoms the forbidden band width decreases and the elementary cell parameters increase.

Дата поступления: 29.11.99

Редактор: Б.Г. Тагиев

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕН-ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ

Т.М. ВЕЛИЕВ, М.Д. ЗЕЙНАЛОВА, С.А. АБАСОВ, И.К. АЛИЕВА, С.Ш. БЕДИРХАНОВА

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Изучены зависимости механической прочности (σ) и физической структуры композиции полипропилен-полиэтилен низкой плотности (ПП-ПЭНП) при соотношении компонентов 80:20 масс.% от содержания синтетического каучука этилен - пропиленового (СКЭП-60) эластомера. Показано, что основной причиной изменения σ композиции ПП-ПЭНП от содержания СКЭП, является изменение физической структуры полимерных композиций, т.е. изменение размеров сферолитов и степени кристалличности в полимерных композициях в зависимости от содержания СКЭП.

Изучение физико-механических свойств и повышения эксплуатационных характеристик, а также улучшение смешиваемости композиционных полимерных материалов позволит расширить области их применения. Решение этих задач может быть достигнуто модификацией композиционных материалов с эластомерами [1,2]. Особый интерес представляет возможность повышения механической прочности и долговечности полимерных композиционных материалов. Эффективность модификации полимерных композиций с эластомерами зависит от так называемой структурной совместимости [4]. С этой целью, для улучшения эксплуатационных и физико-механических характеристик полимерных композиций полипропилен-полиэтилен низкой плотности (ПП-ПЭНП) в качестве модификатора нами был выбран синтетический каучук этилен -пропиленовый (СКЭП-60) эластомер. Выбор СКЭП, с одной стороны, обусловлен в основном тем обстоятельством, что СКЭП по термодинамическим параметрам близок к ПП [5]. С другой стороны, с введением СКЭП можно достичь улучшения смешиваемости системы твердофазным упруго- деформационным способом в роторном диспергаторе. Целью данной работы является изучение зависимости механической прочности и физической структуры композиции ПП:ПЭНП=80:20 от содержания СКЭП, так как ранее нами было показано, что именно при таком соотношении компонентов композиция ПП-ПЭНП обладает оптимальными прочностными и деформационными свойствами [6,7].

Содержание СКЭП в полимерных композициях ПП:ПЭНП изменялось от 1 до 12 масс.%. Истцы СКЭП имели размеры 20:100 мкм. Смеси получали смешением компонентов в роторном диспергаторе при температуре 493 К в течение 30 мин. Толщина пленок, полученных горячим прессованием при различных режимах кристаллизации, варьировалась от ~30-70 мкм. На рис. 1 и 2 показаны зависимости логарифма механической долговечности $\lg \tau_0$, для медленно охлажденных (МО) и быстро охлажденных (БО) образцов композиции ПП:ПЭНП=80:20 с различными содержаниями СКЭП, полученных смешиванием в роторном диспергаторе, от механического напряжения σ , соответственно. Зависимости $\lg \tau_0$ от σ были сняты при температуре 163 К. Из рис. 1 и 2 видно, что зависимости $\lg \tau_0$ от σ , как для МО, так и БО, для образцов являются линейными, т.е. механическая долговечность экспоненциально уменьшается с ростом σ , подчиняясь формуле:

$$\tau_0 = A \exp(-\alpha \sigma) \quad (1)$$

где A и α являются параметрами, зависящими от свойства материала и температуры испытания [8-10]. Из графиков также видно, что с изменением содержания СКЭП параметр A не меняется, а изменяется коэффициент α . Как известно из кинетической концепции механического разрушения [8-10], это свидетельствует о том, что при получении композиции ПП:ПЭНП+СКЭП с одной стороны, не изменяется энергия активации процесса механического разрушения, а с другой стороны, изменяется физическая структура, т.е. изменение механических прочностных свойств обусловлено последним фактором.

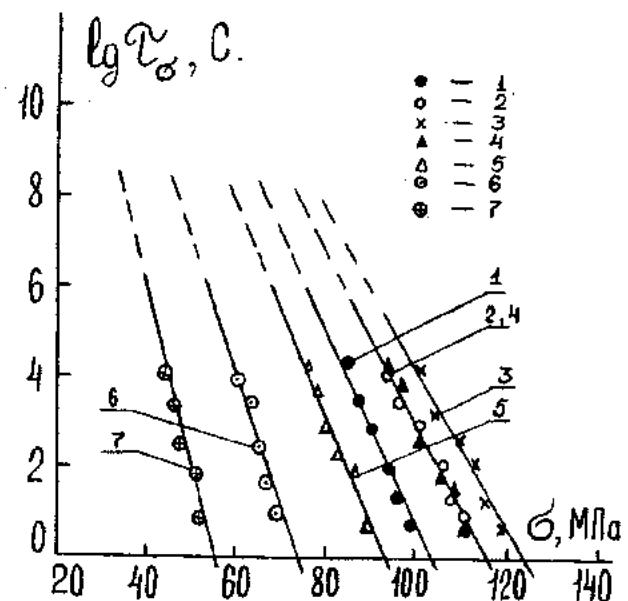


Рис. 1. Зависимость логарифма механической долговечности МО образцов композиций ПП:ПЭНП+СКЭП, смешанных в роторном диспергаторе, от механического напряжения при $T=163$ К:

- 1 - исходный ПП:ПЭНП=80:20;
- 2 - ПП:ПЭНП+1 масс.% СКЭП;
- 3 - ПП:ПЭНП+2 масс.% СКЭП;
- 4 - ПП:ПЭНП+3 масс.% СКЭП;
- 5 - ПП:ПЭНП+5 масс.% СКЭП;
- 6 - ПП:ПЭНП+8 масс.% СКЭП;
- 7 - ПП:ПЭНП+12 масс.% СКЭП.

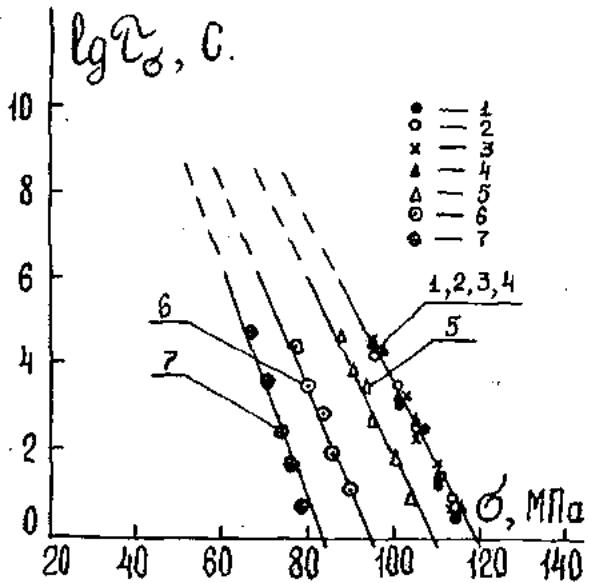


Рис.2. Зависимость логарифма механической долговечности БО образцов композиций ПП:ПЭНП+СКЭП, смешанных в роторном диспергаторе, от механического напряжения при $T=163$ К:

- 1 - исходный ПП:ПЭНП=80:20;
- 2 - ПП:ПЭНП+1 масс.% СКЭП;
- 3 - ПП:ПЭНП+2 масс.% СКЭП;
- 4 - ПП:ПЭНП+3 масс.% СКЭП;
- 5 - ПП:ПЭНП+5 масс.% СКЭП;
- 6 - ПП:ПЭНП+8 масс.% СКЭП;
- 7 - ПП:ПЭНП+12 масс.% СКЭП.

Как видно из рис.1, изменение механической долговечности от содержания СКЭП для МО образца носит экстремальный характер, а для БО образца (рис.2) при малых содержаниях (до 3 масс%) СКЭП τ_σ практически не изменяется, а затем с увеличением доли СКЭП τ_σ в обоих случаях уменьшается. Для наглядности, на рис.3 представлены изменения механической прочности (σ) композиций ПП:ПЭНП в зависимости от содержания СКЭП для МО (кривая 1) и БО (кривая 2) образцов, полученных смешиванием в роторном диспергаторе. Эти графики построены на основе рис.1 и 2. Из графиков рис.3 видно, что для МО образца в зависимости от содержания СКЭП сначала σ увеличивается, проходит через максимум при 2 масс.% СКЭП, затем уменьшается и при 12 масс.% СКЭП значение σ соответствует значению величины σ для исходного МО ПП. Однако для БО образца значение σ до 3 масс.% СКЭП практически не изменяется, а затем с увеличением содержания СКЭП значение σ уменьшается и при 12 масс.% СКЭП значение σ соответствует примерно значению величины σ для исходного БО ПП.

Из рис. 1, 2 и 3 также видно, что во всех случаях, при прочих равных условиях, механическая прочность закаленных, т.е. БО образцов больше по сравнению с механической прочностью МО образцов, что указывает на существенное влияние надмолекулярной структуры на механическую прочность полимеров и композиций на их основе [11]. Следует также отметить, что характер изменения механической прочности σ совпадает с характером изменения электрической прочности E композиций ПП:ПЭНП-СКЭП. Та-

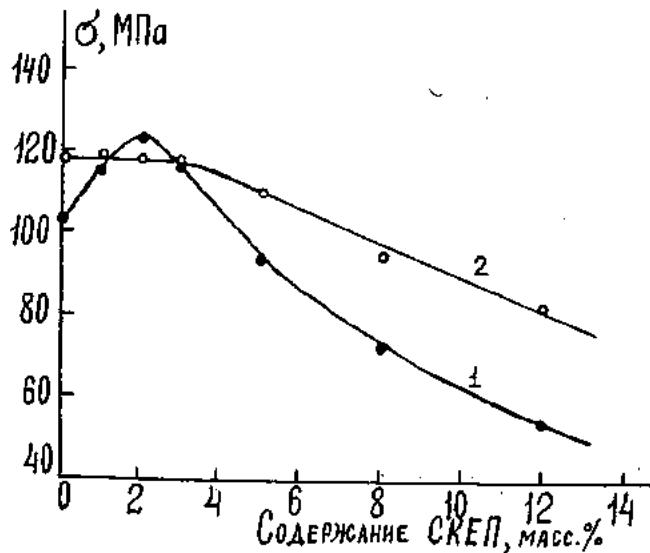


Рис. 3. Зависимости механической прочности σ МО (1) и БО (2) образцов композиций ПП:ПЭНП=80:20 от содержания СКЭП при температуре 163 К.

ким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что полимерная композиция ПП:ПЭНП+СКЭП в соотношении компонентов 80:20+2 масс.% в случае медленно охлажденного является оптимальной. Рассмотрим теперь как влияет СКЭП на физическую структуру образцов ПП:ПЭНП=80:20 в зависимости от содержания СКЭП и от условия режима их получения. У полученных при различных условиях кристаллизации образцов ПП:ПЭНП+СКЭП исследовали размер надмолекулярных образований (НМО) и кристалличность. Оптические исследования проводились с помощью металлографического микроскопа типа "МИМ-7" в поляризованном свете. Измерение размера отдельного сферолита проводилось по диаметру его видимого изображения согласно ГОСТу 11772-73. За величину размера сферолитов брали среднеарифметическое от результатов 25 измерений. Точность подобных измерений совпадает с пределом разрешения оптических микроскопов и равна ± 1 мкм. Степень кристалличности K образцов определяли по методу Германса и Зейдингера [12], с точностью 6 % как отношение площадей под кристаллическим пиком (S_k) к общей площади ($S_k + S_A$) под кривой с вычетом фона: $K, \% = S_k / (S_k + S_A)$. Основные структурные параметры композиции ПП:ПЭНП=80:20 с различными содержаниями, полученных при различных режимах кристаллизации образцов, приведены в таблице.

Из таблицы следует, что в МО образцах композиции ПП:ПЭНП=80:20 с увеличением содержания СКЭП размер сферолитов уменьшается. Однако, в БО образцах композиций независимо от содержания СКЭП, как в исходной БО ПП:ПЭНП=80:20, сферолиты не обнаружены. А другой структурный параметр, т.е. степень кристалличности, для МО образцов композиций до 2 масс.% СКЭП уменьшается, а дальнейшим увеличением содержания СКЭП в композициях степень кристалличности увеличивается. Однако, как следует из таблицы, для БО образцов композиции степень кристалличности до 3 масс.% СКЭП практически не изменяется, а затем с увеличением содержания СКЭП, как в случае МО, увеличивается. Увеличение механической прочности σ МО композиции ПП:ПЭНП=80:20 до 2 масс.% СКЭП можно объяснить

следующим образом. По-видимому, с одной стороны этилен - пропиленовый эластомер выступает в роли структурообразователя, затрудняющего рост сферолитов в полимерных композициях ПП:ПЭНП=80:20. При увеличении содержания эластомера в МО образцах композиции ПП:ПЭНП+СКЭП размер сферолитов по сравнению с

размером сферолитов исходной композиции ПП:ПЭНП=80:20 уменьшается (таблица). С другой стороны, эластомер СКЭП, преимущественно располагаясь в межсферолитном пространстве, препятствует образованию микротрешин, трещин и микропустот, которые играют определенную роль в процессе механического разрушения. Все это

Таблица

Композиция + СКЭП в масс.%	Режим получения образцов (охл.)	Размер сферолитов, мкм	Степень кристал. K, %
ПП:ПЭНП=80:20	Медл.	80-100	65
	Быстр.	не набл..	38
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+1	Медл.	70-75	62
	Быстр.	не набл..	38
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+2	Медл..	60-68	60
	Быстр.	не набл..	39
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+3	Медл..	48-55	62
	Быстр.	не набл..	40
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+5	Медл..	40-50	68
	Быстр.	не набл..	44
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+8	Медл..	25-35	74
	Быстр.	не набл..	49
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+12	Медл..	12-20'	78
	Быстр.	не набл..	54

приводит к увеличению однородности сферолитной пленки и тем самым способствует возрастанию σ . Это вероятно, обусловлено тем, что СКЭП по термодинамическим параметрам близко к ПП, в связи с чем межфазные границы в полимерных композициях ПП:ПЭНП+СКЭП содержат значительно меньше дефектов. Однако, увеличение содержания (после 2 масс.%) СКЭП в МО образцах композиции должно привести к уменьшению σ , что и наблюдается в эксперименте. Причиной уменьшения σ при больших содержаниях СКЭП, является ухудшение однородности образцов. А это связано, прежде всего, с увеличением размера дисперсной фазы рассматриваемых гетерогенных полимерных композиций [13]. Кроме того, уменьшение σ полимерных композиций ПП:ПЭНП=80:20 с высоким содержанием СКЭП может быть связано и с тем, что значение σ СКЭП значительно меньше, чем σ ПП [5].

Как указано в таблице, в БО образцах композиций ПП:ПЭНП=80:20 и ПП:ПЭНП+СКЭП сферолиты не на-

блюдались, это дает основание связать изменение механической прочности БО образцов с изменением степени кристалличности. Неизменность механической прочности БО образцов композиции ПП:ПЭНП=80:20 до содержания 3 масс.% СКЭП, обусловлена практически стабильностью степени кристалличности. Однако, с дальнейшим увеличением содержания СКЭП в БО образцах как и в МО образцах композиции, степень кристалличности увеличивается, по этой же причине величина σ резко падает как у БО, так и у МО образцов композиции ПП:ПЭНП+СКЭП.

Таким образом, основной причиной изменения механической прочности композиции ПП-ПЭНП в зависимости от содержания СКЭП, является изменение ее физической структуры, т.е. изменение размеров сферолитов и степень кристалличности в полимерных композициях в зависимости от содержания синтетического каучука этилен - пропиленового эластомера.

- [1] В.П.Соломко. Наполнение кристаллизующихся полимеров, Киев, Наумова думка, 1980, с.253.
- [2] В.П.Скворцов, П.П.Шерстнев, И.С.Бондаренко. Механика композитных материалов, 1997, №2, с.326-330.
- [3] А.М. Магеррамов, В.Г. Никольский, Н.А. Миронов, М.А. Багиров, А.Э. Чеботаревский. Высокомол. соед., 1981, т.А23, № 97, с. 1576-1580.
- [4] Е.В.Рудман, В.М.Капылов, В.В.Киреев. Пластические массы, 1998, №1, с.17-21.
- [5] Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия., 1977, т.3, с.1021.
- [6] С.А.Абасов, Ш.В.Мамедов, В.А.Алекперов, Т.М.Велиев, Fizika ,1995. с.1,№1,s. 50-55.
- [7] Т.М.Велиев, М.Дж.Зейналова, С.А.Абасов, И.К.Алиева, С.Ш.Бедирханова. Fizika 1999, с.5,№ 4,s. 55-58.
- [8] В.Р.Регель, А.И.Слуцкер, Э.Е.Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Изд.Наук, М.:1974, с. 560.
- [9] А.И. Слуцкер, Т.М. Велиев, И.К. Алиева, С.А. Абасов. ФТТ, 1989, т.31, №12, с.120-125.
- [10] A.I.Slutsker, T.M. Veliev, I.K.Alieva, S.A.Abasov Macromol. Chem. Macromol. Sump. 1991,v.41, p.109-118.
- [11] А.Я.Метра, А.В.Путанс.Механика композитный материалов, 1998, №4, с.672-675.
- [12] М.А.Уартыков, К.А.Вылегжанина. Рентгенография полимеров, Л.:ХИМИЯ, 1972, с.96.
- [13] E.G. Howard, R.D. Lipscomb. Ing. Eng. Chem.: Prod. Res. Dev, 1994, v.20, №1, p.421-427.

T.M. Vəliyev, M.C. Zeynalova, S.A. Abasov, İ.K. Əliyeva, S.Ş. Bədirxanova

ETİLEN-PROPİLEN ELASTOMERİ İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ POLİPROPİLEN-AŞAĞI SIXLIQLI POLİETİLEN KOMPOZİSİYASININ MEXANİKİ MÖHKƏMLİYİ

Komponentleri 80:20 kütle% nisbetində olan polipropilen-aşağı sixlıqli polietilen (PP-ASPE) kompozisiyasının mexaniki möhkəmliyinin (σ) və fiziki quruluşunun etilen-propilen elastomerinin sintetik kauçukunun (EPSK-60) miqdardından asılılığı öyrənilmişdir. Gösterilmişdir ki, PP-ASPE kompozisiyasının mexaniki möhkəmliyinin EPSK-nin miqdardından asılı olaraq dəyişməsinin əsas sebəbi polimer kompozisiyasının fiziki quruluşunun, yəhi sferolitlərin ölçülərinin və kristallaşma dərəcəsinin dəyişməsidir.

T.M. Veliyev, M.G. Zeynalova, S.A. Abasov, I.K. Aliyeva, S.Sh. Bedirhanova

MECHANICAL STRENGTH OF POLYPROPYLENE- POLYETHYLENE OF LOW DENSITY COMPOSITION MODIFIED BY ETHYLENE-PROPYLENE ELASTOMER

There have been studied dependences of mechanical strength (σ) and physical structure of polypropylene-polyethylene of low density (PP-PELD) composition at component relation 80:20 mass.% on content of synthetic rubber ethylene-propylene (SREP-60) elastomer. It is shown that the main reason of σ change of composition PP-PELD of SREP content is the change of physical structure of polymer composition, i.e., change of spherulite sizes and crystallinity degree in polymer composition.

Дата поступления: 18.04.00

Редактор: М.К. Керимов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСИ ЦИНКА С РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЙ.

М.Я. БАКИРОВ, Н.И. ИБРАГИМОВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Исследована термическая стабильность радиационных дефектов в монокристаллах $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, легированных цинком и сурьмой с концентрациями порядка 10^{15} см^{-3} . В процессе облучения электронами с энергией 5 МэВ при комнатной температуре в интервале доз $10^{13} - 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ сохраняется нижний акцепторный уровень цинка $E_v + 0.05 \text{ эВ}$, однако концентрация дырок существенно уменьшается. При дозе $> 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ концентрация дырок продолжает уменьшаться и проявляется второй акцепторный уровень цинка $E_v + 0.13 \text{ эВ}$. Предполагается, что уменьшение концентрации дырок при облучении обусловлено переходами атомов цинка из узлов в междуузлия из-за взаимодействия их с радиационными дефектами. Показано, что изохронный отжиг ($40-300^\circ\text{C}$; 30 мин.) легированных цинком и облученных монокристаллов твёрдого раствора $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ приводит к увеличению концентрации дырок, протекает в одну ступень вблизи 120°C и имеет место реактивация примеси цинка.

Для обнаружения удалённых источников инфракрасного излучения, находящихся в земной атмосфере, используются приёмники, обладающие максимальной обнаружительной способностью в области прозрачности атмосферы. При этом характеристика пропускания атмосферы определяет оптимальную величину длинноволновой границы приёмника, равную примерно 14 мкм. Для изготовления приёмников излучения с длинноволновым краем 14 мкм часто применяют твёрдые растворы Ge-Si, легированные цинком и сурьмой [1-3]. Атомы цинка создают в запрещённой зоне твёрдого раствора $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ два акцепторных уровня с энергиями активации $E_v + 0.05 \text{ эВ}$ и $E_v + 0.13 \text{ эВ}$ [4]. Для получения указанного края обычно используют второй уровень цинка, а первый компенсируется примесью сурьмы. Обнаружительная способность таких приёмников составляет $10^{10} \text{ см Гц}^{-1/2} \text{ Вт}^{-1}$ при $T=20,4 \text{ K}$.

Эти приёмники, попадая в поле ионизирующих излучений, постепенно теряют чувствительность и выходят из строя. Предполагается, что потеря чувствительности обусловлена образованием и распадом комплексов первичных радиационных дефектов с примесями. В связи с изложенным, изучение взаимодействия примесей с радиационными дефектами в кристаллах твёрдого раствора Ge-Si актуально. В данной работе приведены результаты, связанные с взаимодействием примесей цинка с радиационными дефектами в монокристалле $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$.

Исследования проводились на легированных цинком и сурьмой монокристаллах, полученных методом Чохральского. Примеси цинка и сурьмы вводились в процессе выращивания [4], и отбирались те кристаллы, в которых концентрация цинка составляла $\leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$, т.к. при больших концентрациях ($> 10^{16} \text{ см}^{-3}$) начинает проявляться взаимодействие между примесными центрами [5]. Для исключения влияния основной и компенсирующей примесей на энергию ионизации, отбирались образцы, в которых концентрации обеих примесей были приблизительно равными, составляли $\approx 9 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и определялись по температурной зависимости концентрации свободных носителей, полученной из измерений ЭДС Холла в интервале температур 77-300 К (погрешность эксперимента не превышала 10 %) [6].

Если кристалл содержит заряженные и нейтральные примеси и дефекты, то существует определённая вероятность того, что они окажутся в соседстве друг с другом в

решётке и вступят в донорно-акцепторное взаимодействие с образованием комплексов и пар. В результате влияние таких образований на физические свойства кристалла будет иным, нежели простая суперпозиция свойств отдельных примесей. Однако, вероятность образования комплексов становится пренебрежимо малой при концентрациях примесей $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [5]. Вводимые нами концентрации цинка и сурьмы значительно ниже предела растворимости их в монокристаллах $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ ($\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) [7]).

Образцы облучали ускоренными электронами с энергией 5 МэВ (доза варьировалась от 10^{13} до 10^{16} см^{-2}) при комнатной температуре. В контрольных образцах $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ без примеси цинка при облучении указанными дозами не обнаруживаются изменения электрических свойств. Взаимодействие примеси цинка с радиационными дефектами изучали по влиянию облучения с различной дозой на электрофизические свойства монокристаллов $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$.

Установлено, что электрофизические свойства изучаемых кристаллов существенно изменяются под воздействием электронного облучения. Так, на рис. 1 приведены

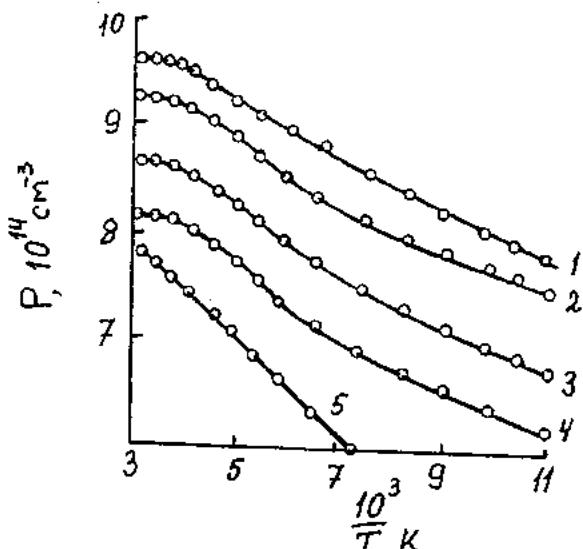


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации дырок в монокристалле $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, легированном цинком и сурьмой и облучённом различными дозами электронов (5 МэВ): 1-0; 2- 10^{13} ; 3- 10^{14} ; 4- 5×10^{14} ; 5- $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

температурные зависимости концентрации дырок для монокристалла твёрдого раствора $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, легированного цинком и сурьмой и облучённого различными дозами. До облучения в кристалле проявляется нижний акцепторный уровень цинка ($E_v +0,05$ эВ). По мере увеличения дозы до $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ концентрация дырок уменьшается. При этом новых уровней радиационного происхождения не обнаруживается. Мы предполагаем, что падение концентрации дырок связано с уменьшением числа атомов цинка в узлах решётки (атомы цинка в узлах решётки являются акцепторами, а в междуузлиях, вероятно, донорами). Максимальная растворимость замещающей примеси цинка в твёрдом растворе $\text{Ge-Si} \approx 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 800°C , тогда как внедрённой на 4 порядка меньше [7], и подобно междуузельной меди и золоту внедрённый цинк может вести себя как донор [8]. Существует мнение, что донорный уровень цинка в твёрдом растворе Ge-Si расположен очень близко к потолку валентной зоны, что затрудняет его экспериментальное обнаружение [7]. При облучении кристалла из-за взаимодействия узловых атомов цинка с радиационными дефектами, по-видимому, осуществляется их переход в междуузлия, и это переводит их из электрически активного в пассивное состояние, и в результате происходит уменьшение концентрации дырок в валентной зоне.

Из рис.1 видно, что при облучении кристалла дозой $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ проявляется наклон кривой, соответствующий энергии ионизации второго акцепторного уровня цинка $E_v +0,13$ эВ. Этот переход от уровня $E_v +0,05$ эВ к уровню $E_v +0,13$ эВ, очевидно, свидетельствует об изменении соотношения донорных и акцепторных центров в образце.

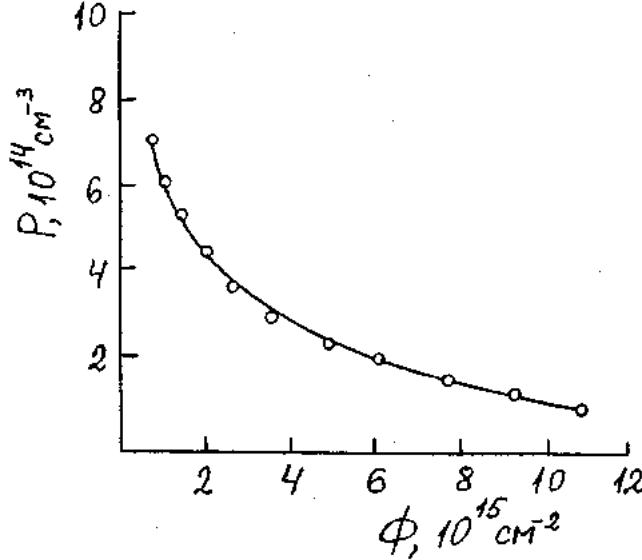


Рис.2. Зависимость концентрации дырок от дозы электронного облучения (5 МэВ) для монокристалла $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, легированного цинком и сурьмой.

На рис.2 приведена дозовая зависимость концентрации дырок в легированном цинком и сурьмой монокристалле твёрдого раствора $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ при температуре, соответствующей источению нижнего акцепторного уровня цинка. Видно, что на первом этапе облучения до дозы $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ происходит резкое уменьшение концентрации дырок, что вызвано, по-видимому, переходом атомов цинка из узлов в междуузлия. С дальнейшим повышением дозы до 10^{16} см^{-2} концентрация изменяется слабо.

Был проведён также изохронный отжиг (30 мин.) облучённых образцов в интервале температур $40-300^\circ\text{C}$. Кривая отжига облучённого дозой $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ образца представлена на рис.3. Видно, что в облучённом $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, легированном цинком и сурьмой, наблюдается одна ступень отжига в области $120-180^\circ\text{C}$. На этой стадии увеличивается концентрация дырок. Такой факт можно интерпретировать как возвращение атомов цинка из междуузлий в узлы. Однако на этой стадии отжига исходная концентрация носителей заряда полностью не восстанавливается. В определённой мере это свидетельствует и о том, что часть атомов цинка всё же остаётся в междуузлиях.

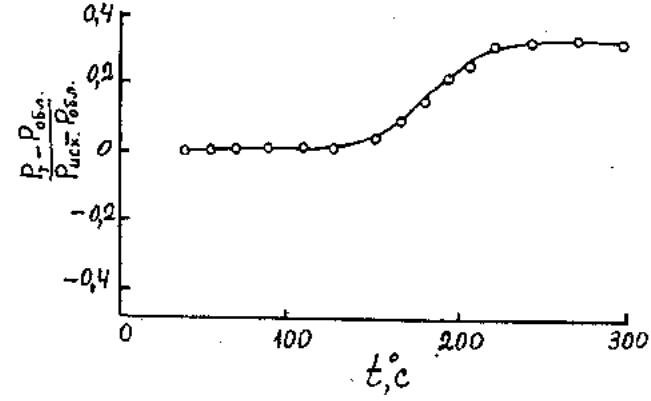


Рис.3. Изменение концентрации дырок при изохронном отжиге облучённого монокристалла $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, легированного цинком и сурьмой (5 МэВ, доза $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, время отжига 30 мин.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при электронном облучении (5 МэВ, дозой $\leq 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) монокристаллов твёрдых растворов $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, легированных цинком и сурьмой, концентрация дырок уменьшается, и это, вероятно, связано с переходом атомов цинка из электрически активного состояния в узлах в пассивное в решётке кристалла.

Показано, что изохронный отжиг ($40-300^\circ\text{C}$; 30 мин.) облучённых монокристаллов твёрдых растворов $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, легированных цинком и сурьмой, приводит к увеличению концентрации дырок, протекает в одну ступень вблизи 120°C , и в результате осуществляется реактивация примеси цинка.

- [1] G.A. Morton, M.L. Schultz, W.E. Harty. RCA Review, 1959, v. 20, № 4, p.599.
- [2] М.Я. Бакиров. Электронные приборы на основе твёрдого раствора Ge-Si . Изд. «Элм», Баку, 1985, с.140.
- [3] М.Г. Кекуа, Э.В. Хуцишвили. Твёрдые растворы полупроводниковой системы германий-кремний. Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1985, с.175.
- [4] Р.З. Кязимзаде. Основные энергетические состояния примесных центров и электротранспортные явления в $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$. Дис. док. физ.-мат. наук, Баку, 1998, с. 272.
- [5] В.И. Сидоров. ФТТ, 1963, т.5, с.3006.
- [6] В.С. Земсков, И.Н. Белокурова, Л.Д. Добычина. Энергетический спектр цинка в твёрдых растворах германия с кремнием. В книге «Свойства легированных

- полупроводников». Изд. «Наука», Москва, 1977, с.16.
- [7] *В.И. Тагиров. Полупроводниковые твёрдые растворы германий-кремний*, Баку, «Элм», 1983, с.75.
- [8] *В.М. Глазов, В.С. Земсков. Физико-химические основы легирования полупроводников*, М., «Наука», 1967.

M.Y. Bakirov, N.I. Ibragimov

SINK AŞQARININ Ge-Si BƏRK MƏHLULU MONOKRİSTALLARINDA RADİASIYA DEFEKLƏRİLƏ QARŞILIQLI TƏ'SİRİ

Sink ve sürme ile aşqarlanmış (konsentrasiyaları $\approx 10^{15} \text{ sm}^{-3}$) $\text{Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$ monokristallarında radiasiya defektlərinin termik stabilliyi tədqiq edilmişdir. Otaq temperaturunda 5 MeV enerjili elektronlarla $10^{13}-5 \times 10^{14} \text{ sm}^{-2}$ dozalarla şüalandırıldıqda sinkin aşağı akseptor seviyəsi $E_v+0,05 \text{ eV}$ qalır, lakin deşiklərin konsentrasiyası xeyli azalır. Şüalandırma dozası $5 \times 10^{14} \text{ sm}^{-2}$ -dən çox olduqda deşiklərin konsentrasiyasının azalması davam edir və sinkin ikinci (yuxarı) akseptor seviyəsi $E_v+0,13 \text{ eV}$ müşahide olunur. Şüalandırma neticəsində deşiklərin konsentrasiyasının azalması sink atomlarının, radiasiya defektləri ilə qarşılıqlı tə'siri neticəsində, kristal qəfəsində düyünlərdən düyünərək arasına keçməsile əlaqələndirilir. Göstərilmişdir ki, sinklə aşqarlanılmış və şüalandırılmış $\text{Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$ monokristallarının izoxron termik işlənməsi ($40-300^\circ\text{C}$; 30 dəq.) deşiklərin konsentrasiyasının artmasına getirir və bu artım 120°C yaxınlığında biretəph olur. Ehtimal olunur ki, bu prosesdə sink atomları düyünərək arasından düyünlərə qayıdır.

M.Y. Bakirov, N.I. Ibragimov

INTERACTION OF THE ZINC IMPURITY AND RADIATION DEFECTS IN SINGLE CRYSTALS OF SOLID SOLUTION GERMANIUM-SILICON

The thermal stability of radiation defects in single crystals $\text{Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$, doped by zinc and antimony ($\approx 10^{15} \text{ sm}^{-3}$) is investigated. In the electron irradiation process with energy 5 MeV in exposure dose interval $10^{13}-5 \times 10^{14} \text{ sm}^{-2}$ the lower acceptor zinc level $E_v+0,05 \text{ eV}$ remains, but the hole concentration essentially decreases. The concentration continues to decrease and second acceptor zinc level $E_v + 0,13 \text{ eV}$ reveals. It is supposed that the hole concentration decreasing by the irradiation is conditioned by transitions of zinc atoms from site to intersite because of its interaction with radiation defects. It is shown that isochronal thermal treatment ($40-300^\circ\text{C}$; 30 min) of doped by zinc and irradiated single crystals of solid solution $\text{Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$ leads to the hole concentration increasing, passes in one stage near 120°C and in this case the zinc atoms return evidently from intersite to site.

О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ ПРИРОДЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В.И. НАСИРОВ

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет им. Н. Туси
370000, Баку, ул. Уз. Гаджибекова

Ю.Г. АСАДОВ

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

В данной работе приведены результаты исследований зародышеобразования в твердых телах. Установлено, что гетерогенное зарождение является единственно возможным, а гомогенное - невозможным при полиморфных превращениях.

Несмотря на большое количество работ по зародышеобразованию в твердом теле, кроме данных о гетерогенном механизме зарождения, точно установленных фактов мало [1-3]. Что касается гомогенного зарождения, то оно считается возможным, но недоказанным. В этих работах объектами исследований являлись поликристаллы и сплавы, в результате чего, проверка правильности теорий оказывается затруднительной [4]. Только в работе [5] эксперименты проведены в монокристаллах парадихлорбензола и других органических веществ и выяснены некоторые аспекты природы «катализитических центров», которые хорошо согласуются с результатами данной работы.

Природа центров кристаллизации при полиморфных превращениях до сих пор полностью не определена. Предполагается, что центром кристаллизации могут быть границы зерен, ребра их вершин, инородные частицы, дислокации, различные дефекты и т.д. Для ответа на ряд вопросов по природе зародышей новой кристаллической фазы при полиморфных превращениях требуется проводить морфологические исследования на оптическом микроскопе в оптически прозрачных монокристаллах. В данной работе излагаются некоторые экспериментальные данные микроскопических исследований в монокристаллах нитрата щелочных металлов ABO_3 (где A-K, Ag, Tl, Rb, Cs, NH₄, B=N) размерами (1-8) мм для выяснения природы центров кристаллизации при полиморфных превращениях.

Эксперименты показывают:

1. В оптически прозрачных ограненных монокристаллах число возникающих зародышей зависит от числа дефектов видимых в оптическом микроскопе. Если в монокристалле дефекты под микроскопом не наблюдаются, тогда уместнее говорить о вероятности возникновения одного зародыша, чем о числе зародышей в них.
2. Зародыши, как обычно, возникают в дефекте решетки, видимом в оптическом микроскопе. Поверхность кристалла не является тем дефектом решетки, который способствует зародышеобразованию. В зависимости от числа таких дефектов можно обнаружить превращение типа монокристалл-монокристалл или монокристалл-поликристалл.
3. Зародыши дочерней фазы могут многократно возникать в одном и том же месте кристалла.

4. С повышением качества кристалла самопроизвольный переход с изменением температуры затрудняется. Если исследуемые кристаллы визуально, по совершенству, разделить на три группы и в первую ввести самые несовершенные кристаллы, во вторую – средние по совершенству, в третью – самые совершенные, то зависимость ΔT от совершенства кристаллов выглядит, так как на рис.1. Как видно из рисунка, температурная задержка начала перехода $\Delta T = T_{np} - T_0$ (где T_{np} – температура возникновения зародыша, T_0 – температура равновесия фаз) тем больше, чем совершеннее кристалл. Отжиг кристалла улучшает качество кристалла и повышает ΔT . Для исследуемых кристаллов, ΔT имеет значение от 1 до 10 К.

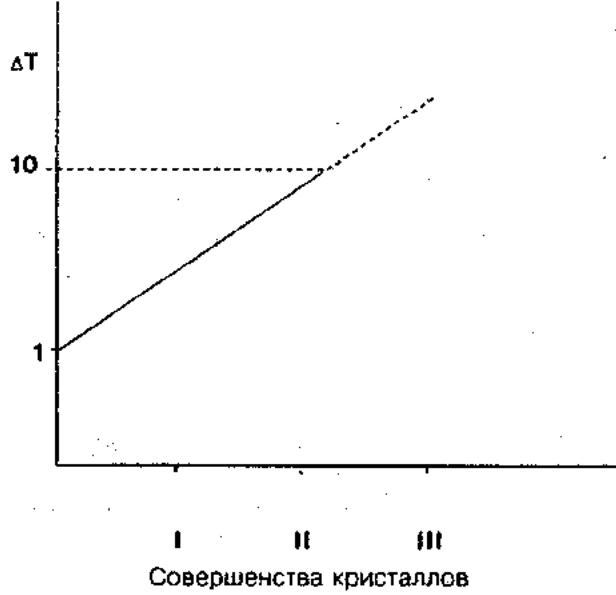


Рис. 1. Задержка начала полиморфного превращения ΔT от совершенства кристаллов. Совершенства кристаллов определены визуально.

5. Полиморфный переход может быть вызван внесением «искусственного» дефекта путем слабого укола. Под микроскопом можно наблюдать образование зародыша в «искусственном» дефекте.
6. В каждом центре кристаллизации «закодирована» индивидуальная ориентация решетки новой модификации.

кации. При полиморфных превращениях в некоторых случаях наблюдается жесткая ориентационная связь между модификациями [6], а в других – она отсутствует [7]. В случаях, когда отсутствует кристаллографическая ориентационная связь, при многократных превращениях наблюдается повторение рентгенографических изображений. Это явление объяснено «ориентационной памятью», т.е. причиной повторения рентгеновских картин является образование зародыша новой фазы на одном и том же месте дефекта решетки матричного кристалла. В дефекте А дочерний кристалл имеет одну ориентацию (см. на рис.2а), а в де-

фекте В другую (рис. 2б), т.е. кристаллы дочерней фазы иррационально и случайно ориентированы в матричном кристалле. Этот факт еще раз подтверждает, что рост кристалла в твердом состоянии напоминает рост кристалла из жидкой и газовой среды без затравки, за исключением полиморфного превращения монокристалл-монокристалл, при котором новые упорядоченные кристаллы растут (недиффузионный процесс) из упорядоченного матричного монокристалла, а из жидкой и газовой среды упорядоченные фазы растут (путем диффузии) за счет не упорядоченной среды.

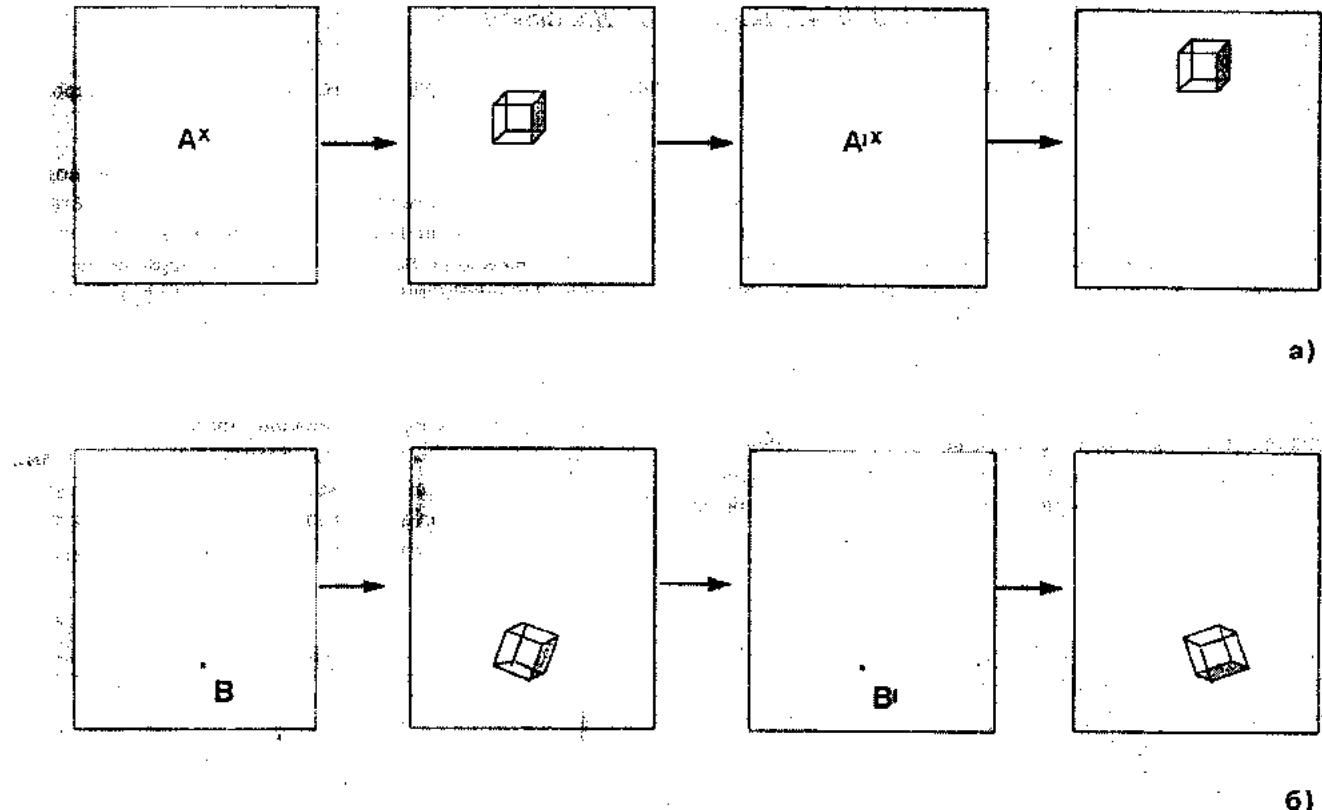


Рис.2. Повторение ориентации и формы растущего кристалла при условии возникновения зародыша в одном и том же дефекте решетки.

7. Если при повторном превращении зародыш новой фазы возникает в прежней точке матричного кристалла, то температура начала фазового перехода повторяется, т.е. в каждом дефекте «закодирована» как ориентация дочернего кристалла, так и температура, присущая только ему.

Таким образом, можно сказать, что до процесса полиморфного превращения предопределены число заро-

дышей, температура их возникновения, местонахождение и пространственная ориентация каждого реального и потенциального зародыша.

В заключении можно сказать, что гетерогенное зарождение является единственным возможным при полиморфных превращениях. В соответствии с этим экспериментальным заключением гомогенное зарождение представляется невозможным.

- [1] K.C. Russel. In: Phase. Trans., Am. Soc. Met. London, 1970, p. 219.
- [2] R.B. Nicholson. In: Phase. Trans., Am. Soc. Met. London, 1972, v. 32, p. 269.
- [3] D. Turnbull. In: Mat. Res. In the NATO Nations, 1963, p. 55.
- [4] Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров. Кристаллография, 1972, т.17, вып. 5, с. 991.
- [5] М.В. Мюх, Н.А. Панфилова. ДАН СССР, 1975, т. 222, №3, с. 579.
- [6] Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров. ДАН СССР, 1970, т. 191, № 6.
- [7] Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров. Изв. АН Аз.ССР, 1973, №1, с. 80.

О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ ПРИРОДЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

V.I. Nəsirov, Y.Q. Əsədov

BƏRK CİSİMLƏRDƏ RÜŞEYİM ƏMƏLƏ GƏLMƏSİNİN BƏZİ ASPEKTLƏRİ BARƏDƏ

İşdə bərk cisimlərdə kristal böyüməsi zamanı rüşeyim əmələ gəlməsinin tədqiqatının nəticələri verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polimorf çevrilmələr zamanı yeganə mümkün böyüme heterogen böyümedir və həmin çevrilmələr zamanı homogen böyüme mümkün deyildir.

V.I. Nasirov, Yu.G. Asadov

SOME ASPECTS OF CRYSTAL GROWTH IN SOLID STATE SUBSTANCE

It is shown that at polymorphic transformation in solid crystalline matter the crystal growth of a new phase take place mainly in heterogeneous state but not in homogeneous one.

Дата поступления: 18.11.99

Редактор: Д.Ш. Абдинов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Al_2Se_3

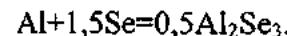
А.С. АББАСОВ, С.И. МЕХТИЕВА, К.А. АСКЕРОВА, А.М. МАЛАХОВА
Институт Физики АН Азербайджана
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

В интервале 300-450 К изучены эдс сплавов системы Al-Se. Из уравнения температурной зависимости эдс рассчитаны энергия Гиббса, энталпия, энтропия образования, а также энергия атомизации полупроводникового соединения Al_2Se_3 .

В системе Al-Se образуются соединения состава Al_2Se_3 и Al_2Se [1]. Полупорный селенид алюминия Al_2Se_3 плавится при 1253 К, характеризуется вюрцитной дефектной структурой с гексагональной ячейкой: $a=3,89$; $c=6,30 \text{ \AA}$ [2]. Ширина запрещенной зоны Al_2Se_3 равна $\Delta E=3,1 \text{ эВ}$. Темплота образования Al_2Se_3 в работе Голутвина [3] определена методом прямого синтеза в калориметре. Найденное значение $\Delta H^\circ_{298} = -135,5 \pm 3 \text{ ккал/моль}$. Шнейдер [4] вычислил теплоту образования Al_2Se_3 из результатов сожжения соединения в калориметрической бомбе. Полученная величина оказалась равной $\Delta H^\circ_{298} = -129,7 \pm 2 \text{ ккал/моль}$. Изучению температурной зависимости теплоемкости Al_2Se_3 в интервале 200-298 К посвящена работа [5]. Автор рассчитал из экспериментальных данных стандартное значение абсолютной энтропии соединения $S^\circ_{298}=37,0 \pm 7 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$. Целью настоящей работы являлось изучение термодинамических свойств Al_2Se_3 . Нами был применен метод эдс, принципиальные основы которого описаны в [6]. Синтез сплавов валового состава 67,00; 70,00; 76,00 ат.% Se, относящихся к гетерогенной области Al_2Se_3 -Se, был осуществлен прямым сплавлением при 1373 К из компонентов чистоты Al-99,99, Se-99,999 % в графитовых тиглях, помещенных в кварцевые трубы с дальнейшим отжигом при 973 К. Электролитом являлся глицериновый раствор хлоридов алюминия и калия. Измерялись эдс концентрационных относительно электродов гальванических элементов



в температурном интервале 300-450 К, x – атомная доля селена в сплаве. Электроды – чистый алюминий и сплав алюминия с селеном были напрессованы на индифферентный металл – вольфрамовые отводы. Эдс измерялась с помощью вольтметра И7-21, температура – хромель-алюмелевой термопарой. Стабильность значений измеряемых эдс при постоянной температуре и их воспроизведимость при цикле нагрев-охлаждение в рабочем интервале температур свидетельствовало об обратимой работе элемента. Совокупность данных эдс для Al_2Se_3 -Se была обработана методом наименьших квадратов [7]. Полученное уравнение имело вид $E=(0,980-0,09\cdot T\cdot 10^{-3})\pm 13\cdot 10^{-3} \text{ В}$. С помощью этого уравнения и известных термодинамических соотношений были рассчитаны энергия Гиббса, энталпия, энтропия образования соединения Al_2Se_3 из элементов (Al, Se) в твердом состоянии по уравнению реакции:



Были также рассчитаны стандартные значения абсолютной энтропии и величин атомизации соединения Al_2Se_3 , характеризующих прочность химической связи. Полученные данные приведены ниже:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298} &= -133,4 \pm 2 \text{ ккал/моль}; \Delta H^\circ_{298} = -137,2 \pm 12 \text{ ккал/моль}; \\ \Delta S^\circ_{298} &= -12,6 \pm 2,5 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}; S^\circ_{298} = 31,4 \pm 2,8 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}; \\ \Delta H^{\text{np}}_{298} &= 90,8 \text{ ккал/г-ат}; \Delta G^{\text{np}}_{298} = 77,0 \text{ ккал/г-ат}; \\ \Delta S^{\text{np}}_{298} &= 43,4 \text{ кал/г-ат}\cdot\text{К}. \end{aligned}$$

Необходимые данные по энтропии элементов и теплотам сублимации заимствованы из [8].

- [1] *M. Хансен, K. Андерко.* В кн. «Структуры двойных сплавов» т.1, М. Металлургиздат, 1962, 211.
- [2] «Физико-химические свойства полупроводниковых веществ» М. 1979, 68.
- [3] *A.Ф. Капустинский, Ю.М. Голутвин.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1951, №2, 34.
- [4] *G. Gattow, A. Schneider, A. Angew Chem.*, 1956, 68.

- [5] *G.Gattow,A.Schneider.Zs. Anorg. Chem.*, 1954,277, 381.
- [6] *А.С.Аббасов, А.В.Никольская, Я.И.Герасимов* ДАН СССР, 1962, т.157, 835.
- [7] *B.B.Налимов.* «Применение математической статистики при анализе веществ», М. 1960, 39.
- [8] «Термические константы веществ» под ред. Глушко, вып. 6, 1966, 1971, 113.

A.S. Abbasov, S.I. Mekhtiyeva, K.Ə.Əskərova, A.M. Malahova

AL₂SE₃-NİN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ

Al-Se sisteminin xelitlerinin ehq temperaturdan (300-450 K) və qatılıqdan asılılığı öyrənilmişdir.
298 K əmələ galmə Hibbs enerjisi, entalpiyası, entropiyası, entropiyanın standart qiyməti və atomlara aynılma enerjisi hesablanıb.

A.S. Abbasov, S.I. Mekhtiyeva, K.A. Askerova, A.M. Malahova

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Al_2Se_3

The temperature (300-450 K) and concentrative dependence of EMF for the alloys of Al-Se systems have been investigated. There have been calculated Gibbs energy, enthalpies, entropies, absolute entropy values and atomization energies of Al_2Se_3 at 298 K.

ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Р.З. САДЫХОВ, Л.М. ВАЛИЕВ, Ш.О. ОРУДЖЕВА

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

Исследована парамагнитная восприимчивость ферромагнитных составов $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$). Определены экспериментальные значения эффективного магнитного момента, которые согласуются с рассчитанными теоретически. Установлены уравнения температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости исследованных составов.

Исследования структуры и намагниченности соединений $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) показали, что все составы обладают шпинельной структурой и являются ферромагнетиками [1,2]. Для построения общей картины магнитной структуры, установления динамики изменения обменного взаимодействия между тетра- и октаэдрическими подрешетками в зависимости от распределения катионов по междуузлям необходимы данные по парамагнитной восприимчивости указанных соединений.

В связи с этим были получены составы $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) в интервале температур 200–600 К, исследована их магнитная восприимчивость. Для синтеза составов использовались карбонильное железо чистотой 99,98 %, электролитический хром и сера чистотой 99,99 %. Синтез производился в откаченных кварцевых ампулах в течение 7 суток при 1000 К. Для получения образцов продукты синтеза тщательно измельчались и спрессовывались под давлением 20 Т/см² и отжигались в вакууме.

Однофазность образцов подтверждена рентгенографическим анализом, который показал, что все составы $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) обладают кубической структурой с параметром решетки $a = 9,990$ ($x = 0,1$); 9,987 ($x = 0,2$); 9,986 ($x = 0,3$) и 9,984 ($x = 0,5$) Å.

Измерения парамагнитной восприимчивости (χ) проведены на магнитоэлектрических весах методом Фарадея [3].

На рисунке представлены температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости составов системы $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$). Как видно, зависимость $1/\chi(T)$ для всех составов имеет характерный для ферромагнетиков вид. Парамагнитная точка Кюри составов определена экстраполяцией зависимости

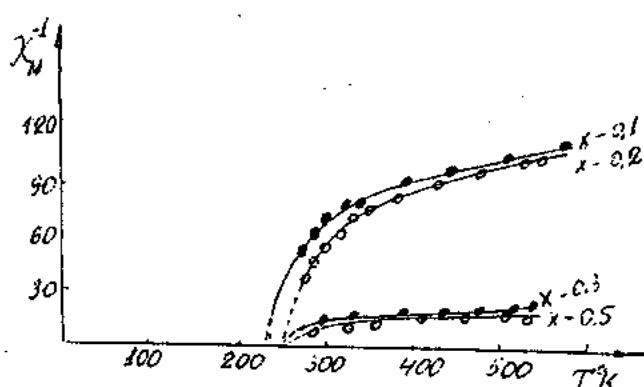


Рис. Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости составов системы $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$).

$1/\chi(T)$ на ось температур и оказалась равной 234 ($x=0,1$), 256 ($x=0,2$), 260 ($x=0,3$) и 264 К ($x=0,5$). Как пока-

зано в [2], соответствующие ферромагнитные точки Кюри равны 220, 250, 252 и 255 К. Как видно, переходная область довольно узкая.

Из рисунка видно также, что в высокотемпературной области наблюдается линейная зависимость $1/\chi(T)$. Это позволило рассчитать экспериментальные значения эффективного магнитного момента. Теоретические значения эффективного магнитного момента сложных соединений, как известно, рассчитываются по формуле

$$P^2 = P_1^2 + P_2^2$$

где P_1 и P_2 — эффективные магнитные моменты компонентов соединения.

Экспериментальные и теоретические значения эффективного магнитного момента исследованных составов приведены в таблице

Таблица

состав	$P_{\text{эксп}}$	$P_{\text{теор.}}$	δ	θ	$1/\chi_0$
$x=0,1$	8,34	7,41	34,6	234	45
$x=0,2$	7,85	7,47	133	256	35
$x=0,5$	16,32	7,65	22	264	5

Как известно, температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости ферромагнитных материалов описывается уравнением [4].

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\delta}{T - \theta},$$

где χ_0 — восприимчивость при $T = 0^\circ\text{K}$; θ — парамагнитная точка Кюри; C — константа Кюри-Вейсса; δ — константа, связанная с коэффициентами молекулярного поля.

В результате математических операций над этим уравнением по методу, предложенному в [5], нами определены уравнения температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости составов $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{8,7} + 45 - \frac{346}{T - 234} \dots (x = 0,1)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{7,7} + 35 - \frac{133}{T - 256} \dots (x = 0,2)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{33,3} + 5 - \frac{22}{T - 264} \dots (x = 0,5)$$

При известных значениях $1/\chi_0$, δ и θ (таблица) для всех исследованных составов нами на основании теории молекулярного поля рассчитаны интегралы внутри и межподрешеточных обменных взаимодействий. Расчеты показали, что при замещении ионов Cr ионами Fe в $Fe_{1+x}Cr_{2-x}S_4$ до $x=0,2$ обменное взаимодействие между

тетра- и октаэдрическими подрешетками увеличивается, что является причиной роста ферромагнитной температуры Кюри. С дальнейшим увеличением x рост T_K замедляется, что, по-видимому, связано с перераспределением ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в тетра- и октаэдрических междоузлиях.

-
- [1] M. Robbins, R. Wolff, A.S. Kurtib, R.C. Sherwood and M.A. Miksovskii. J Appl. Phys., 1970, 41, 108
 - [2] R.Z. Sadıkov, L.M. Valiev, N.B. Nabieva and Z.M. Namazov. Phys. Stat. Sol. (a), 1986, 94, K1 03.
 - [3] В.И. Чечерников. Магнитные измерения. 1963, с.285.
 - [4] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Изд. Наука М., 1971, с. 1032.
 - [5] Д.И. Волков, В.И. Чечерников. Научные доклады высшей школы. Физ-мат науки 1058, № 2. с 210.

R.Z. Sadıkov, L.M. Valiev, Sh.O. Orucova

$Fe_{1+x}Cr_{2-x}S_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) BİRLƏŞMƏLƏRİNİN PARAMAGNİT QAVRAYICILIĞI

$Fe_{1+x}Cr_{2-x}S_4$ ($x=0,1; 0,2; 0,3; 0,5$) ferromaqnit tərkiblərin paramagaqnit qavrayicılığı tədqiq edilmişdir. Təcrübənin nticelerindən alınan effektiv maqnit momentlərinin nezəri hesablamalarla alınan qiymətlərə uyğun geldiyi aşkarlanmış, tərkiblərin paramagaqnit qavrayicılıqlarının ters qiymətlərinin temperaturdan asılı təhlükələri qurulmuşdur.

R.Z. Sadikhov, L.M. Valiev, Sh.O. Orujeva

PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF $Fe_{1+x}Cr_{2-x}S_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) COMPOUNDS

Paramagnetic susceptibility of ferrimagnetic compounds $Fe_{1+x}Cr_{2-x}S_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$) has been investigated. Experimental values of effective magnetic moments have been obtained which are in agreement with the ones calculated theoretically.

The equations of temperature dependence of the inverse paramagnetic susceptibility of investigated compounds have been determined.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МОЛЕКУЛЫ СЕКРЕТИНА

Г.А. АГАЕВА

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

Методом теоретических энергетических расчетов исследованы конформационные особенности четырех монозамещенных аналогов пептидного гормона секрецина, в которых аминокислотные остатки аргининов Arg¹², Arg¹⁴, Arg¹⁸ и Arg²¹ постепенно заменены на остаток метионина Met. Обсуждается взаимосвязь между структурными изменениями и нарушением конформационной стабильности молекулы секрецина при монозамещениях остатков аргинина. На основании данных конформационного анализа было показано, что остатки Arg¹² и Arg¹⁸ являются необходимыми для обеспечения стабильности предпочтительной пространственной структуры молекулы секрецина.

ВВЕДЕНИЕ

Секрецин - линейный пептидный гормон, имеет аминокислотную последовательность, состоящую из 27 аминокислотных остатков, следующего вида: H-His¹-Ser²-Asp³-Gly⁴-Thr⁵-Phe⁶-Thr⁷-Ser⁸-Glu⁹-Leu¹⁰-Ser¹¹-Arg¹²-Leu¹³-Arg¹⁴-Asp¹⁵-Ser¹⁶-Ala¹⁷-Arg¹⁸-Leu¹⁹-Gln²⁰-Arg²¹-Leu²²-Leu²³-Gln²⁴-Gly²⁵-Leu²⁶-Val²⁷-NH₂.

Биохимические и клинические исследования показали, что секрецин помимо своего основного биологического действия, стимуляции сока поджелудочной железы, выполняет целый ряд функций, как в пищеварительной системе, так и в центральной нервной системе [1-3], реализация которых становится возможной благодаря конформационным особенностям его пространственной организации. Изучение молекулярных основ биологической активности пептидных соединений требует знания не только их пространственного строения, но также их способностей к конформационным изменениям. Исследование конформации синтезированного секрецина, его отдельных фрагментов и аналогов различными экспериментальными спектральными методами показали, что эта молекула в различных водных растворах не имеет четко фиксированной трехмерной структуры, а обладает набором равновероятных конформеров с предпочтительными элементами вторичной структуры. Детальная информация о пространственной организации секрецина была получена нами методами теоретического конформационного анализа и кругового диахроизма (КД) [4-6]. Двумя методами была изучена пространственная структура секрецина и его укороченных, как N-конца, так и C-конца, фрагментов в различных растворителях (вода, липидный растворитель, додецилсульфат натрия). Полученные двумя методами результаты были сопоставлены друг с другом. Сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными данными позволили поэтапно контролировать результаты теории. Теоретическое исследование секрецина показало, что пространственное строение этого гормона в условиях полярной среды представляет собой два семейства конформаций (A и B). В обоих семействах конформаций имеются вариабельные N- и C-концевые фрагменты, состоящие из шести и пяти остатков соответственно. Эти фрагменты разделены конформационно жестким участком последовательности Thr⁷-Leu²², который может находиться в одной из двух, практически изоэнергетических, пространственных форм. Одна форма

(A) представляет собой два α-спиральных участка, соединенных нерегулярной цепью фрагмента Arg¹²-Asp¹⁵, реализуемой двумя различными формами основной цепи: BRBB и BBLB и образующей поворот цепи. Вторая форма (B) содержит около пяти витков α-спирали. Для экспериментальной проверки результатов теоретического конформационного анализа были проанализированы спектры КД секрецина, приведенные в работах [7,8], с помощью детально разработанной методики [9]. Анализ спектров КД секрецина показал, что оба теоретически предсказанных семейства конформаций молекулы реальны и предпочтительны в зависимости от природы растворителя.

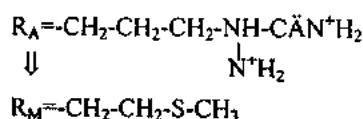
Конформационный анализ секрецина показал, что во всех его энергетически предпочтительных структурах осуществляются эффективные специфические межстоечные взаимодействия, которые, по всей вероятности, являются ответственными за сохранение той или иной формы пептидного остова молекулы. Секрецин - линейная молекула, не имеет дисульфидных связей, но содержит в аминокислотной последовательности четыре положительно заряженных остатка аргинина Arg¹², Arg¹⁴, Arg¹⁸ и Arg²¹, которые в низкоэнергетических конформациях молекулы создают эффективные специфические межстоечные взаимодействия с противоположно заряженными остатками, сопровождаемые образованием водородных связей или солевых мостиков. Поэтому представляет определенный научный интерес выяснение структурообразующей роли каждого из четырех остатков аргинина в молекуле секрецина.

В настоящей работе с целью определения роли остатков аргинина в пространственной укладке молекулы секрецина была исследована конформационная стабильность монозамещенных аналогов этого гормона, в которых остатки аргинина заменены на остаток метионина. Для этого был проведен конформационный анализ четырех аналогов секрецина [Met¹²]-S, [Met¹⁴]-S, [Met¹⁸]-S и [Met²¹]-S в поле десяти его низкоэнергетических конформационных состояний из двух семейств A и B.

МЕТОД РАСЧЕТА.

Исследование конформационных особенностей четырех структурных аналогов секрецина проводилось методом теоретического конформационного анализа с использованием стандартной геометрии. В аминокислотной последовательности секрецина вместо положительно заря-

женного бокового радикала R_A остатка Arg был введен слабополярный боковой радикал R_M остатка Met:



При конформационном расчете аналогов учитывали невалентные и электростатические взаимодействия, водородные связи и торсионные потенциалы. Невалентные взаимодействия оценивали по потенциальному Леннарда-Джонса с параметрами Скотта и Шераги [10]. Электростатическую энергию рассчитывали в монопольном приближении по закону Кулона с использованием зарядов, предложенных в работе [11]. Параметризация потенциальных функций была аппроксимирована к условиям полярной среды: величина диэлектрической проницаемости принята равной 10 [12], а водородные связи оценивались по потенциальному Морзе [13]. Боковые радикалы заряженных остатков применительно к условиям полярной среды были взяты в ионизированной форме. Торсионные потенциалы и величины барьера взяты из работы [14].

При обсуждении результатов расчета были использованы понятия "форма" и "шэйп" пептидной цепи [15]. Под формой основной цепи молекулы подразумевается последовательность форм остатков, определяемых низкоэнергетическими областями R ($\phi = +180^\circ - 0^\circ, \psi = -180^\circ - 0^\circ$), B ($\phi = -180^\circ - 0^\circ, \psi = 0^\circ - 180^\circ$), L ($\phi \neq 0^\circ - 180^\circ, \psi = 0^\circ - 180^\circ$) и P ($\phi = 0^\circ - 180^\circ, \psi = -180^\circ - 0^\circ$) на конформационной карте по двугранным углам основной цепи $\phi - \psi$. Разнообразные формы, в свою очередь, распределены по шейпам пептидного остова, определяющим направленность хода основной цепи. В случае фрагмента из двух аминокислотных остатков все формы основной цепи могут быть сгруппированы в два класса – шейпы e и f . Символом e обозначаются формы с развернутой основной цепью ($BB, BR, RL, PR, LR, PL, LB$ и PP), а f – со свернутой ($RR, RB, BL, BP, PB, LL, LP$ и PP). В качестве начальных приближений при расчете конформаций молекул послужили известные значения двугранных углов, соответствующих низкоэнергетическим состояниям монопеп-

тидов. Отсчет двугранных углов проводился согласно общепринятой номенклатуре [16]. В расчетах были использованы программа и техника расчета [17], разработанные и примененные авторами в работах [4-6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На всех стадиях расчета как при анализе аминокислотной последовательности самой молекулы секрецина, так и ее структурных аналогов, мы руководствовались исключительно энергией внутримолекулярных взаимодействий валентно несвязанных атомов. Варьируя каждый раз двугранные углы боковых цепей внедряемых остатков метионина в поле низкоэнергетического конформационного состояния секрецина, мы стремились подобрать такие их положения, в которых реализовалось бы максимальное число взаимосогласованных друг с другом контактов между боковыми цепями, элементами основной цепи и не нарушались бы уже сформированные эффективные взаимодействия окружающих остатков.

Теоретический конформационный анализ молекулы секрецина показал, что энергетически предпочтительные конформации этой молекулы стабилизируются, главным образом, благодаря дисперсионным взаимодействиям электростатического характера, т.е. межостаточным взаимодействиям между противоположно заряженными остатками. В табл. I приведены формы пептидной цепи наиболее низкоэнергетических конформаций секрецина, принадлежащих двум семействам (A и B), и их относительные энергии. В конформациях семейства B, включающих α -спиральные сегмент в пределах от 7 до 22 аминокислотного остатка последовательности (f_{17}), наиболее эффективными являются три-, тетра- и пентапептидные взаимодействия, суммарные энергетические вклады которых соответственно составляют: -30.2; -64.8 и -30.7 ккал/моль. Образование эффективных тетрапептидных взаимодействий способствует то обстоятельство, что в них участвуют остатки с противоположно заряженными боковыми цепями, например Glu⁹ и Arg¹², Arg¹² и Asp¹⁵, Asp¹⁵ и Arg¹⁸, дисперсионные взаимодействия между которыми дополняются электростатическими взаимодействиями.

Таблица I. Низкоэнергетические конформации молекулы секрецина.

N Конформация (шэйп)	ФОРМА ПЕПТИДНОЙ ЦЕПИ						E _{отн.} (ккал/моль)
	1	6-7	12	15	22-23	27	
I. A ¹ ($f_6efef_2f_7$)	R ¹ RPB ⁶	R'RRRRB ¹² RBB ¹⁵ RRRBRBRR ²²		B ²³ RBR ²⁷			0.0
II. A ² ($f_6efef_2f_7$)	R ¹ RPB ⁶	R'RRRRB ¹² RBB ¹⁵ RRRRRRR ²²		R ²³ RRR ²⁷			1.2
III. A ³ ($f_6efef_2f_7$)	R ¹ RB ⁶	R'RRRRB ¹² RBB ¹⁵ RRRBRBRR ²²		B ²³ RBRR ²⁷			4.4
IV. A ⁴ ($f_6efef_2f_7$)	R ¹ RB ⁶	R'RRRRB ¹² RBB ¹⁵ RRRRRRR ²²		R ²³ RRR ²⁷			6.1
V. A ⁵ ($f_6efef_2f_7$)	R ¹ RPB ⁶	R'RRRRB ¹² BLB ¹⁵ RRRRRRR ²²		R ²³ RRR ²⁷			3.5
VI. A ⁶ ($f_6efef_2f_7$)	R ¹ RPB ⁶	R'RRRRB ¹² BLB ¹⁵ RRBRBRR ²²		B ²³ RBR ²⁷			8.5
VII. B ¹ (f_{17})	R ¹ RPB ⁶	R'RRRR ¹² RRR ¹⁵ RRRRRRR ²²		R ²³ RRR ²⁷			1.7
VIII. B ² (f_{17})	R ¹ RPB ⁶	R'RRRR ¹² RRR ¹⁵ RRBRBRR ²²		B ²³ RBR ²⁷			5.6
IX. B ³ (f_{17})	R ¹ RB ⁶	R'RRRR ¹² RRR ¹⁵ RRRRRRR ²²		R ²³ RRR ²⁷			1.7
X. B ⁴ (f_{17})	R ¹ RB ⁶	R'RRRR ¹² RRR ¹⁵ RRBRBRR ²²		B ²³ RBR ²⁷			6.2

Конформации семейства A, обладающие двумя небольшими α -спиральными сегментами, соединенными

поворотом цепи на участке 12-15 ($f_6efef_2f_7$), также характеризуются образованием три-, тетра- и пентапептид-

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МОЛЕКУЛЫ СЕКРЕТИНА

ных взаимодействий, суммарные вклады которых составляют -25.5, -58.5 и -17.3 ккал/моль, соответственно. Но благодаря повороту пептидной цепи в этих конформациях реализуются эффективные декапептидные взаимодействия между остатками Asp³ и Arg¹² (-9.1 ккал/моль) и Glu⁹ и Arg¹⁸ (-10.1 ккал/моль). Этот поворот цепи стабилизируется несколькими водородными связями, образованными между остатками Arg¹² и Asp¹⁵ и Glu⁹ и Arg¹⁸ (табл.2). Поэтому переход между практически эквивалентными по энергии конформациями двух семейств имеет строго кооперативный характер, поскольку этот процесс затрагивает геометрию фрагмента Arg¹²-Asp¹⁵, содержащего три остатка с заряженными боковыми цепями. Остатки аргинина, благодаря наличию у них в боковой цепи положительно заряженной гуанидиновой группы, наряду с дисперсионными взаимодействиями легко образуют эффективные электростатические взаи-

модействия с удаленными по цепи противоположно заряженными остатками. Некоторые такие взаимодействия сопровождаются образованием водородных связей. Тогда как в метионине его боковой радикал может образовывать только эффективные дисперсионные межостаточные взаимодействия и не способен образовывать водородную связь. В табл. 3 приведены энергетические параметры трех низкоэнергетических конформаций молекулы секрецина и 4 его монозамещенных аналогов, в которых Arg заменен на Met. Как видно из таблицы 3, введение остатка Met вместо любого из четырех остатков Arg приводит к заметной энергетической дестабилизации низкоэнергетических конформаций секрецина. Однако эти замены по-разному влияют на относительную стабильность конформаций, что позволяет оценивать роль каждого из остатков Arg в механизме укладки пространственной структуры пептида.

Таблица 2. Параметры водородных связей, образованных остатками аргининов, в двух низкоэнергетических конформациях секрецина семейства А и Б.

Конформация	Водородная связь	Длина (Å)	Энергия (ккал/моль)
I (А)	Arg ¹² H _{Z12} -N _{Z1} -H _{Z11} ... O=C Ser ²	2.3	-0.7
	Arg ¹² H _{Z21} -N _{Z2} -H _{Z22} ... O _{D1} -C _G -O _{D2} Glu ⁹	1.9	-1.4
	Arg ¹² H _{Z22} -N _{Z2} -H _{Z21} ... O _{D2} -C _G -O _{D1} Glu ⁹	1.8	-1.5
	Arg ¹² H _{Z11} -N _{Z1} -H _{Z12} ... O _{D1} -C _G -O _{D2} Asp ¹⁵	2.2	-0.8
	Arg ¹² H _{Z12} -N _{Z1} -H _{Z11} ... O _{D2} -C _G -O _{D1} Asp ¹⁵	2.3	-0.7
	Arg ¹⁸ H _{Z12} -N _{Z1} -H _{Z11} ... O _{D2} -C _G -O _{D1} Glu ⁹	2.2	-0.8
	Arg ¹⁸ H _{Z21} -N _{Z2} -H _{Z22} ... O=C Leu ¹³	2.3	-0.7
	Arg ¹⁸ N-H .. O _{D1} -C _G -O _{D2} Asp ¹⁵	1.9	-1.5
VII(Б)	Arg ¹² H _{Z11} -N _{Z1} -H _{Z12} ... O _{D1} -C _G -O _{D2} Glu ⁹	2.1	-1.0
	Arg ¹² H _{Z12} -N _{Z1} -H _{Z11} ... O _{D2} -C _G -O _{D1} Glu ⁹	1.9	-1.4
	Arg ¹² H _{Z21} -N _{Z2} -H _{Z22} ... O _{D1} -C _G -O _{D2} Asp ¹⁵	2.4	-0.5
	Arg ¹⁸ H _{Z11} -N _{Z1} -H _{Z12} ... O _{D2} -C _G -O _{D1} Asp ¹⁵	2.0	-1.1

Примечание: Z11,Z12, D1,D2 - обозначение атомов гуанидиновой и карбоксильной групп остатков.

Таблица 3. Энергетические параметры конформаций секрецина и его метионин-монозамещенных аналогов.

Молекула, аналоги	N Конформация	Энергетические вклады (ккал/моль)				
		E _{нев.}	E _{элс}	E _{тор.}	E _{боя.}	E _{отн}
Секрецин (S)	I	-188.9	10.1	19.1	-159.8	0.0
	V	-185.3	9.1	19.9	-156.3	3.5
	VII	-188.9	9.5	21.3	-158.1	1.7
[MET12]-S	I	-162.4	17.9	20.3	-124.2	35.8
	V	-164.0	15.8	21.6	-126.6	33.2
	VII	-182.5	20.8	22.6	-139.1	20.7
[MET14]-S	I	-187.5	9.6	20.3	-157.5	2.3
	V	-182.8	7.0	21.6	-154.2	5.6
	VII	-180.1	11.4	24.0	-144.7	15.1
[MET18]-S	I	-152.6	13.4	19.3	-120.0	39.8
	V	-143.4	10.8	21.4	-111.2	48.6
	VII	-181.5	12.8	24.1	-144.7	15.1
[MET21]-S	I	-187.5	9.9	20.1	-157.5	2.3
	V	-178.8	9.8	21.6	-147.4	12.4
	VII	-185.6	10.9	24.3	-150.5	9.3

Конформационный анализ аналога [Met¹²]-S показал, что замена Arg¹² на слабополярный остаток метионина существенно дестабилизирует энергетически предпочтительные конформации секрецина. Особенно большая потеря энергии происходит в конформациях семейства А. Межостаточные взаимодействия, образуемые остатком

Met¹², являются дисперсионными и не вносят электростатический вклад энергии. Во всех конформациях аналога [Met¹²] утеряны водородные связи, образуемые остатком Arg¹² (таблица 2). В связи с заменой Arg¹² на Met были ослаблены все специфические межостаточные взаимодействия, образуемые аргинином с противоположно

заряженными остатками, энергетический вклад которых в конформациях I и VII соответственно составлял -32.4 и -26.0 ккал/моль. Исследование конформационной стабильности аналога [Met¹²] показало, что остаток Arg¹² играет одну из ключевых ролей в стабилизации низкоэнергетических конформаций секретина.

Замена остатка Arg¹⁴ на Met оказывает наименьший дестабилизирующий эффект в стабильных конформациях секретина. Это объясняется тем, что остаток Arg¹⁴ не образовывает эффективных межостаточных взаимодействий и водородных связей в низкоэнергетических конформациях секретина. Так например, в конформациях I и VII энергетический вклад межостаточных взаимодействий Arg¹⁴ составлял -5.2 и -14.0 ккал/моль соответственно. В этих конформациях боковая цепь остатка Arg¹⁴ расположена в самом выгодном положении для взаимодействия с полярным водным окружением.

Самый значительный дестабилизирующий эффект на низкоэнергетические конформации секретина оказало монозамещение остатка Arg¹⁸ на метионин (таблица 3). В связи с этой заменой были ослаблены именно те межостаточные взаимодействия, которые стабилизировали поворот цепи в конформациях семейства A, а также была утеряна водородная связь, образованная между атомами остатков Glu⁹ и Arg¹⁸, которая фиксировала этот поворот цепи в этих конформациях. Расчет показал, что замена остатка Arg¹⁸ на Met существенно разрыхляет энергетически предпочтительные пространственные структуры секретина, ослабляя необходимые для их стабильности специфические взаимодействия, энергетический вклад которых в конформации I составлял -27.7 ккал/моль.

В структурном аналоге [Met²¹]-S монозамещение аргинина также как и в аналоге [Met¹⁴]-S не вызывает существенную энергетическую дестабилизацию. По всей видимости, введение метионина вместо Arg²¹ в поле стабильных конформаций секретина не приводит к потере

того или иного специфического взаимодействия или метионин образует новые энергетически эквивалентные взаимодействия. Другими словами монозамещение остатка Arg²¹ на метионин является в какой-то мере самодостаточной заменой. Это подтверждается также величинами энергетического вклада остатка Arg²¹ в двух конформациях I и VII секретина, которые составляют соответственно -9.4 и -11.2 ккал/моль. Энергетические вклады межостаточных взаимодействий остатка метионина по всей видимости по величине способны компенсировать утерянные вклады остатка Arg²¹. Поскольку остаток Arg²¹ не участвует в образовании специфических межостаточных взаимодействий и внутримолекулярных водородных связей, то можно предположить, что этот остаток или область его ближайшего окружения существенны для взаимодействия со средой или с рецептором. Это подтверждается экспериментальными данными недавней работы [18], в которой показано, что именно С-концевой участок секретина непосредственно связывается с рецептором.

Проведенное исследование конформационного поведения четырех монозамещенных аналогов секретина [Met¹²], [Met¹⁴], [Met¹⁸] и [Met²¹] определило, что все замещения заряженных остатков аргинина в той или иной степени приводят к дестабилизации его пространственных форм. Результаты показали, что для наиболее стабильных расчетных конформаций секретина характерно взаимодействие боковых противоположно заряженных остатков, пространственная близость которых сопровождается образованием водородных связей. Как показали расчеты, роль остатков Arg¹² и Arg¹⁸ является наиболее важной в образовании эффективных специфических межостаточных взаимодействий, необходимых для поддержания конформационной стабильности пространственной формы секретина. Роль остатков Arg¹⁴ и Arg²¹, по всей видимости, заключается в стабилизации водной оболочки вокруг молекулы секретина.

- [1] J.E.Jorpes Gastroenterology, 1968, v.55,p.157-162.
- [2] J.I.Isenberg et.al.Gastroenterology,1972,v.62,p.626-634.
- [3] M. Bodanszky, M.L. Fink, G. Boden. Gastroenterology, 1977, v.72,p.801-811.
- [4] Г.А. Агаева, Н.А. Ахмедов, Е.М. Попов Молек. биол., 1987, 21, с.164-173.
- [5] Н.А. Ахмедов, Г.А. Агаева, Е.М. Попов. Молек.биол., 1987, 21,с. 174-184.
- [6] Г.А. Агаева, И.Б. Болотина, В.О. Чехов Биофизика, 1989, т. XXXIV, вып.1, с.14-17.
- [7] M.L. Fink, M. Bodanszky J.Amer.Chem.Soc., 1976, v. 98(4), p.974-981.
- [8] R.M.Robinson,E.W.J.Blaikeney,W.Mattice. Biopolymers, 1982, v.21,p.1217-1224.
- [9] И.А.Болотина, В.Ю.Лугаускас. Молек.биол., 1985, т. 19, с.1409-1420.
- [10] R.A. Scott, H.A. Scheraga. J. Chem. Phys., 1966, v.45, p. 2091-2096.
- [11] F.A. Momany, McGuire, A.W.Burgess, H.A Scheraga,, J.Phys.Chem., 1975, v.79, p.2361-2376.
- [12] Г.М.Липкинд., С.Ф.Архипова , Е.М. Попов. Молек. биол., 1970, т.4, с.331-339.
- [13] H.A Scheraga. Adv. Phys. Org. Chem., 1968, v.61, p.103-110.
- [14] Е.М.Попов,В.Г. Дащевский, Г.М. Липкинд, С.Ф.Архипова Молек.биол.,1968,Т.2, С.612-618.
- [15] Е.М.Popov. Int. J.Quant.Chem.,1979, v.16, p.707-718.
- [16] IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, Biochim. Biophys.Acta, 1971,v.121, p.121.
- [17] Н.М. Годжаев, И.С. Максумов, Л.И. Исмаилова. Ж. Структ. хим.,1983, ,24,с.147-152.
- [18] P.Gourlet Peptides, 1996, v.6,p.188-196.

Q.Ә. Aғayeva

SEKRETİN MOLEKULUN KONFORMASIYA STABİLLİYİNİN STRÜKTUR ANALİZİ

Sekretin molekulun aminturşu ardiçliğinde arginin qalıqlarının metionin qalığı ile evez olunmuş bir sıra struktur analoqlarının konformasiya xüsusiyyətləri nəzəri enerji hesablamaları esasında tədqiq olunmuşdur. Sekretin molekulun modifikasiyası ilə onun konformasiya stabilliyinin deyişməsi arasındakı əlaqələr müzakirə olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, Arg¹² və Arg¹⁸ amin turşu qalıqları sekretin molekulun konformasiya stabilliyində mühüm rol oynayırlar.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МОЛЕКУЛЫ СЕКРЕТИНА

G.A. Agayeva

STRUCTURAL ANALYSIS OF SECRETIN CONFORMATIONAL STABILITY.

The conformational behavior of series of secretin monosubstituted analogs, in which arginine amino acids was replaced by metionine residues, have been investigated by theoretical computations of energy. The relationships between amino acid monosubstitutions and change of secretin conformational stability were discussed. On the basis of conformational analysis of secretin monosubstituted analogs it is shown that only Arg¹² and Arg¹⁸ residues play a significant role in the secretin conformational stability.

Дата поступления: 01.02.00

Редактор: М.К. Керимов

БЕСКОНТАКТНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВТСП

Т.Г. САФАРОВА

*Азербайджанский Инженерно-строительный Университет
Баку, ул. А. Султановой, 5*

Модернизирован метод бесконтактных измерений характеристик ВТСП. Этот метод свободен от трудностей, связанных с границей раздела. Суть метода заключается в том, что при вводе проводника внутрь соленоида резонансного LC-контура меняются характеристики последнего, на основании чего, можно судить о величине проводимости материала и ее зависимости от температуры. Метод бесконтактных измерений может стать эффективным экспресс-методом контроля и изучения новых ВТСП.

Электрические характеристики системы электрод-образец усложняются в результате влияния границы раздела, свойства, которой зависят от созданного в них электрического поля. Альтернативный метод создания электрического поля в веществе состоит в наложении изменяющегося во времени магнитного поля, которое индуцирует вихревые токи (1-3). Амплитуда индуцированных вихревых токов зависит от электропроводности матрицы. Таким образом, проводимость можно определить посредством измерения магнитного поля, созданного вихревыми токами. По изменениям последних, под действием внешнего воздействия можно также установить и иные характеристики матрицы (4,5). Этот метод, в принципе, свободен от трудностей, связанных с границей раздела. Суть метода заключается в том, что при вводе проводника внутрь соленоида резонансного LC-контура меняются характеристики последнего, на основании чего можно судить о величине проводимости материала и ее зависимости от температуры.

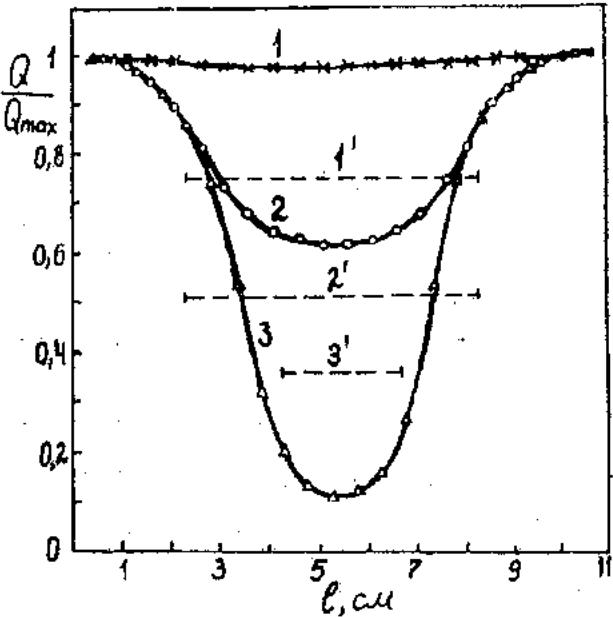


Рис. 1. Зависимости показателя добротности Q LC-контура от положения внутри катушки таблетки из $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Резонанс получен при температуре на образце 293 К, а измерения проведены при температуре на образце 77 К. Частота, кГц: 1-50, 2-500, 3-5000. Минимум кривых соответствует середине катушек. Пунктирными прямыми показаны длины катушек, используемых для получения резонанса на частоте 50 (1'), 500 (2') и 5000 (3') кГц. Максимум кривых соответствует середине катушек.

Индуктивность соленоида резонансного LC-контура можно менять путем ввода проводника внутрь соленоида. При этом меняются характеристики контура, в частности, его добротность (рис.1 и 2), и ее зависимость от температуры.

Отметим, что влияние проводника внутри соленоида на добротность контура оказывается зависимым от его положения. Максимальное влияние наблюдается тогда, когда образец находится в середине катушки (рис.1 и 2). При низких частотах на кривых имеется плато, в то же время при высоких частотах зависимость от положения образца повсеместна. На эту зависимость влияет и длина катушки (рис.2).

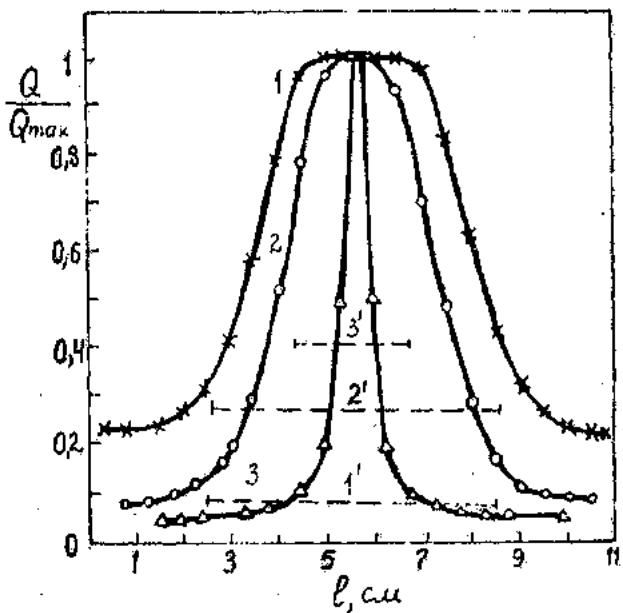


Рис.2. Зависимости показателя добротности Q LC-контура от положения внутри катушки сверхпроводящего образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Резонанс получен и измерения проведены при температуре на образце 77 К. Пунктирными прямыми показана длина катушек, используемых для получения резонанса на частоте 50 (1'), 500 (2') и 5000 (3') кГц. Максимум кривых соответствует середине катушек.

Покрытый защитным слоем цилиндрический образец с медью-константановой термопарой охлаждается жидким азотом в специальной камере внутри соленоида. Сам соленоид остается при комнатной температуре. Спай термопары помещается в специальную канавку в центре образца. Температуру образца при измерениях изменили

медленно (~2 К/мин.), чтобы исключить ошибки в связи с неоднородностью температуры образца.

Эксперименты проводились тремя методами. Методом резонанса LC-контура с проводником внутри соленоида резонанса добиваются при температуре образца, превышающей критическую, например, при комнатной температуре (рис.3). Затем образец охлаждается до температуры жидкого азота и регистрируется расстройка резонансного контура, которая определяется по шкале добротности при разных температурах. При этом меняется проводимость образца и, тем самым, возникающие в нем вихревые токи. Это приводит к изменению индуктивности и расстройки резонанса в контуре, что и регистрируется в виде изменений показания вольтметра, проградуированного в единицах добротности. Регистрацию расстройства резонанса в контуре можно провести при помощи запоминающего осциллографа. Вихревые токи максимальны тогда, когда образец находится в сверхпроводящем состоянии. Следовательно, кругой подъем в температурной зависимости регистрируемой добротности LC-контура соответствует переходу образца в сверхпроводящее состояние.

Другим методом резонанс контура с образцом внутри соленоида достигается при возможно более низкой температуре, например, при температуре жидкого азота, когда

- [1] K.A. Muller, K.W. Blazey, J.G. Bednorz, M. Takashige. Physica B, 1987, v.148, p.149-154.
- [2] D.Sirround, C.Ebner. Physica C, 1988, v.153-155, p.63-66.
- [3] I. Morgenstern, K.A. Muller, J.G. Bednorz. Physica B, 1988, v.152, p.85-94.
- [4] Д.Ж. Бардин и др. Теория сверхпроводимости, М.: ИЛ, 1960, с.103.
- [5] C.W. Hagen et al. Physica C, 1988, v.153-155, p.32.

T.Q. Səfərova

YÜKSƏKTEMPERATURLU İFTARKEÇİRİCİLƏRİN ÖYRƏNİLMƏSİNİN KONTAKTSIZ ÖLÇMƏ ÜSULLARI

Yüksəktemperaturlu ifratkeçiricilərin öyrənilməsinin kontaktsız ölçmə üsulları işlənib hazırlanmışdır. Bu üsulların məqsədi ondan ibarətdir ki, keçirici, rezonanslı LC-konturun solenoidin içərisinə daxil edilərkən onun xassələri dəyişir. Bu əsasda, materialın keçiriciliyi və temperaturdan asılılığı haqqında danışmaq olar. Kontaktsız ölçmələrin bu üsulları effektiv olmaqla yanaşı, yeni yüksəktemperaturlu ifratkeçiricilərin nəzarət və öyrənilməsi ekspres üsulu ola bilər.

T.G. Safarova

NON-CONTACT METHODS OF ANALYSIS OF HTSC CHARACTERISTICS

It is worked out the methods of the non-contact measurements of the analysis of hightemperature superconductors. These methods are free from difficulties, connected with the interface. The essence of these methods is that during the input of conductor inside of solenoid of a resonance LC-contour, its characteristics are changed and it can be possible to judge on magnitude of conductivity of a material and its temperature dependence. These methods of non-contact measurements can become effective and express-methods of control and analysis of new hightemperature superconductors.

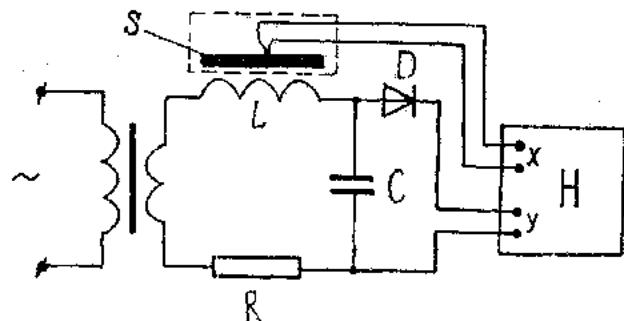


Рис.3. Схема измерения бесконтактного метода изучения характеристик ВТСП.

образец находится в сверхпроводящем состоянии. В этом случае кругой спад в температурной зависимости регистрируемой добротности LC-контура соответствует переходу образца в сверхпроводящее состояние.

Третьим методом резонанс в LC-контуре поддерживается в течение всего измерения путем регулирований переменной емкости LC-контура. При этом регистрируется истинное значение добротности, которое претерпевает разрыв при переходе образца из сверхпроводящего состояния в нормальное.

НЕОБЫЧНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ AR ЯЩЕРИЦЫ

М.Б. БАБАЕВ

Шемахинская Астрофизическая Обсерватория им. Н. Туси
373243, Шемахи, Пиркули, пос. Ю.Мамедалиева

В работе изучаются явления поглощения в системе AR Ящерицы. Наблюдающиеся особенности в изменении блеска этой звезды предполагаются характерными для группы затменных двойных систем, имеющих сильное истечение веществ и нестабильные оболочки.

В каталоге Свечникова [1] к разделенным субгигантам относится небольшая группа систем, названных системами «типа AR Lac». Характерной их особенностью является то, что и главная звезда, и спутник, будучи субгигантами, полностью не заполняют в то же время свои внутренние критические поверхности, т.е. являются «разделенными субгигантами». К этой группе отнесены системы, находящиеся на различных эволюционных стадиях. Как главные компоненты, так и спутник систем типа AR Lac имеют незначительные отклонения M_y от нормальных значений светимости [1].

Все вышеуказанные особенности субгигантов в тесных двойных системах непосредственно связаны с эволюцией этих звезд, что неоднократно отмечалось в работах советских и зарубежных астрофизиков. По этим причинам фотометрические исследования звезд-субгигантов в тесных двойных системах представляют большой интерес.

Эту уникальную затменную систему AR Ящерицы исследовали Вуд [2] и многие другие наблюдатели [3-7]. Фотометрические наблюдения Вуда и остальные наблюдения требуют более детального анализа. Поэтому блеск AR Lac был изучен нами заново по 300 измеренных фотозелектрический с ЦВУ светофильтрах на 200мм рефлекторе ШАО АН Азербайджана [7]. Фотозелектрические материалы были получены в 1968-1971 гг. на одном инструменте и достаточно однородны. Выбраны три звезды сравнения: ВД+44°4044 ($m_v=6.23$, Sp.A2) – основная, ВД+44°4058 ($m_v=6.71$, Sp.A0) и ВД+44°4088 ($m_v=7.12$, Sp.A3) и опорной звездой была выбрана 10 Lac. На рис.1 показана карта окрестностей переменной. Звездные величины звезд сравнения определены привязкой к стандартной звезде 10 Lac [7]. Наблюдения были разделены

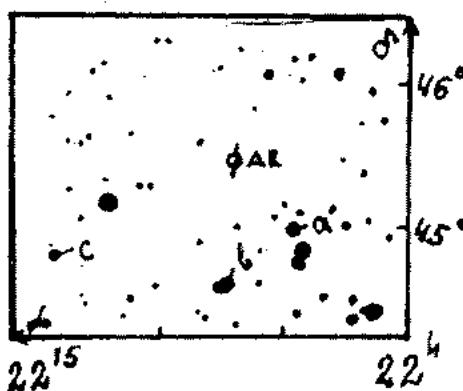


Рис. 1. Карта окрестностей звезды AR Lac

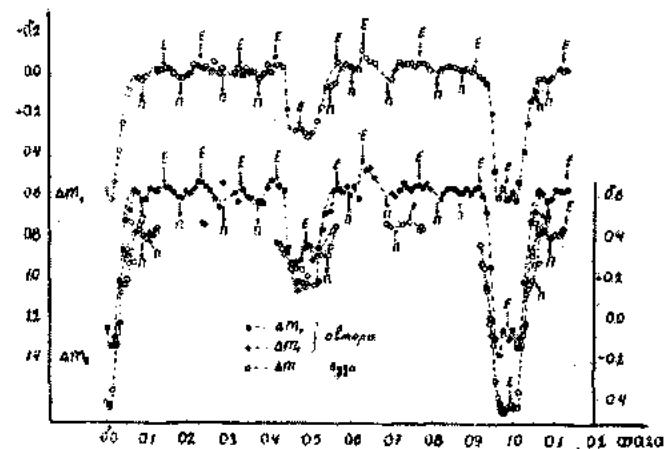


Рис.2. Изменение блеска системы AR Lac в лучах V и B – автора и Вуда в лучах - V . Стрелками указаны эмиссии – E и необычные поглощения – P в системе AR Ящерицы.

на две части: 1. 1968-1971 гг. 300 измерений в V и B светофильтрах; 2. 1968-1971 гг. 300 измерений в U светофильтре. Кривые блеска, полученные с этими светофильтрами, не различаются по форме (см. рис.2). На обоих кривых блеска сильно выражен эффект влияния газового потока. На усредненных кривых блеска как в B -лучах, так и в V -лучах имеется значительная особенность – кривые блеска обнаруживают разные высоты максимумов блеска: от вторичного до главного минимума система ярче, чем между главным и вторичным минимумами. Это указывает на то, что видимое между вторичным и главным минимумами излучение газовых потоков больше, чем между главным и вторичным минимумами. Разница максимумов превышает ошибки измерений отдельного измерения (см. рис.2). Далее при помощи ЭВМ вычислялись фазы и средние точки кривых блеска с шагом 0.01 по независимо определенным элементам:

$$\text{Мин.} I = \text{Ю.Д. } 2437569^d .7977 + 1^d .983209 \cdot E$$

Средняя кривая блеска по всем наблюдениям приведена на рис.2 и 3. Минимумы и максимумы, наблюдавшиеся фазы даны в таблице.

Важной особенностью кривой блеска AR Lac являются небольшие депрессии ослабления и повышения блеска глубиной 0".06-0".10 в V фильтрах, 0".06-0".15 в B фильтрах и 0".40-0".80 в U фильтрах.

Таблица

U фильтр		B фильтр		V фильтр	
Мин.→П	Макс.→E	Мин.→П	Макс.→E	Мин.→П	Макс.→E
0.05	0.04	0.07	0.13	0.07	0.13
0.09	0.07	0.17	0.22	0.17	0.22
0.16	0.11	0.27	0.30	0.27	0.30
0.22	0.20	0.35	0.40	0.35	0.40
0.31	0.27	0.53	0.45	0.53	0.5
0.37	0.32	0.57	0.55	0.57	0.55
0.46	0.42	0.65	0.60	0.65	0.60
0.50	0.47	0.80	0.75	0.80	0.75
0.55	0.52	0.85	0.90	0.85	0.90
0.62	0.57	1.02	0.97	1.02	0.97
0.71	0.64	1.07	1.03	1.07	1.03
0.77	0.72	-	-	-	-
0.87	0.80	-	-	-	-
0.97	0.86	-	-	-	-
1.01	0.90	-	-	-	-

Во втором минимуме на фазах $0^{\circ}.5$ явно видны эмиссионные горбики, и такая же картина наблюдается в первичном минимуме в фазе $0^{\circ}.0$ или $1^{\circ}.0$, вероятно эти депрессии реальны. На рис. 2 и 3 эти депрессии помечены буквами П и Е. Депрессии системы П располагаются симметрично относительно минимумов на фазах $0^{\circ}.18$ и $0^{\circ}.82$ на обеих кривых B и V фильтрах. Наибольшие ослабления заметны при фазах $0^{\circ}.05$; $0^{\circ}.18$; $0^{\circ}.25$; $0^{\circ}.35$; $0^{\circ}.50$; $0^{\circ}.62$; $0^{\circ}.72$; $0^{\circ}.90$; $1^{\circ}.00$. Почти такая же картина наблюдается и на кривой блеска, полученной в фильтре U (см. рис.3).

Области депрессий впервые отмечены в наблюдениях Бабаева [7], эти депрессии слишком велики для фотоэлектрики, чтобы быть случайными, так как эти депрессии наблюдаются на всех кривых, в светофильтрах U, B и V. Как видно, амплитуда депрессии кривых блеска в фильтрах U больше, чем B и она больше, чем V фильтрах.

Особенности кривой блеска AR Lac можно объяснить в рамках общих представлений о существовании газовых потоков в системе, а возможно, и газовых оболочек, которые наблюдаются у обеих звезд системы.

Наблюдаемые изменения блеска между минимумами зависят от нестабильности газовой оболочки и нестабильности истечения вещества со временем. Наблюдательным подтверждением такой нестабильности являются обнаруженные вспышки с амплитудой $0^m.10$ - $0^m.15$ (см. рис. 2 и 3, в фазе $-0^{\circ}.65$).

Наличие горбика в главном и вторичном минимумах указывает на существование газовой оболочки вокруг отдельных компонент. Как видно из этих рисунков, оболочка нестационарна. Период нестабильности оболочки

не превышает времени полного затмения. Так же наблюдается асимметрия блеска в главном и вторичном минимумах. Асимметрия блеска вторичного минимума больше главного. Это доказывает, что истечение материи из главной звезды (G2 IV) значительнее, чем у спутника (K1 IV) в системе.

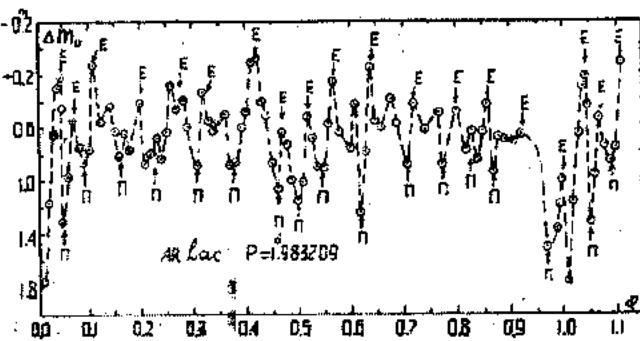


Рис.3. Изменение блеска системы AR Lac в лучах U. Стрелками указаны минимумы-П и максимумы-Е депрессий в системе AR Ящерицы

Подобные депрессии кроме первичного и вторичного минимума, наблюдались у звезд типа RS CVn, Z Her, DM Per, RS Vul, RY SCT и других [8-11]. И все они объяснялись истечением газовых потоков из точек Лагранжа, и образованием газовых оболочек вокруг звезды в виде клошкообразных и кольцеобразных форм. И таким образом, в орбитальной кривой блеска затменной переменной тесной двойной звезде AR Ящерице=Ar Lac типа RS CVn, помимо орбитальных минимумов, впервые обнаружены «Абсорбционные провалы».

- [1] М.А. Свечников. Каталог орбитальных элементов, масс и светимостей тесных двойных звезд, Свердловск, 1986, с.255.
- [2] F.B. Wood. Ap. J., 1950, v.112, №1, p.196.
- [3] L. Jacchia. Gaz. Astr., 1929, №19 (184), p.16.
- [4] Р.Д. Болокидзе ПЗ, 1952, т.9, №1, с.63.
- [5] А.Ш. Гайнулин. Энг. Бюлл., 1943, №22, с.29.
- [6] И.М.Ищенко. Труды Ташкен.АО, 1963, т.9, сер. II, с.18.
- [7] М.Б. Бабаев. ПЗ, 1974, т.19, №5 (143), с. 461.
- [8] М.Б. Бабаев, С.М. Азимов. Изв. АН Азерб. ССР, сер. физ.-тех. и мат. наук, 1985, №3, с.88.
- [9] М.Б. Бабаев. Циркуляр ШАО АН Азерб., 1983, № 70, с.18
- [10] М.Б. Бабаев, Л.Х. Сагманова. Бюллетень АО Гр.ССР, 1985, №58, с.163.
- [11] М.Б. Бабаев. Бюллетень АО Гр.ССР, 1985, №58, с.104.

M.B. Babayev

AR ƏQRƏB SİSTEMİNDE QEYRİ ADI UDULMA HALI

Məqalədə, AR Əqrəb sisteminin parlaqlığının dəyişməsində qeyri adı udulma halları oyrənilir. Bu uledzə sisteminin parlaqlığının dəyişməsində müşahidə edilən xüsusiyyət bir qrup, tutulan qoşa sistemlərə aid edilir ki, bunlarda güclü madde axını və dəyişkən örtüyü olsun.

M.B. Babaev

UNUSUAL ABSORPTION PHENOMENONS IN AR LAC SYSTEM

Features of the absorption in AR Lac system have been studied in this work. Observed peculiarities in the change brightness of this star are supposed characterical for the group of eclipsed double system having strong outflow of matter and unstable shells.

Дата поступления: 26.03.99

Редактор: Э.С. Кулев

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА ТРОЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Т.Г. МАМЕДОВ, Т.С. МАМЕДОВ, Б.Г. ГАДЖИЕВ, М. ШИРИНОВ, М.Ю. СЕИДОВ

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

Проведен анализ кинетических параметров эпитаксиального роста тройных кристаллов с участием свободных атомов в условиях электромагнитного облучения. Показано, что существует оптимальная область интенсивности излучения, обеспечивающая высокое качество выращенных слоев.

Для разработки воспроизводимой технологии управления составом, структурой и свойствами материалов, программируемого выращивания эпитаксиальных слоев необходимо получение количественных результатов корреляции между технологическими параметрами эпигексии и свойствами полученных пленок. В основе количественного анализа кинетики роста тройных кристаллов, с учетом дефектов структуры, лежат модели кластерообразования и упорядочения, рассмотренные на примере образования кластеров и пор из пересыщенного раствора вакансий [1] и образования решетки пор [2]. Уравнения для роста кристаллов и эпигексиальных слоев являются модификацией уравнений роста кластеров и могут быть записаны с учетом факторов, влияющих на структуру, состав и свойства кристаллов и эпигексиальных пленок: температуры роста, степени пресыщения, скорости потока частиц и состава газовой фазы.

В данной работе рассматривается рост тройного кристалла в условиях электромагнитного облучения газовой фазы, когда образуются свободные атомы [3]. В отличие от реакций между молекулами, реакции с участием свободных атомов носят безбарьерный характер: на поверхности растущего слоя происходит процесс присоединения свободных атомов, их отрыв и миграция по поверхности с последующим встраиванием в ступень или излом.

Количество свободных атомов определяется соотношением [4]:

$$\xi \alpha I_{\text{УФ}} - <\sigma_{\text{рек.}} \vartheta> N_A N_B N_C = -D_{ABC} \frac{d^2 N_{ABC}}{2} \quad (1)$$

где α - коэффициент поглощения для УФ-излучения с $E > E_{\text{дисс.}}$, и интенсивностью $I_{\text{УФ}}$, σ - сечение рекомбинации, N_A , N_B и N_C - концентрации свободных атомов, ξ - эффективность преобразования УФ квантов в свободные атомы, D_{ABC} - коэффициент диффузии.

Характер зависимости увеличения скорости роста с возрастанием интенсивности излучения соответствует экспериментальной кривой рис. Это означает, что в исчезновении свободных атомов в условиях эксперимента основную роль играет процесс рекомбинации. Для $I_{\text{УФ}} \sim 10 \text{ вт/см}^2$ при $\sigma_{\text{рек.}} \sim 10 \text{ вт/см}^2$ скорости роста $\vartheta \sim 2 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$ и эффективности преобразования УФ квантов в свободные атомы $\xi \sim 0,1$ имеем $N_{ABC} \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что составляет 1 % от плотности газовой фазы. Таким образом, если свободные атомы составляют ~1% от числа молекул в

газовой фазе, рост эпигексиальных слоев за их счет становится определяющим.

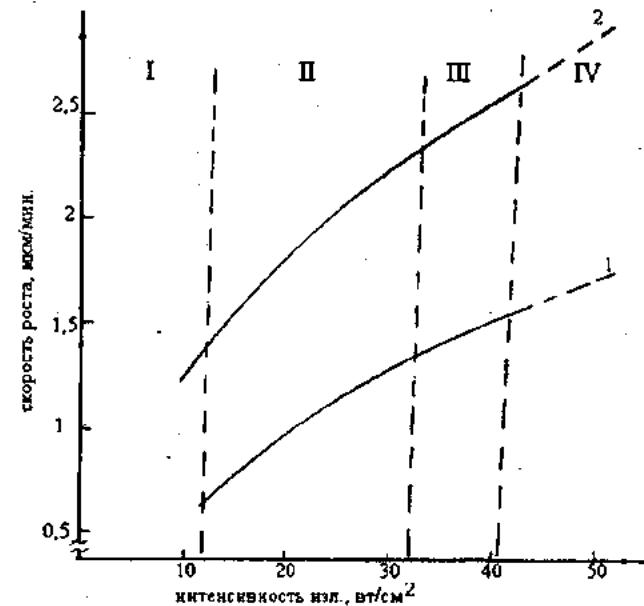


Рис. Зависимость скорости роста эпигексиальных слоев теллурида свинца (кривая 1) и теллурида ртути (кривая 2) от интенсивности УФ-излучения. I, III - режимы поликристаллического роста; II - режим монокристаллического роста; IV - режим неконтролируемого роста.

Зависимость кинетических коэффициентов $K_{\alpha}^{+/-}$ от потенциалов взаимодействия $U_{AA}, U_{BB}, U_{CC}, U_{AB}, U_{AC}, U_{BC}$ и концентраций C_A, C_B и C_C компонент A, B и C в газовой фазе, согласно [5], можно представить в виде:

$$K_{\alpha}^{+/-} = \frac{I_{\alpha} \omega}{d}, \quad K_{\alpha}^{th} = \frac{I_{\alpha}^{th} \omega}{d} \exp\left[\frac{2U_{ABC} - E(L)}{kT}\right] \quad (2)$$

Потоки I_{α} , I_{α}^{th} частиц сорта α к поверхности и от поверхности на единицу площади и в единицу времени равны:

$$I_{\alpha} = \frac{\vartheta_{\alpha} C_{\alpha} d}{4\omega}, \quad I_{\alpha}^{th} = \frac{\vartheta_{\alpha} C_{\alpha} d}{4\omega} \exp\left(\frac{\Delta\mu_{\alpha}}{kT}\right)$$

Здесь ω - объем элементарной ячейки, d - параметр решетки, ϑ - частота колебаний частиц сорта α , $\Delta\mu_{\alpha}$ - из-

менение химического потенциала компоненты α . Величина $E(L)$ в (2) характеризует энергию частицы сорта α на поверхности твердой фазы и в приближении ближайших соседей равна

$$E_\alpha = \sum L_i U_{\alpha i}$$

где L_i - число ближайших соседей. Уравнение для концентраций C_A, C_B и C_C в квазистационарном приближении имеет вид:

$$K = \mu_r (D_A + D_B + D_C) C_A C_B C_C + D_{ABC} \frac{d^2 C_{ABC}}{dx^2}$$

Здесь K - скорость образования свободных атомов, μ - коэффициент рекомбинации, $D = d^2 \vartheta_a \exp(Q_a/kT)$ - коэффициент диффузии компоненты α , Q_a - энергия активации диффузии, ϑ_a - частота перескока. С помощью приведенных соотношений можно моделировать слоистый рост бинарных и тройных кристаллов в условиях электромагнитного облучения. Однако, при отсутствии изломов и ступеней на поверхности требуется анализ ситуации при возникновении и росте двумерных зародышей на поверхности роста epitаксиальных пленок.

Анализ роста тройных кластеров необходим и при рассмотрении процесса конденсации пленок из газовой фазы существенно нестехиометрического состава. Как показали эксперименты, проведенные нами в случае режима неконтролируемого роста (см. рис.) в результате осаждения избыточного компонента и чрезмерно большого числа свободных атомов могут образовываться хлопья, преципитаты, вторая фаза и кластеры. Кроме того, наблюдалось заметное изменение скорости роста и морфологии пленок. Кинетика образования и роста однокомпонентных кластеров подробно изложена в [2]. Ниже рассматриваются тройные кластеры, состоящие из компонент A, B и C . Состояние зародышей новой фазы, образующихся к моменту времени t , будем характеризовать функцией распределения $f(n_A, n_B, n_C, t)$, где n_A, n_B и n_C - число атомов A, B, C в кластере.

Если рассматривать образование преципитатов, т.е. моделировать зародыши как сферические образования, то кинетические коэффициенты имеют вид:

$$\begin{aligned} K_\alpha^+ &= \Delta_\alpha z_\alpha n^{2/3}, \\ K_\alpha^- &= n_\alpha z_\alpha n^{-1/3} \exp[\varepsilon/(n+1)^{1/3}], \\ z_\alpha &= P_\alpha^{th} (2\pi m_\alpha kT)^{-1/2} (4\pi)^{1/3} (3\omega)^{2/3}, \\ \varepsilon &= \frac{2}{3} (4\pi)^{1/3} (3\omega)^{2/3} \gamma/kT, \\ n &= n_A + n_B + n_C \end{aligned} \quad (3)$$

здесь K_α^\pm ($\alpha \sim A, B, C$) - вероятности присоединения и отрыва компонент α , $\Delta_\alpha = P_\alpha / P_\alpha^{th}$ - пресыщение компонент α в газовой фазе; P_α и P_α^{th} - реальное и равно-

весное давления компонент α ; m_α - масса частиц сорта α ; γ - коэффициент поверхностного натяжения; kT - фактор Больцмана.

Для процесса формирования двумерных зародышей на растущей грани кристалла кинетические коэффициенты могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} K_\alpha^+ &= \Delta_\alpha z_\alpha' n^{1/2}, \\ K_\alpha^- &= n_\alpha z_\alpha' n^{-1/2} \exp[\varepsilon/(n+1)^{1/2}], \\ z_\alpha &= P_\alpha^{th} (2\pi m_\alpha kT)^{-1/2} 2\pi(\omega/4\pi)^{1/2}, \\ \varepsilon &= \pi^{1/2} (\omega/d)^{1/2} \vartheta/kT \end{aligned} \quad (4)$$

Для чисел n_A, n_B, n_C и полного числа $n = n_A + n_B + n_C$ справедливы соотношения:

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = K_\alpha^+(n) - K_\alpha^-(n), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= K_A^+(n) - K_A^-(n) + K_B^+(n) - \\ &- K_B^-(n) + K_C^+(n) - K_C^-(n). \end{aligned} \quad (6)$$

Полученную систему уравнений необходимо дополнить уравнением баланса для концентраций компонент A, B, C в газовой фазе (C_A, C_B, C_C)

$$\begin{aligned} \frac{dC_\alpha}{dt} + \frac{4\pi\omega}{3} \int_0^\infty f(n, t) I_{\alpha n} dn &= 0 \\ I_{\alpha n} &= \omega^{-1} [K_\alpha^+(n) - K_\alpha^-(n)] \end{aligned} \quad (7)$$

где $I_{\alpha n}$ - плотность потоков компонент α на подложку. Из формул (3) и (4) следует, что зависимости K_α^\pm (n_A, n_B, n_C) носят сложный характер

$$\begin{aligned} K_\alpha^+ &\sim n^{2/3}, n^{1/2}; K_\alpha^- \sim (n_\alpha / \sqrt{n}) \exp[\varepsilon/(n+1)^{1/3}] \\ &\sim (n_\alpha / \sqrt{n}) \exp[\varepsilon / \sqrt{n+1}] \end{aligned}$$

Соответственно уравнения (3-7) являются нелинейными. Аналогичная система нелинейных уравнений была использована в [2] при изучении процесса упорядочения вакансационных пор в условиях облучения.

Для учета влияния нестехиометрии газовой фазы на кинетику epitаксии тройных кристаллов целесообразно ввести в систему (3-7) параметр γ_α , характеризующий избыток того или иного компонента по сравнению со стехиометрическим составом:

$$\gamma_\alpha = [dn_\alpha/dt + dn_\alpha^s/dt]/dn/dt \quad (8)$$

где $dn_\alpha/dt, dn_\alpha^s/dt$ - скорости роста при конденсации из газовой фазы нестехиометрического и стехиометрического состава соответственно. С учетом параметра γ_α система уравнений может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} dn_A/dt &= K_A^+(n) - K_A^-(n), \\ dn_B/dt &= (\gamma_B - 1)^{-1} [K_B^+(n) - K_B^-(n)], \\ dn_C/dt &= (\gamma_C - 1)^{-1} [K_C^+(n) - K_C^-(n)], \\ dn/dt &= dn_A/dt + dn_B/dt + dn_C/dt \end{aligned} \quad (9)$$

Из системы (9) следует, что скорость конденсации максимальна при $\gamma_B \sim 2$ (т.е. при стехиометрическом составе газовой фазы) и уменьшается с ростом γ_B . Это вывод согласуется с нашими экспериментальными данными по выращиванию epitаксиальных пленок теллурида свинца, ртути и теллурида свинца-олова в условиях фотостимулированной epitаксии. В процессе конденсации избыточные компоненты (в наших экспериментах это теллур) выпадают в виде преципитатов, которые явились эффективными центрами безызлучательной рекомбинации в теллуриде свинца-олова [6]. Оценка критических размеров этих преципитатов согласно (9) дает:

$$n_{*B}^{1/3} = \varepsilon / \ln(\Delta_A / \Delta_B) \quad (10)$$

Преципитаты с размером $n_B < n_{*B}$ имеют тенденцию к испарению, а преципитаты с размером $n_B > n_{*B}$ - к росту. Увеличение концентрации C_B компоненты B и равновесного давления P_B^{th} приводят к уменьшению критического размера n_{*B} . Равновесное число критических преципитатов можно определить формулой

$$N_{n_{*B}} \approx C_B \exp[-\Delta G(n_{*B}) / kT],$$

- [1] Ф.Х.Мирзоев, Е.Н.Фетисов, Л.А.Шелепин. М., Наука, Труда ФИАН, 1987, 177, с.99-120.
- [2] Ф.Х.Мирзоев, Е.Н.Фетисов, Л.А.Шелепин. М., Наука, Труда ФИАН, 1987, 177, с.120-132.
- [3] Г.А.Калюжная, Т.С.Мамедов, В.Г.Кожухов, Н.Н.Сенторина. Краткие сообщения по физике, 1982, №2, с.40-45.

T.Q. Məmmədov, T.S. Məmmədov, B.Q. Hacıyev, M. Şirinov, M.Y. Seyidov

ELEKTROMAQNİT ŞÜASİNİN TƏ'SİRİ ŞƏRAİTİNDƏ ÜÇQAT KRİSTALLARIN EPİTAKSIAL TƏBƏQƏLƏRİN GÖYƏRMƏ KİNETİKASININ MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

Bu məqalədə üç qat kristalların elektromaqnit şurasının tə'siri altında serbest atomların iştirakı ilə göyərdilmesi prosesinin kinetik parametrləri analiz edilmişdir.

Yüksek keyfiyyətə malik epitaksial təbəqələrinin göyərdilmesindən şüanın intensiviyinin optimal həddi göstərilmişdir.

T.G. Mamedov, T.S. Mamedov, B.G. Gadjev, M. Shirinov, M.Yu.Seyidov

THE KINETICS SIMULATION OF EPITAXIAL TERNARY CRYSTAL GROWTH UNDER CONDITIONS OF ELECTROMAGNETIC IRRADIATION

The analysis of kinetic parameters of epitaxial ternary crystal growth with the participation of free atoms under conditions of electromagnetic irradiation is carried out. It is shown, that the optimum region of the radiation intensity providing the high quality of grown layers exists.

LASER SPECTROSCOPY METHOD IN THE STUDING OF VIPERA LEBETINA OBTUSA VENOM

SH.A. TOPCHIEVA

*Institute of Zoology of Academy of Sciences of Azerbaijan
Passage 1128, block 504, Baku, 370073, Azerbaijan*

PL spectra of viper venom and its metabolits were studied exciting them by LGI-21 of nitrogen laser (337,1 nm, 10 ns). PL spectra cover the region of wavelength 360-630nm. Vipera venom and proteins have luminescence of different intensity and maxima at 490-530 nm.

Half-width of PL spectra of viper venom and proteins are at 0,62-0,83 eV.

Luminescent analysis finds a wide use in medicine and biology.

Laser diagnosis is the new prospective direction being effective means to study biological systems from biomolecules to cells, biotissues and the individual organs of animals and human [1,2].

In spite of the fact that laser medicine diagnosis is one of the effective directions, using of laser in biomedicine do not find the proper development [3].

Summarizing literary which is represented the various methods of laser diagnosis in biology and medicine is absent, what hampers their using in practice.

It is known that 90 % of whole fluorescence of proteins is conditioned by the presence of aromatic aminoacid – tryptophane in them. Proteins absorb time light near $\lambda=280$ nm, but strongly fluoresce in the region of $\lambda=300-350$ nm. Lifetime of fluorescence of tryptophane in proteins lies in 1-7 ns range, and depends on protein type and tertiary structure.

They also fluoresce in the amino-acids proteins as tyrosine, phenylalanine, cysteine and cystine [3].

The purpose of the investigation was studies on spectral – luminescent properties of proteins of the transcaucasian viper venom.

Proceeding from above spectral luminescent characteristics of the whole venom and its proteins divided by the method of gel – chromatography in the column with Sefadex -75 0.04 M phosphate sodium buffer were studied.

14 venom proteins with molecular mass from 20 to 149 kD were extracted from viper venom by the gel-filtration method.

Exciting spectrum and photoluminescence of samples were photographed in stationary and dynamical regimens in stationary regimens exciting – spectrum of venom covers the region of 440-670 nm. It was used xenon lamps and mercurial lines 254, 313, 365 nm to excite of samples. Typical maxima at 470, 520 and 630 nm respectively are appeared in the exciting spectrum.

In dynamical regimen the samples were exciting by impulse nitrogen laser of LGI-21 type (337,1 nm, 10 ns). PL spectra are covered the region of wavelength 360-650 nm. Maxima at 530 (fig.1). Were found out in the PL spectra.

Luminescence intensity of viper venom and its proteins were high during impulse nitrogen laser.

Venom protein luminescence is characterized by blue luminescence with the various intensity, that is proteins with the different molecular mass have luminescence maximum at unequal wavelength though the difference between them is not (within 10-40 nm).

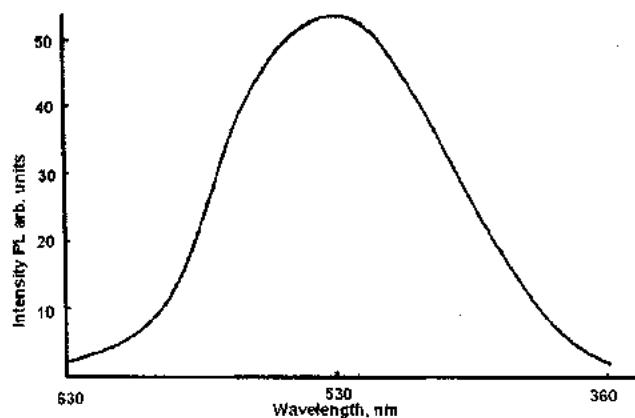


Fig.1. Photoluminescent spectrum of viper venom for $\lambda_{\max}=530$ nm.

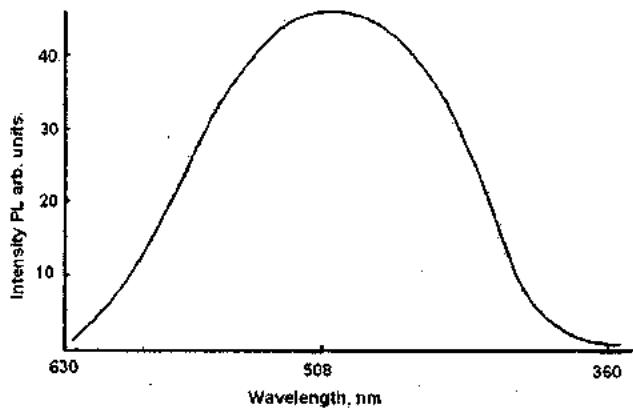


Fig.2. Photoluminescent spectrum of protein of viper venom for maximum $\lambda_{\max}=508$ nm.

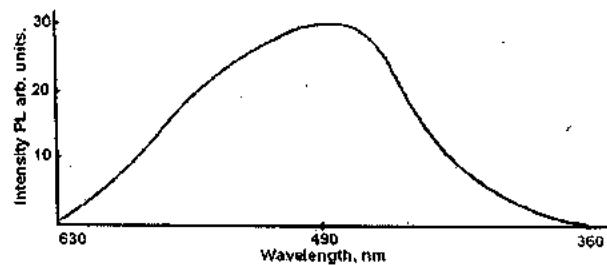


Fig.3. Photoluminescent spectrum of protein of viper venom for maximum $\lambda_{\max}=490$ nm.

Spectral luminescent characteristics of venom and its proteins were present in table 1.

Table 1. Spectral-luminescent characteristics of venom and its proteins.

Mol. Mass of venom proteins, kD	Half-width of spectrum PL eV	λ_{\max}
149	0.70	490
146.5	0.70	490
132.5	0.74	525
101	0.68	510
99	0.72	510
92.5	0.70	505
79	0.62	510
66	0.75	525
56.5	0.65	520
51.5	0.66	530
45	0.72	510
35	0.78	508
32	0.79	513
20	0.69	510
snake	0.83	530

PL spectra of venom and its proteins (fig. 2, 3, 4) have similar form, though one of them shine strongly others weakly.

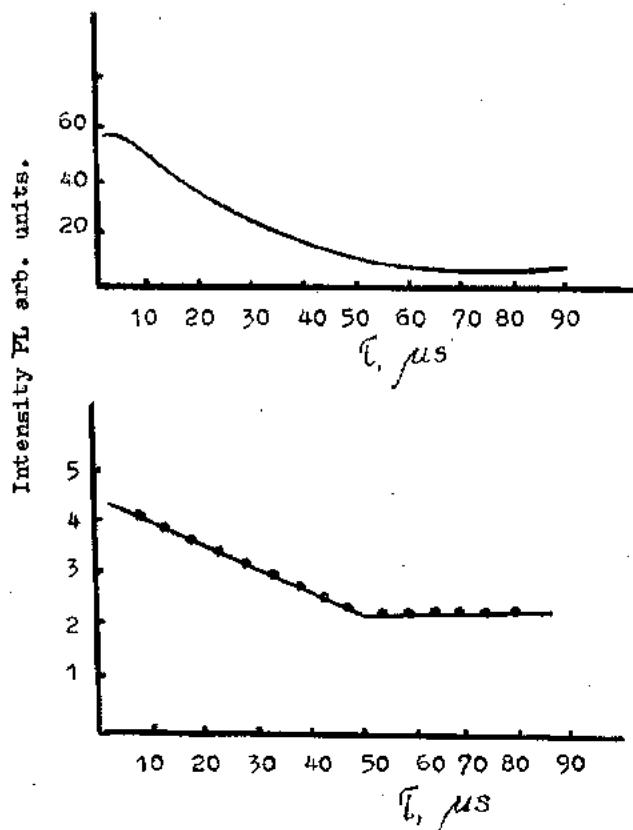


Fig. 4. Time dependence of PL spectrum of vipera venom for maximum $\lambda=530$ nm at 300 °K.

Kinetics of luminescence of venom protein was studied (table 2).

Time dependence represented in semi logarithm scale for analyzing of experimental data

$$\lg I = f(t)$$

From formula $I(t)$ defined

$$\tau_D = \frac{0.43(t_2 - t_1)}{\lg I_1 - \lg I_2}$$

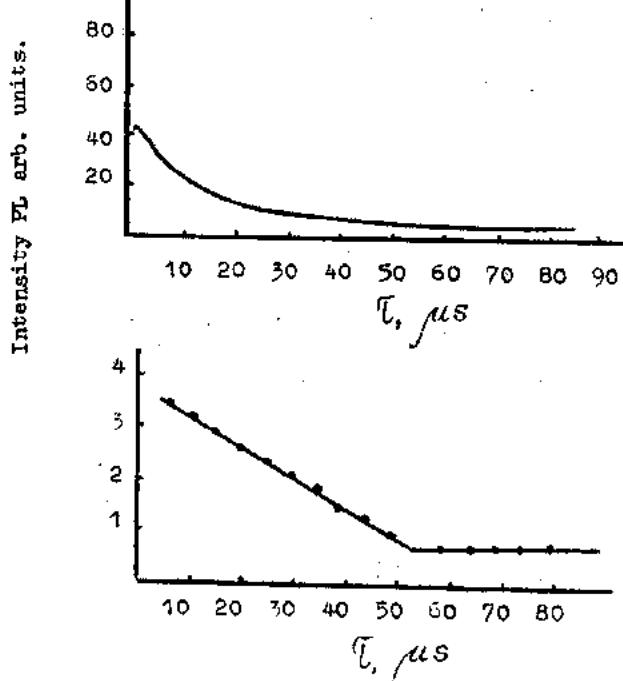


Fig. 5. Time dependence of PL spectrum of protein of vipera venom for maximum $\lambda=490$ nm at 300 °K.

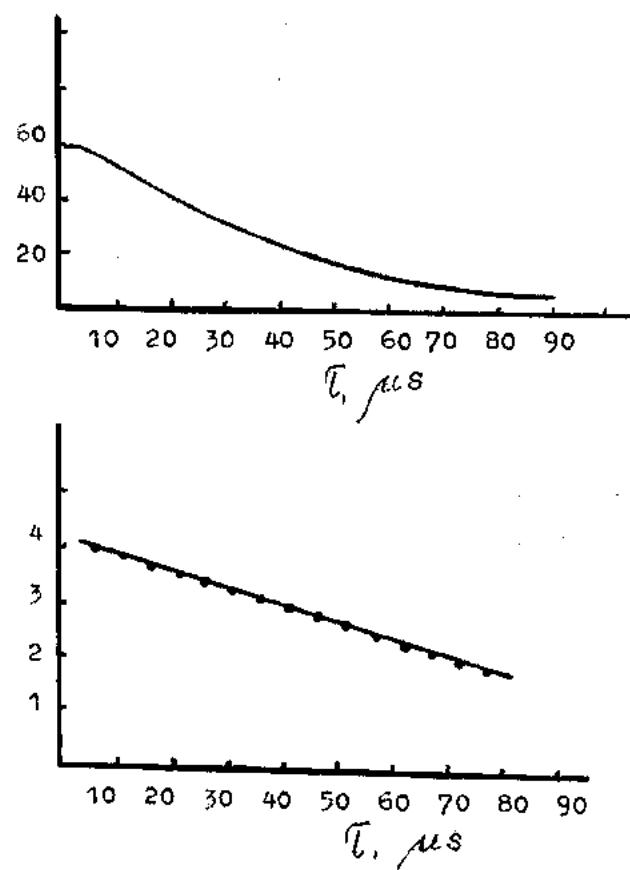


Fig. 6. Time dependence of PL spectrum of protein of vipera venom for maximum $\lambda=508$ nm at 300 °K

Table 2. Temporal depend of luminescence of venom and its proteins

Intensity, I in arbitraly units		Time t in sec	
Viper venom	Venom proteins M.m., kD	Viper venom	Venom protein M.m., kD
52	35	149	35 149
43	55	30	5 5
36	46	24	10 10
26	40	20	15 15
20	35	14	20 20
16	31	108	25 25
14	28	6	30 30
12	24	4	35 35
10	20	3	40 40
9	16	2.5	45 45
9	13	2.5	50 50
8	10	2	55 55
8	9	2	60 60
8	8	2	65 65
8	7	2	70 70
8	6	2	75 75
8	4	2	80 80
8	5		85 85
	4		90

[1] E.G. Oreshenkova. Spectral analysis, M.: Bishaya shkola, 1982, p.375.

[2] N.N. Barashkov. Luminescent and lysis in heltn service, M.: Nauka, 1985, p.95.

As figures showed 2 linear sections were revealed in the samples of venom protein patterns. As it was indicated incidences of these sections are differed. Presence of two linear sections in the dependence of $\lg I = f(t)$ is illustrated the occurrence of 2 luminescent centers in the studied samples of venom.

From time dependence of PL intensity of venom (fig.5) and its proteins (fig.6) the time of exciting state of luminescent centers was determined. It was equal to $3 \cdot 10^{-5}$ for venom and proteins.

Data on time dependence of maximum of luminescence for all proteins of venom were presented in table 2.

Methods of laser macro and micro diagnostics have high sensibility, considerable space solving allowing to analyse the trace concentrations of zootoxins.

Thus, luminescence analysis of biologic objects allowed to identify proteins of venom.

Ş.Ə. Topçiyeva

LAZER SPEKTROSKOPİYA VASITƏSİLƏ ZAQAFQAZİYA GÜRZƏSİ ZƏHƏRİNİN ZÜLLALLARININ TƏDQİQİ

Gürzə zəhəri və onun züllallarının fotoluminessensiya spektrləri tədqiq edilmişdir. Nümunələr qabaqcadan LQI-21 tipli impuls azot lazeri ilə (impulsun müddəti 10 ns, dalğa uzunluğu 337.1 nm) həyəcanlandırılmışdır. Fotoluminessensiya FL spektrləri 360 ± 630 nm intervalı əhatə edir.

Gürzə zəhəri və onun züllalları müxtəlif lüminessensiya intensivliyinə malikdir və işıqlanma maksimumu 490 ± 530 nm dalğa uzunluğunu əhatə edir. FL spektrinin yarıml eni 0.62 ± 0.83 eV hədudundadır.

III.A. Topchiyeva

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИЗУЧЕНИИ БЕЛКОВ ЯДА ЗАКАВКАЗСКОЙ ГЮРЗЫ

Исследованы спектры фотолюминесценции яда гюрзы и его белков при возбуждении их импульсным азотным лазером типа ЛГИ-21 (длительность импульса 10 нс, длина волны 337,1 нм). Спектры ФЛ охватывают область 360 ± 630 нм. Яду гюрзы и его белкам свойственна люминесценция разной интенсивности и максимумы свечения в пределах длин волн 490 ± 530 нм.

Полуширина спектра ФЛ яда гюрзы и его белков находится в пределах 0.62 ± 0.83 еВ.

FREQUENCY-COMPENSATING EFFECT AT ELECTRIC CONDUCTION OF BISMUTH OXIDE FILMS

F.V. ALIYEVA

Azerbaijan Civil Engineering University

A. Sultanova, st.5, Baku, 370073

Bismuth oxide is a perspective material used in the glass and the ceramics productions for optimization of their optical and electrical parameters [1]. Electrical transfer in Bi_2O_3 films was an issue of discussions in many publications [2-5]. However, evidence about its properties at alternating current are very scarce [6], though they sometimes allow to consider from new point both physical nature of observed electronic processes and prospects of practical use of material. Results of research of electrical transfer at films Bi_2O_3 with alternating current, varying at broad frequency and temperature limits are given below. These researches allowed to discover the frequency and compensation effect [7-8] in electric conduction of Bi_2O_3 , parameters of which at inorganic semiconductor are determined firstly.

Films Bi_2O_3 were produced by means of thermal sublimation of metallic Bi (99,999%) with following oxidation of film in the air. Electronic and graphical researches indicated, that films, first produced on glass and then burned in the air at temperature 473 K during 10 hours period are polycrystalline and correspond to phase δ of Bi_2O_3 ($a=0,552 \text{ nm}$) [9]. Chemical composition of films was determined by local X-ray analysis by means of comparison of ratios of intensities of spectral lines for films and standard sample.

Sandwich shape samples with electrodes SnO_2 and Ag are used. Thickness of films Bi_2O_3 is equal to 2-6 mkm. Electric conduction of sandwiches is obtained by electric and mechanic scheme at direct current and by bridge scheme - at alternating current. The measurements indicated that conduction of films δ Bi_2O_3 depends on frequency of alternating field. This dependence has the following form:

$$\sigma = af^s \quad (1)$$

where $s=1,0$ at room temperature, $0 \leq s \leq 1,0$ at relatively high temperatures.

If this case, the linear dependence between σ and f is discovered only at narrow of high frequency band. Dependence of σ on frequency influences on the type of temperature dependence of Bi_2O_3 at different frequencies too. These dependences are given at Fig. It's possible to detail two characteristic regions on the curves $\sigma(T, f)$. They are: low temperature region where the dependence of σ in relation to T is relatively small, and with decrease of temperature the energy of activation decreases and high temperature of region, where dependence of σ on T is significant, is obtained by concrete energy activation E_σ and pre-exponent factor σ_0 .

Measurement, taken at samples with various thickness of films Bi_2O_3 in phase δ , indicated that both factor σ_0 and energy of activation E_σ decreases with increase of frequency, at the same time its values are interrelated. The fact witnessing about it indicates, that at extrapolation towards $(10^3/T) \rightarrow 0$ of high temperature sections of curves of dependence $\lg\sigma$ on $10^3/T$, all of them intersect at single point, for which $(10^3/T_0) = 1,3 \text{ K}^{-1}$. Thus, linear dependence exists between $\lg\sigma_0$ and E_σ . It is obvious, that E_σ decreases at direct current from 0,58 eV to 0,21 eV at frequency $1,4 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ and relation

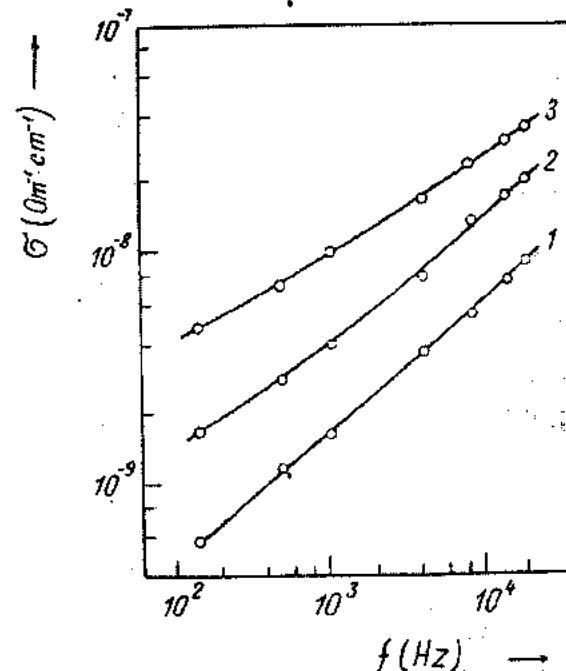


Fig. Dependence of electric conduction of film $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ on frequency at temperatures 297 K (1), 443 K (2), and 496 K (3).

is fulfilled where σ_0 - is a characteristic factor. It means the accomplishment of linear relation of type

$$\lg\sigma_0 = \alpha + \beta E_\sigma \quad (3)$$

where $\alpha = 1g\sigma_0$ and $\beta = 0,43 \cdot (kT_0)$, σ_0 and $(kT_0)^{-1}$ are coordinates of intersection points of rectilinear section of dependences $\lg\sigma$ on T^{-1} at various frequencies. Its values are given in table. Values α and β are indicated there also, which are obtained from dependence $\lg\sigma_0$ on E_σ . There is a good agreement of results, obtained by two independent ways.

Way of determination	σ_0 $(10^{-7} \text{ Om}^{-1} \text{cm}^{-1})$	T_0 K	α	β , eV
$\lg\sigma \sim 10^3/T$	1,8	769	-6,74	6,48
$\lg\sigma_0 \sim E_\sigma$	1,85	764	-6,73	6,53

Obtained data allow to conclude, that at relatively high temperatures, when energy of activation E_σ is a function from frequency, electric conduction of Bi_2O_3 is described as follows:

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(E_\sigma/kT_0) \exp(-E_\sigma/kT) \quad (4)$$

Equation (4) indicates, that for this material the electronic heterogeneity of structure is typical, and relevant energetical

level of flow decreases with the increase of frequency. Thus, for the first time the frequency-compensating effect was discovered at film $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and studied. This effect was established and investigated at high ohmic polymer semiconductors. Obviously, effect is common for all non regulated high ohmic semiconductor systems.

It turned out that $E_\sigma \sim \lg(E_0/f)$ at alternating current, and value of characteristic frequency f_0 for film Bi_2O_3 is equal to $5 \cdot 10^5$ Hz.

- [1] E.M. Levin, R.S. Roth. Res. Mat. Bur. Standards, 1964, v. 68A, p.197-206.
- [2] V. Dolocan. Phys. Stat. Sol.(a), 1988, 45, p.K155-K157.
- [3] A. Rahman, P.C. Mahanta. Indian J. Pure. Appl. Phys., 1976, v.14, p.144-146.
- [4] A.Rahman, P.C.Mahanta. Indian J. Pure. Appl. Phys., 1974, v.12, p.238-241.
- [5] Y. Suzuki, A.Ohki, T. Mizutani, T.Ieda. J.Phys.D. Appl. Phys., 1987, v.20, No 4, p.518-521.
- [6] A. Rahman, P.C. Mahanta. Thin Solid Films, 1980, 66, p.125-129.
- [7] T.A.Raju, A.S.Talwai. J.Appl., 1981, No 7, p.4877-4878.
- [8] Yu.A.Vidadi. Phys.Stat.Sol.(a), 1980, v.61, No 1, p.K59-K62.
- [9] Yu.A.Vidadi. Mag. Phys. Chemical, 1981, t.55, № 9, p.2413-2415.
- [10] A.A. Agasiyev, A.Kh. Zeinally, S.J. Alekperov and Ya.Yu.Guseinov. Mat.Res.Bull.1986,v.21,№7,p.765-771.

F.V. Əliyeva

VİSMUT OKSİD NAZİK LÖVHƏLƏRİNDE ELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİNİN TEZLİK-KOMPENSASIYA EFFEKTİ

Vismut oksid şüşə və keramik materialların istehsalında və onların optik, elektrik parametrlərinin optimallaşdırılmasında perspektiv materialdır. Tezlik-temperatur intervallı geniş dəyişen $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ lövhələrində elektron daşınmasının öyrənilməsi zamanı $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -da elektrik keçiriciliyinin tezlik-kompensasiya effekti aşkar edilmişdir. Bu effektiin parametrları qeyri-orqanik yarımkəcərıcılerde ilk dəfə təqdim edilmişdir.

Ф.В. Алиева

ЧАСТОТНО-КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК ОКИСИ ВИСМУТА

Окись висмута является перспективным материалом, применимым в производстве стекол и керамики для оптимизации их оптических и электрических параметров.

Исследования электропереноса на пленках Bi_2O_3 на переменном токе в широких частотно-температурных пределах позволили обнаружить в электропроводности $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ частотно-компенсационный эффект, параметры которого в неорганическом полупроводнике определяются впервые.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА БЕЗОТРАЖАТЕЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ МИКРОВОЛНОВЫХ ИЗМЕРЕНИЯХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЛАБОПОГЛОЩАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Ч.О. КАДЖАР, С.Р. КАСИМОВА

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

Предложен метод изучения диэлектрических свойств жидкостей, слабопоглощающих в диапазоне микроволн. Он основан на определении коэффициентов стоячей волны при толщинах слоев жидкости, при которых минимальны отражения волны, а условия их реализации близки к условиям возникновения в слое вещества полного безотражательного поглощения падающего излучения.

Исследования молекулярного строения слабополярных жидкостей, разведенных растворов дипольных молекул и ряда других слабопоглощающих микроволновое излучение объектов по их диэлектрическим свойствам, в настоящее время, носят ограниченный характер из-за отсутствия достаточно точных и надежных методов изучения последних. Рассматриваемые объекты, как правило, имеют значения тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$, лежащие в интервале 0.01 – 0.2 единиц и поэтому определение их диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' резонансными методами затруднено из-за низкой доброкачественности реализуемой резонансной системы [1]. С другой стороны, не всегда возможно использование широко практикуемых методов измерения ϵ' , ϵ'' , основанных на анализе характера изменения отраженного излучения в зависимости от регулируемой толщины слоя вещества [2,3]. В соответствии с этими методами определяют длину волны λ_d в веществе и его фактор диэлектрических потерь y по данным измерения толщины l слоя вещества и коэффициента стоячей волны η в точках экстремумов его зависимости от l . Полученные таким образом λ_d и y используются затем для нахождения искомых ϵ' и ϵ'' по известным формулам

$$\epsilon' = p + n^2(1 - y^2); \epsilon'' = 2n^2y \quad , \quad (1)$$

где $n = (\lambda / \lambda_d)$ – коэффициент преломления вещества; $p = (\lambda / \lambda_o)^2$; λ – длина волны в свободном пространстве; λ_o – критическая длина волны, определяемая размерами направляющей системы [1].

Указанные методы достаточно трудоемки, требуют учета влияния на результаты измерения паразитного отражения, а также учета систематических ошибок, существующих из-за использования приближенных расчетных уравнений. Их применение оправдано для изучения диэлектрических свойств жидкостей со средними значениями диэлектрических потерь. В случае слабого затухания излучения ухудшается точность измерения из-за возрастания систематических ошибок в определении λ_d и y , а также использования при вычислении y значений η в точках максимумов функции $\eta(l)$. Одним из возможных путей решения задачи измерения ϵ' , ϵ'' слабопоглощающих жидкостей этими методами является использование строгих аналитических уравнений связи искомых и измеряемых параметров, выбор в качестве информативных параметров значения l и η в минимальных точках зави-

симости η от l , а также поиск иных закономерностей в поведении функции $\eta(l)$ в условиях малости величины y .

Точные аналитические уравнения связи между исковыми ϵ' , ϵ'' , λ_d , y и измеряемыми значениями l и η в экстремальных точках зависимости $\eta(l)$ даны в работе [3]. При заметном затухании волны в веществе они упрощаются и приводятся к приближенным уравнениям, используемым, например, в известном методе Поли-Малова [1,2]. В работах [3,4] было обращено внимание на то, в поведении функции $\eta(l)$ слабопоглощающих веществ обнаруживаются нормальные и аномальные области в ее ходе (см. рис.). В нормальной области функ-

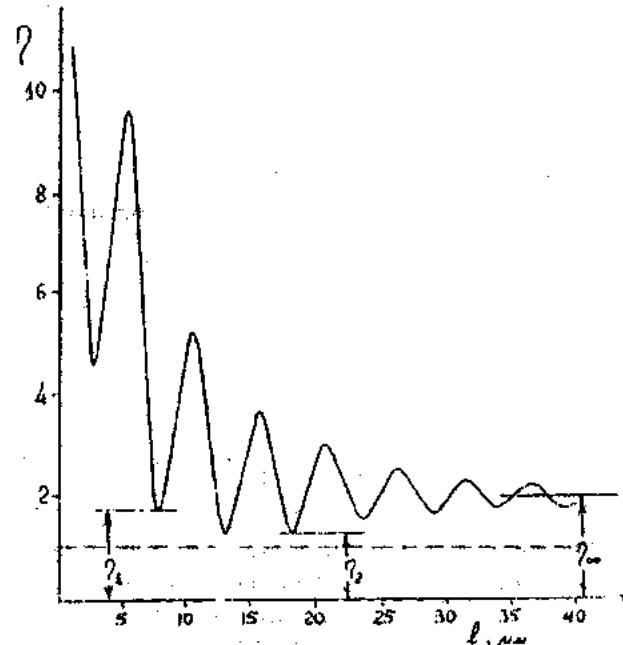


Рис. Зависимость коэффициента стоячей волны η от толщины l отражающего слоя 1.75 % раствора формамида в диксане при длине волны $\lambda = 1.5$ см и температуре 20 °C (фактор диэлектрических потерь $y = 0.06$).

ции $\eta(l)$ уменьшение максимальных величин η с ростом толщины l слоя сопровождается увеличением минимальных величин η до тех пор, пока они не достигнут своего предельного значения η_∞ . В отличие от нее в аномальной области функции $\eta(l)$, возникающей в ее начальной части при пониженных значениях y , с ростом l

происходит одновременное уменьшение как максимальных, так и минимальных значений η . Характерной особенностью функции $\eta(1)$ у таких объектов измерения является то, что граница между ее аномальной и нормальной областями зависит от фактора диэлектрических потерь y . С уменьшением величины y граница смещается в сторону больших l . В работе [4] показано, что существуют строго определенные значения λ_d и y , при которых границей оказывается один из минимумов функции $\eta(1)$. В этом, так называемом нулевом минимуме, $\eta=1$ и в системе возникает эффект полного безотражательного поглощения падающего излучения. При иных значениях λ_d и y граница раздела областей проходит между соседними минимумами функции $\eta(1)$; при этом значения этих минимумов не достигает единичных величин.

Принимая во внимание найденные в [3,4] уравнения и закономерности поведения функции $\eta(1)$, нами предложен метод определения диэлектрических свойств слабопоглощающих жидкостей. Он базируется на экспериментальном нахождении границы раздела аномальной и нормальной областей функции $\eta(1)$ и использовании в последующих расчетах данных измерения l и η минимальных точек функции, находящихся по координате l по обе стороны от этой границы. Экспериментально граница фиксируется вблизи некоторого N_0 минимума η , у

$$\Delta_1 = \frac{1}{2\pi} \operatorname{arctg}(B \operatorname{cth}2\pi x_1 y) ; \quad \Delta_2 = \frac{1}{2\pi} \operatorname{arctg}(B \operatorname{cth}2\pi x_2 y) ; \quad (4)$$

$$B = \frac{\sqrt{1 + 4A^2} - 1}{2A} ; \quad A = \frac{y}{(1 + y^2)^2 n^2 - (1 - y^2)} .$$

Из совместного решения обеих пар уравнений (2) и (3) вытекает, что

$$\lambda_d = \frac{l_2 - l_1}{1 - (\Delta_1 - \Delta_2)} ; \quad (5)$$

$$\eta_1 \eta_2 = \frac{\operatorname{th}2\pi x_2 y}{\operatorname{th}2\pi x_1 y} . \quad (6)$$

Входящие в эти уравнения l_1, l_2, η_1 и η_2 являются экспериментально измеряемыми параметрами и могут быть использованы для расчета искомых величин λ_d и y .

$$Y_0 = \frac{\ln[(1 + n)^2 + n^2 y^2] - \ln[(1 - n)^2 + n^2 y^2]}{\pi(2N_0 - 1) + 4\pi\Delta} , \quad (7)$$

$$\text{где: } 4\pi\Delta = \frac{2ny}{n^2(1 + y^2) - 1} .$$

Найдение λ_d на k -ом шаге итерации производилось по уравнению (5) с использованием в нем значений Δ_1 и Δ_2 , вычисленных по λ_d и y , определенных на предыдущем $(k-1)$ -ом шаге итерации. Для вычисления y на

которого величина η является наименьшей по сравнению со всеми остальными минимумами той же функции.

В соответствии с предлагаемым методом выбираются два близлежащих к N_0 минимума η , лежащих, соответственно, в аномальной ($N_1=N_0-1$) и в нормальной ($N_2=N_0+1$) областях функции $\eta(1)$. Согласно данным работы [3], значения l_1, l_2 и η_1, η_2 в этих точках минимумов определяются уравнениями

$$\frac{l_1}{\lambda_d} = \frac{(1 + y^2)x_1}{\sqrt{R_{11}R_{12}}} ; \quad \frac{l_2}{\lambda_d} = \frac{(1 + y^2)x_2}{\sqrt{R_{21}R_{22}}} , \quad (2)$$

$$\eta_1 = \frac{1}{\eta_\infty} \operatorname{cth}2\pi x_1 y ; \quad \eta_2 = \eta_\infty \operatorname{th}2\pi x_2 y , \quad (3)$$

где $R_{11} = \operatorname{th}2\pi x_1 y - y \operatorname{tg}2\pi x_1$; $R_{12} = \operatorname{cth}2\pi x_1 y + y \operatorname{ctg}2\pi x_1$; $R_{21} = \operatorname{th}2\pi x_2 y - y \operatorname{tg}2\pi x_2$; $R_{22} = \operatorname{cth}2\pi x_2 y + y \operatorname{ctg}2\pi x_2$; $\lambda_d = \lambda / \sqrt{1 - p}$ - длина волны в пустой направляющей системе; $x_1 = (2N_1 - 1) / 4 + \Delta_1$; $x_2 = (2N_2 - 1) / 4 + \Delta_2$.

Входящие в уравнения (2) и (3) величины Δ_1, Δ_2 определены следующими выражениями

Алгоритм решения этих уравнений относительно λ_d и y сводится к итерационной процедуре последовательного нахождения одного из искомых параметров при постоянстве другого. В качестве исходного значения λ_{d0} на первом шаге итерации принималась его приближенная величина, вычисляемой по уравнению (5) при условии $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$. В качестве исходного значения для y принималась его резонансная величина y_0 , соответствующей при известном λ_d выполнению условия безотражательного поглощения волны при найденном в эксперименте номере N_0 наименьшего минимума функции $\eta(1)$. Согласно [4], ее величина находилась итерационным способом решения следующего уравнения

k -ом шаге итерации применялось уравнение, получаемое трансформацией исходного уравнения (6) относительно y .

$$y = \frac{1}{4\pi x_2} \ln \frac{1 + \eta_1 \eta_2 \operatorname{th}2\pi x_1 y}{1 - \eta_1 \eta_2 \operatorname{th}2\pi x_1 y} . \quad (8)$$

Так как $\eta_1\eta_2 > 1$, то при данной форме представления уравнения (6) обеспечивается достаточно быстрая сходимость вычислений y . Итерационная процедура нахождения λ_d и y завершается при выполнении условий

$$|\lambda_{dk} - \lambda_{dk-1}| \leq \delta_o ; \quad |y_k - y_{k-1}| \leq \delta_o , \quad (9)$$

где δ_o – заданная точность расчета λ_d и y ; $\lambda_{dk}, \lambda_{dk-1}$, y_k, y_{k-1} – значения на k -ом и $(k-1)$ -ом шагах итерации.

Обобщенный алгоритм решения задачи нахождения диэлектрических коэффициентов слабопоглощающих жидкостей по рассматриваемому методу реализуется в следующей последовательности:

1. Ввод в ЭВМ экспериментальных значений $N_o, l_1, l_2, \eta_1, \eta_2$, длины волны λ и критической длины волны λ_o , а также величины допустимой точности расчета δ_o искомых параметров λ_d и y .
2. Нахождение начальной величины λ_{d0} по уравнению (5) при условии $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$.

- [1] Я.Ю.Ахадов. Диэлектрические свойства чистых жидкостей, М. Стандарты, 1972, с. 412.
[2] J.Ph. Poley. Appl. Sci. Res, 1955, v. B4, № 5, p.337.
[3] Р.М. Касимов. Метрология, 1987, № 7, с.45.

3. Нахождение начальной величины y_o итерационным решением уравнения (7) при известном λ_{d0} и N_o .
4. Нахождение искомого значения y итерационным решением по уравнению (8).
5. Нахождение Δ_1 и Δ_2 по уравнениям (4).
6. Нахождение искомого значения λ_d по уравнению (5).
7. Нахождение искомого значения y итерационным решением по уравнению (8).
8. Возврат к пункту 5 при невыполнении условий (9).
9. Нахождение значений ϵ' и ϵ'' по уравнениям (1).
10. Вывод на печать искомых значений λ_d, y, ϵ' и ϵ'' .

Разработанный на основе данного алгоритма программный модуль реализован на языке Excel и применен для вычислений диэлектрических коэффициентов разведенных растворов дипольных молекул воды, амидов и других полярных жидкостей.

- [4] Э.Р.Касимов, С.Т.Азизов, Р.М.Касимов, Ч.О.Каджар. Известия АН Азербайджана, сер. физ.-техн. и мат. наук, 1995, № 5-6, с.22.

C.O. Qacar, S.R. Qasimova

ZƏİF UDUCU MAYELƏRİN DİELEKTRİK XASSƏLƏRİNİN MİKRODALĞADA ÖLÇÜLMƏSİNDƏ ELEKTROMAQNİT ŞÜALARININ TAM UDMA EFFEKTİNDƏN İSTİFADƏ EDİLMƏSİ

Mikrodalğa diapazonunda zəif uduçu mayelerin dielektrik xassələrini ölçmə metodu təklif olunub. Həmin metod düşən şüaların tam udma şəraiti yaxınlığında, dalğanın əksetmə minimumu alınan yerdə, durğun dalğa əmsali qiymətinin təcrübə tə'yininə əsaslanmışdır.

Ch.O. Kadjar, S.R. Kasimova

THE APPLICATION OF EFFECT OF NONREFLECTIVE ABSORPTION OF ELECTROMAGNETIC RADIATION AT THE MICROWAVE MEASUREMENTS OF DIELECTRIC CONSTANTS OF LIQUIDS WITH LOW ABSORPTION

The method of measurement of the dielectric constants of liquids with low absorption in microwave range is proposed. The method is based on determination of standing wave coefficient at thickness of liquid layers, at which wave reflection is minimal and the conditions of its realization are close to conditions of appearance of nonreflective absorption of wave in liquids.

THE ELECTRICAL MEMORY SWITCHING EFFECT IN MnIn_2S_4 SINGLE CRYSTALS

O.B. TAGIEV, N.N. MUSAYEVA, R.B. JABBAROV
*Institute of Physics of Academy of Sciences of Azerbaijan
 370143, Baku, G.Javid pr., 33*

For the first time the switching effect is detected in MnIn_2S_4 single crystals. The MnIn_2S_4 single crystals are obtained by a gas transport method, have a cubic structure with space group Fd3m and lattice parameter $a=10.71\text{\AA}$. It is established, that in the temperature interval 77-190 K the electronic mechanism of switching takes place mainly, i.e. at result of the decrease of the scattering power the thermal breakdown at low temperatures transforms in the electronic one. In the temperature interval 190-300 K the thermal switching mechanism takes place.

The parameters of switching properties depending on temperature and thickness of sample are changed in intervals: threshold voltage 15-400 V, on-state current $2.5 \cdot 10^{-6}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ A, off-state current $1 \cdot 10^{-3}$ A, residual voltage 0.2-1.5 V.

The switching effect arising in strong electric fields, is one of the interesting phenomena from practical and scientific points of view. In switching process the active material concluded between two metallic electrodes at certain applied voltage value transforms from a high-resistance state into low-resistance one and its volt-ampere characteristic (VAC) have the S (N) -figurative form. Single crystals are obtained by the chemical transport reaction method.

The optimum temperature mode for obtaining single crystals from a gas phase is a temperature interval 850-750°C. Amount of iodine and duration of experiments are constants and equal to 5 mg/cm³ and 5 days accordingly.

The electrical memory switching effect is detected by us at the research of electrical properties in the region of strong electric fields in the crystals MnIn_2S_4 . The parameters, which characterize switching effect, are investigated in dependence on temperature, thickness of active region, wavelength and light intensity.

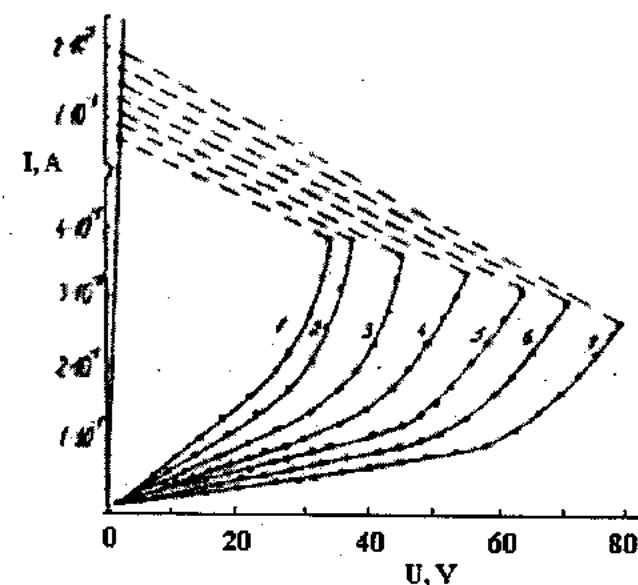


Fig.1. VAC of structures In- MnIn_2S_4 -In at various temperatures (K): 1-360, 2-346, 3-320, 4-287, 5-239, 6-125, 7-77.

Typical VAC of structures MnIn_2S_4 at various temperatures 77-360 K are represented on fig.1. On VAC the following sections are selected: linear, quadratic, region of growth

of a current, region of a negative differential resistance (NDR) of a S-type.

After switching of the sample the resistance of a structure decreases almost on 3 order and it is observed long memory, i.e. in low-resistance state the sample can be a significant time. Returning of crystal in a high-resistance state (the erasing of electrical memory) can be realized by applying of short-term electric pulse with any polarity or by means of thermal effect on it.

The measurement shows, that with a decrease of temperature the threshold voltage increases and the threshold current of switching and multiple switching field decrease, but parameters of a structure In- MnIn_2S_4 -In change very small.

On the basis of experimental data represented on fig.1 the dependence of threshold voltage (U_{thr}) on inverse temperature in coordinates $\lg U$ from $10^3/T$ (fig.2) is constructed. On this dependence three characteristic sections are observed.

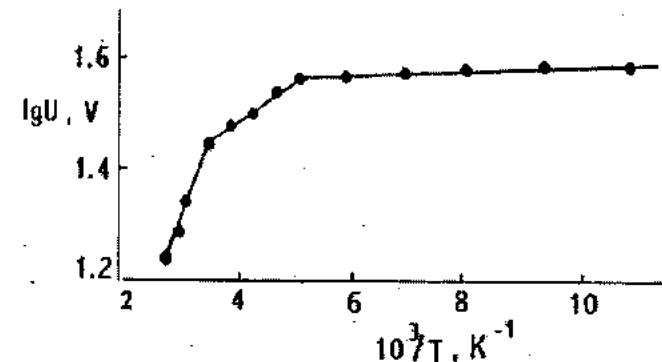


Fig.2. Dependence of threshold voltage on return value of temperature.

At relatively high temperatures, the threshold voltage stronger depends on temperature, and the following decrease of temperature insignificantly increases the switching threshold voltage. The weak dependence of threshold voltage on temperature shows that in the temperature interval 77-190 K the switching electronic mechanism takes place mainly, i.e. at result of the decrease of the scattering power the thermal breakdown at low temperatures transforms into the electronic one [1,2]. In the temperature interval 190-360 K the switching thermal mechanism takes place mainly. On inclination of dependence $\lg U = f(10^3/T)$ (fig.2) in the temperature interval 190-360 K the activation energy of traps responsible for switching are obtained, that are 0,11 and 0,063 eV. In many

semiconductors, in which the switching effect is observed the formation of low-resistance state is connected with the appearance in the channel of the thermodynamically stable phase of the same composition that high-resistance initial substance has [3]. Sometimes the low-resistance state is characterized by a new phase distinguishing from an initial material, which can have half-metallic [4] or metallic conduction [5].

It is necessary to note, that in our experiments in dependence on a load resistance the value of a resistance of the active region the switching element in low-resistance state is changed from 10 up to 10^4 Ohm. A research of switching properties of samples of a various thickness has shown, that at samples of a thickness from 100-500 microns a resistance of active region in low-resistance state are equal to 10-50 Ohm. For explanation of a nature of memory in structures $In-MnIn_2S_4-In$ also it is investigated temperature dependence of the resistance of these structures in low-resistance state. This dependence had the metallic character. For explanation of a nature of formation of metallic conduction, formed by the selection of a metallic component from the material, or diffusion from a metallic electrode, the different structures: $In-MnIn_2S_4-In$; $Al-MnIn_2S_4-Al$; $Ag-MnIn_2S_4-Ag$ etc are investigated.

The temperature resistance coefficient (α) determined by the formula $R=R_0(1+\alpha t)$ is equal to $5.5 \cdot 10^{-3}$ deg. $^{-1}$. The obtained values of α correspond to temperature resistance coefficient of indium ($\alpha=5.5 \cdot 10^{-3}$ deg. $^{-1}$). Therefore, it is possible to conclude, that the low-resistance state is stipulated by formation of the conducting channel of the selecting metallic phase from the used material (India).

It has allowed to make the supposition that the mechanism of memory and nature of low-resistance state in crystal $MnIn_2S_4$ of a thickness 100 micron and more are stipulated by selection of clusters In in a cord between electrodes, as well as in case of stratified compounds GaSe, at switching of which the metallic component Ga is selected [6].

This conducting channel is destroyed by impulse of a current of any polarity and the sample transforms into high-resistance state. A research of switching properties of samples of a thickness from 20 up to 100 microns has shown, that the resistance of active region in low-resistance state are equal to 10^3-10^4 Ohm, and the dependence of its resistance on temperature in low-resistance state has a semiconducting character. It is necessary to note, that in some cases in the certain temperatures interval (77-300 K) the dependence of a resistance on temperature in low-resistance state has a semiconducting character. It gives the basis to assume, that low temperature is insufficient for formation of the metallic channel of In. At the high temperatures, temperature of an environment and selection of heat at switching create conditions for formation of the metallic channel from India, which ensures preservation of memory. The temporary characteristics of switches are determined. Hold time, which passes from a beginning of submission of voltage up to sharp increase of a current on a load has significance of the order $10^{-9}-10^{-7}$ s. The time of inclusion - own time necessary for transition for active region from a high-resistance state in low-resistance one changes in the interval $10^{-9}-10^{-7}$ s and time of restoring-returning of active region in an initial high-resistance state $10^{-6}-10^{-5}$ s.

- [1] B.T.Kolomiets, E.A.Lebedev, K.D.Tsendrin. FTP, 1971, v. 5, № 8, pp.1568-1575.
- [2] B.T. Kolomiets, E.A. Lebedev, I.A. Tokcani. Physics and Techniques of Semiconductors, 1969, v.3, №2, pp.312-314.
- [3] J.M.Marshall, A.E.Owen. Phil.Mag.,1971,t.24,pp.1281-1305.

- [4] T.D. David, W.M. Robest. J. Appl. Phys., 1972, v. 43, 11, pp. 4609-4612.
- [5] T.Takamory, R.Roy, M.CCarthy, J.Gregory. J.Appl. Phys., 1971, t. 42, 6, pp.2577-2578.

O.B. Tağıyev, N.N. Musayeva, R.B. Cabbarov

$MnIn_2S_4$ MONOKRİSTALINDA ELEKTRİK YADDAŞLI AŞIRMA EFFEKTİ

İlk dəfə olaraq $MnIn_2S_4$ monokristalında aşırma effekti müşahidə olunmuşdur. $MnIn_2S_4$ monokristalları kimyəvi qazköçürmə üsulu ilə alınmış $a=10.71$ Å qəfəs parametrinə və $Fd3m$ faza quruluşuna məlikdir.

Müyyən olunmuşdur ki, 77-190 K temperatur intervalında aşırmanın elektron mexanizmi özünü göstərir, başqa sözlə paylanması gücünün azalması neticəsində aşağı temperaturlarda istilik deşilməsi elektron deşilməsinə keçir. 190-300 K temperatur intervalında aşırmanın istilik mexanizmini özünü göstərir.

Aşırma xassələrinin parametrləri: temperaturdan və nümunənin qalınlığından asılı olaraq aşağıdakı tərtibdə deyişir: hündüd gərginliyi $15-400$ V, qoşulma gərginliyi $2.5 \cdot 10^{-6}-8 \cdot 10^{-5}$ A, ayrılma gərginliyi $1-10^{-3}$ A, qalıq gərginliyi $0.2-1.5$ V.

О.Б. Тагиев, Н.Н. Мусаева, Р.Б. Джаббаров

ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ С ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПАМЯТЬЮ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $MnIn_2S_4$

Впервые в монокристаллах $MnIn_2S_4$ обнаружен эффект переключения. Монокристаллы $MnIn_2S_4$ получены методом газотранспортной реакции, обладают кубической структурой с пространственной группой $Fd3m$ и параметром решетки $a=10.71$ Å.

Установлено, что в интервале температур 77-190 К имеет место преимущественно электронный механизм переключения, т.е. в результате уменьшения рассеиваемой мощности тепловой пробой при низких температурах переходит в электронный. В интервале температур 190-300 К имеет место тепловой механизм переключения.

Параметры переключающих свойств в зависимости от температуры и толщины образца изменялись в пределах: пороговое напряжение 15-400 В, ток включения $2.5 \cdot 10^{-6}-8 \cdot 10^{-5}$ А, ток выключения $1-10^{-3}$ А, остаточное напряжение 0.2-1.5 В.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ n CdS - p CdTe ГЕТЕРОСТРУКТУР

Л.А. АЛИЕВА, Т.Д. ДЖАФАРОВ, А.И. БАЙРАМОВ, В.Д. НОВРУЗОВ

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

Приводятся результаты получения и исследования фотоэлектрических свойств тонкопленочных солнечных элементов на основе n CdS - p CdTe гетероструктур. Показано, что полученные элементы обладают достаточно высокой эффективностью ~ 9,6%.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения A^2B^6 – CdS, CdTe вызывают особый интерес для использования их в качестве компонентов дешевых и эффективных тонкопленочных солнечных преобразователей [1,2]. Простота технологии изготовления, дешевизна, высокая фоточувствительность в области максимума спектра солнечного излучения и др. делают их привлекательными компонентами солнечного элемента. Теллурид кадмия (один из немногих соединений A^2B^6 , который обладает как n - , так и p - типа проводимостью) имеет благополучную для эффективного преобразования солнечного излучения ширину запрещенной зоны (1,44 эВ) и коэффициент оптического поглощения, достигающий до $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$. Предельное теоретическое значение к.п.д. на основе гомоперехода теллурида кадмия, рассчитанное в условиях АМО составляет 28% [3]

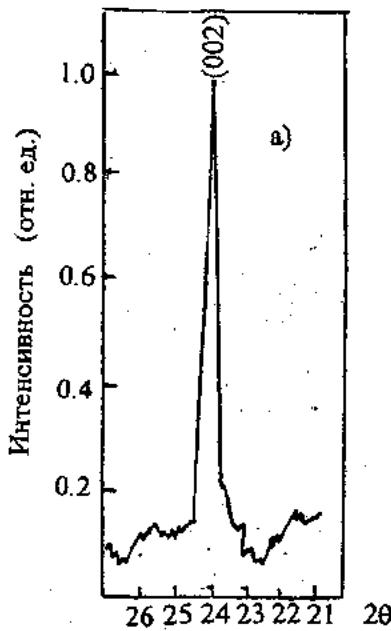


Рис. 1а. Рентгеновские дифрактограммы пленки p CdTe на Mo подложке.

Что же касается солнечных элементов на основе n CdS- p CdTe гетероперехода, то теоретическое значение его к.п.д. составляет 17-19% [3,4].

Целью настоящей работы является создание тонкопленочных солнечных элементов на основе n CdS- p CdTe гетероструктур методом осаждения из паровой фазы в квазизамкнутом объеме и исследование их электрических и фотоэлектрических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленка p CdTe толщиной 40-50 мкм была получена на Mo – подложке при температуре 730°-930°C из паровой фазы. Пленки n CdS получались методом вакуумного испарения в квазизамкнутом объеме на стеклянных подложках при температурах 180°C-240°C. СЭ n CdS- p CdTe созданы осаждением пленок n CdS на пленку p CdTe при температуре подложки 220°C.

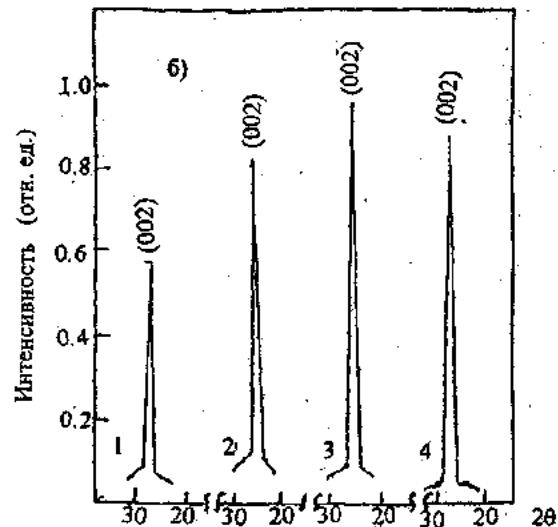


Рис. 1б. Рентгеновские дифрактограммы пленок n CdS полученных при разных температурах осаждения 1-180°C, 2-200°C, 3-220°C, 4-240°C.

Рентгеновские дифрактограммы пленок снимались на установке ДРОН-3М. В качестве источника излучения использовались CuK_α и CoK_α . Спектры пропускания пленок снимались на двухлучевом спектрофотометре СФ-10.

Измерения фотопроводимости и спектральных распределений плотности фототока короткого замыкания J_{sc} СЭ проводились стандартным методом с использованием монохроматора SPM-2 при комнатной температуре. Световые вольтамперные характеристики снимались при освещении имитатором солнца мощностью 100 мВт/см².

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенодифрактограммы пленок p CdTe показал (рис.1а), что основная линия с $2\theta=23^{\circ}56'$ соответствует отражению от плоскости (002) гексагонального

CdTe. Также выявлены линии при $2\theta=46^{\circ}34'$, $30^{\circ}32'$; соответствующие отражениям от плоскостей (112), (110); CdTe и слабые линии Te. Параметры решетки гексагонального p CdTe имеют следующие значения: $a=4,57 \text{ \AA}$ и $c=7,47 \text{ \AA}$.

На рисунке 1б представлены рентгеновские дифрактограммы пленок n CdS, полученных при разных температурах осаждения. Как видно, изменение температуры не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям углов отражения от плоскости (002), но существенно влияет на интенсивность этого отражения, что связано с изменением степени ориентации зерен вдоль оси (002). При таких температурах подложки получается CdS со структурой вюрцита с параметрами $a=4,1368 \text{ \AA}$, $c=6,7163 \text{ \AA}$. Из сравнения рентгенодифрактограмм пленок CdTe и CdS видно, что рост обеих пленок происходит преимущественно в направлении [002], а значения параметров решеток достаточно близки, что является хорошим признаком для создания гетероперехода n CdS – p CdTe.

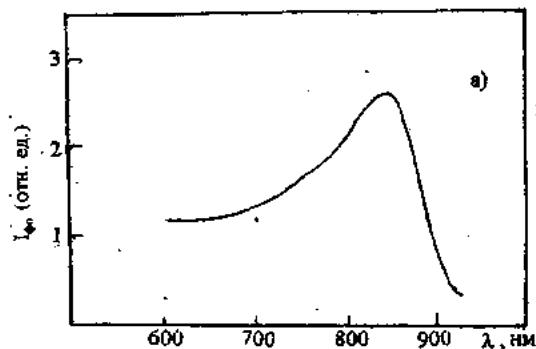


Рис. 2а. Спектры фотопроводимости при $T=300 \text{ K}$ пленки p CdTe

На рис. 2а представлен спектр фотопроводимости p CdTe пленки при комнатной температуре в области длин волн 600-920 нм. Спектры фотопроводимости в области длин волн 450-600 нм пленок n CdS, полученных при различных температурах осаждения, показаны на рис. 2б. Из сопоставления спектров фотопроводимости пленки p CdTe

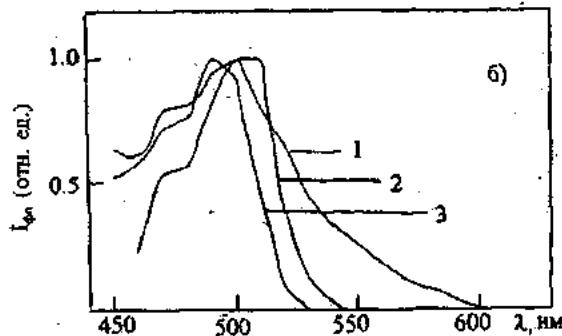


Рис. 2б. Спектры фотопроводимости при $T=300 \text{ K}$ пленок n CdS полученных при различных температурах осаждения 1) $T_n=200^\circ\text{C}$, 2) $T_n=220^\circ\text{C}$, 3) $T_n=240^\circ\text{C}$.

и пленок n CdS видно, что использование этих пленок в качестве компонентов солнечного элемента расширяет область фоточувствительности гетероперехода от 450 нм

до 920 нм. Для создания СЭ оптические свойства верхнего n CdS слоя имеют важное значение. n CdS слой, играя роль оптического окна, уменьшает потери, связанные с поверхностной рекомбинацией, тем самым должен вызвать увеличение эффективности СЭ [5]. На рис. 3 представлена спектральная зависимость коэффициента пропускания пленок CdS, полученных при различных температурах осаждения. Из рисунка видно, что с увеличением температуры осаждения пленок CdS от 180°C до 220°C увеличивается коэффициент пропускания, и при температуре подложки равной 220°C прозрачность пленок максимальна. Это и диктовало выбор температуры осаждения $\sim 220^\circ\text{C}$ при напылении n CdS на p CdTe при создании СЭ.

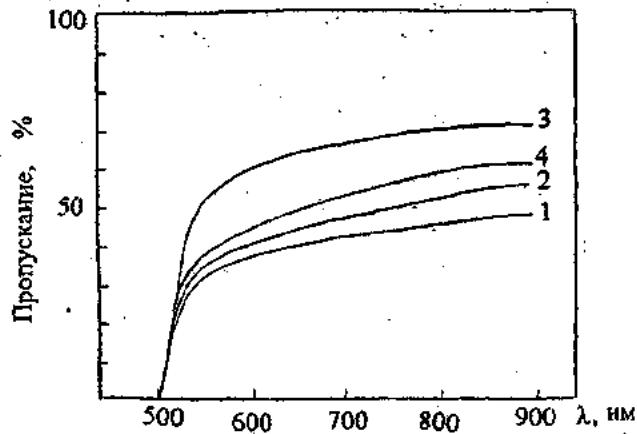


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента пропускания пленок n CdS, полученных при различных температурах осаждения. 1) $T_n=180^\circ\text{C}$, 2) $T_n=200^\circ\text{C}$, 3) $T_n=220^\circ\text{C}$, 4) $T_n=240^\circ\text{C}$

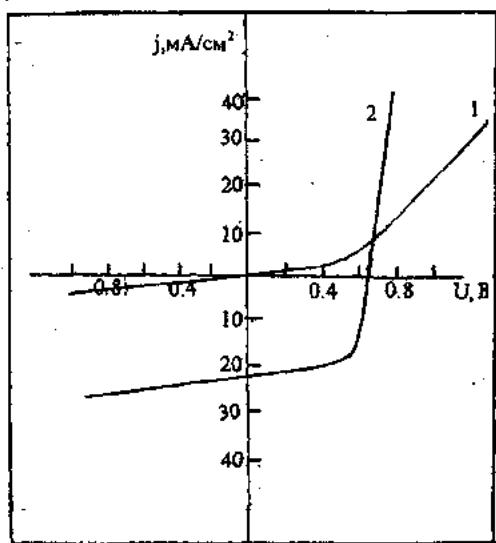


Рис. 4. Темновая (1) и световая (2) ВАХ n CdS – p CdTe гетероструктур при $W = 100 \text{ mBt/cm}^2$.

СЭ n CdS – p CdTe был создан осаждением пленки n CdS толщиной 2-5 мкм на пленку p CdTe толщиной 40-50 мкм, нагретую до 220°C . Скорость осаждения пленки

n CdS была равна 0,5 мкм/мин. Удельное сопротивление пленок *n* CdS и *p* CdTe имели значения $\rho_{CdS} \sim 10^2$ Ом. см; $\rho_{CdTe} \sim 10^3$ Ом. см соответственно. Омическим контактом к

BAX СЭ *n* CdS – *p* CdTe при освещении имитатором солнца мощностью 100 мВт/см². Как видно, из рис.4 солнечный элемент имеет следующие параметры $U_{x,x}=0,65$ В, $j_{x,z}=22$ мА/см², $ff=0,67$; $\eta=9,6\%$. Согласно [4] предельное значение к.п.д. и $U_{x,x}$ составляет 19% и 1,05 В соответственно. Наблюдаемое различие между $U_{x,x,выч.}$ и $U_{x,x,эксп.}$ и $\eta_{выч.}$ и $\eta_{эксп.}$ по-видимому, обусловлено значительной величиной последовательного сопротивления, в которое определенный вклад вносит также сопротивление промежуточного слоя Mo–CdTe. Спектральная зависимость $j_{x,z}$ *n* CdS – *p* CdTe представлена на рис. 5. Видно, что фоточувствительность структур простирается от 450 нм до 1100 нм и имеет максимум при 860 нм, обусловленный поглощением в *p* CdTe.

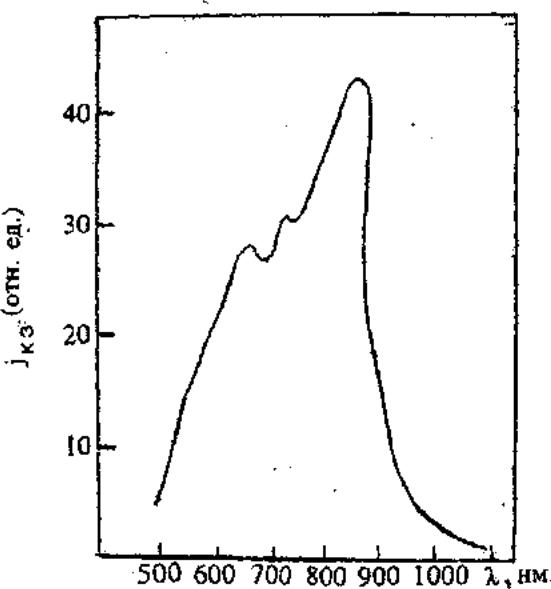


Рис.5. Спектральная зависимость плотности тока короткого замыкания $j_{x,z}$ *n* CdS – *p* CdTe гетероструктур.

пленке *p* CdTe являлся сам материал подложки, т.е. молибден (Mo), а к пленке *n* CdS-In, напыленный в вакууме в виде гребенки. Общая площадь СЭ составляла 1 см², площадь верхних In kontaktov составляла 15-20% общей площади СЭ. На рис. 4 показаны темновая и световая

ВЫВОДЫ:

Получены тонкопленочные *n* CdS – *p* CdTe солнечные преобразователи путем вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме слоя *n* CdS на пленки *p* CdTe, осажденных на молибденовые подложки из паровой фазы.

Полученные преобразователи обладают к.п.д. ~ 9,6% с фотоэлектрическими параметрами $j_{x,z}=22$ мА/см², $U_{x,x}=0,65$ В, $ff=0,67$ при освещении имитатором солнца мощностью $W=100$ мВт/см².

Область фоточувствительности преобразователей простирается от 450 нм до 1100 нм

-
- [1] А.И. Байрамов, Т.Д. Джадаров, В.Д. Новрузов, Г.И. Абуталыбов, Л.А. Алиева. Препринт №339, ИФАН, Баку, 1989, с.52.
 - [2] Л.А. Алиева, А.И. Байрамов, А.Г. Абдуллаев. Препринт №332, ИФАН, Баку, 1989, с.30.
 - [3] J.Y. Wysocki, P. Rappaport. J. Apple. Phys., 1960, № 31, p.571.
 - [4] И.Ш.А. Мирсагатов, Н. Юнусов, Д.Т. Расулов. Гелиотехника, 1978, №2, с. 6-13.
 - [5] А. Милнес, Д. Фойхт. Изд. «Мир», Москва, 1975, с.432; A.G. Milnes and D.L. Feucht Academic Press: New York and London, 1972, p.432.

L.Ә. Әliyeva, T.C. Cəfərov, A. H. Bayramov, V.C. Novruzov

n-CdS – *p* CdTe HETEROKEÇİDİ ƏSASINDA NAZİK TƏBƏQƏLİ QÜÑƏŞ ELEMENTLƏRİ

n CdS – *p* CdTe heterokeçidi əsasında nazik təbəqəli qüñəş elementlərinin alınması və fotoelektrik xassələrinin tədqiqi nəticələri göstərilmişdir.

Qeyd olunur ki, aňımlış elementlər kifayət qədər yüksək effektivliyi ~ 9,6%-ə malikdirlər.

L.A. Alieva, T.D. Dzhafarov, A. I. Bayramov, V.D. Novruzov

THIN FILM SOLAR CELLS ON THE BASIS OF *n*-CdS – *p* CdTe HETEROSTRUCTURES

The results of preparation and investigation of photoelectrical properties investigations of thin film solar cells on the basis of *n* CdS – *p* CdTe heterostructures are given. It is shown that the obtained cells have sufficiently high effectiveness ~ 9,6%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИЗОЭНТРОПЫ ЖИДКОСТЕЙ НА БАЗЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Дж. Я. НАЗИЕВ

*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
370010, Баку, пр. Азадлыг, 20*

В.Г. ГАСАНОВ

*Азербайджанский Технический Университет
370073, Баку, пр. Г. Джавида, 25*

Предложен новый метод подхода к определению показателей изоэнтропы. Вычислены канонические показатели изоэнтропы для н.гептана и н. Октана в жидкой фазе в интервале температур от 303,15 до 483,15 К и давлений от 0,1 до 50 Мпа. Преимущество дано третьему показателю.

Знание показателей изоэнтропы (адиабаты) необходимо для многих практических задач: например, при вычислении скорости звука в среде, а также для определения термодинамических величин внутренней энергии, энталпии, энтропии т.д. [1,2].

Нижепредложенный вариант определения надежного и точного показателя изоэнтропы с успехом может применяться в термодинамических расчетах процессов, протекающих в компрессорах, насосах, эжекторах, турбодетандерах, нефтепроводах, газопроводах, дросселях и других устройствах. Кроме того, изложенная ниже методика определения показателей может иметь определенный интерес в учебном процессе при чтении лекций по курсу "молекулярная физика и термодинамика".

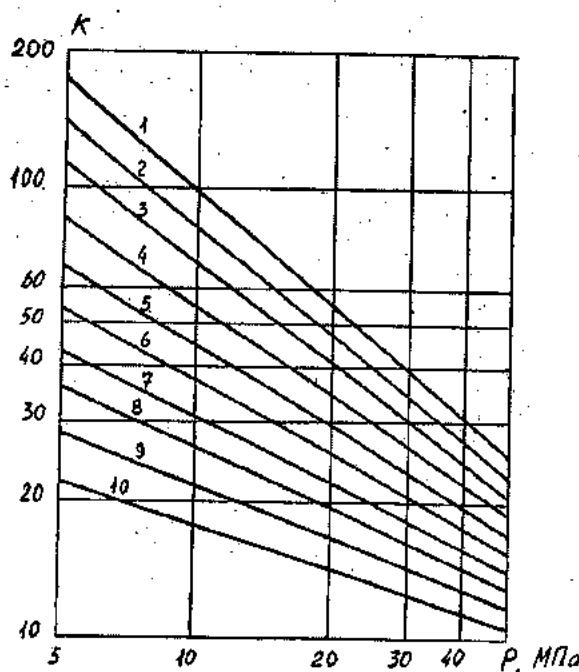


Рис. 1. Зависимость показателя k от давления для н.гептана 1 – 303,15; 2 – 323,15; 3 – 343,15; 4 – 363,15; 5 – 383,15; 6 – 403,15; 7 – 423,15; 8 – 443,15; 9 – 463,15; 10 – 483,15 К

На практике обычно применяют для этой цели первый показатель адиабаты традиционный k [2], тогда как вычисления показывают, что он дает большие погрешности

из-за сильного изменения величины k с изменением давления и температуры. Поэтому перед исследователями ставится задача использования других показателей, которые претерпевают несущественные изменения с изменением параметров состояния жидкости или реального газа [3,4].

Исходными уравнениями для определения показателей изоэнтропы являются следующие уравнения Пуассона

$$PV^k = \text{const}, \quad (1)$$

$$TV^{\delta-1} = \text{const} \quad (2)$$

$$TP \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} = \text{const} \quad (3)$$

где P, V, T – давление, удельный объем и температура; k, δ, ε – первый, второй и третий показатели адиабаты, соответственно.

Здесь δ и ε рассматриваются как некоторые альтернативы традиционному показателю k . В работах [3,4] на основе вычисления для технически важных веществ показано, что, несомненно, имеет место преимущество показателей ε и δ (особенно ε) перед k – заметно меньше изменяются ε и δ в зависимости от P и T по сравнению с k .

В работе [5] на примере жидкого н.гептана доказано, что величина $k/(c_p/c_v)$ как функция от давления и температуры (до 50 Мпа и 548 К) изменяется в довольно широком диапазоне (до 5,84 до 2074,98). Таким образом, нахождение нового показателя изоэнтропы, удобного для применения и надежного для вычисления термодинамических величин является актуальной задачей.

В настоящей работе на базе полученных нами ранее РВТ данных для н.гептана и н.октана в жидкой фазе с помощью уравнения состояния вычислены, так называемые, канонические показатели k, ε, δ в интервалах давления от 0,1 до 50 Мпа и температуры от 303,15 до 483,15 К.

Для случая адиабаты продифференцируя уравнения (1) – (3), получим,

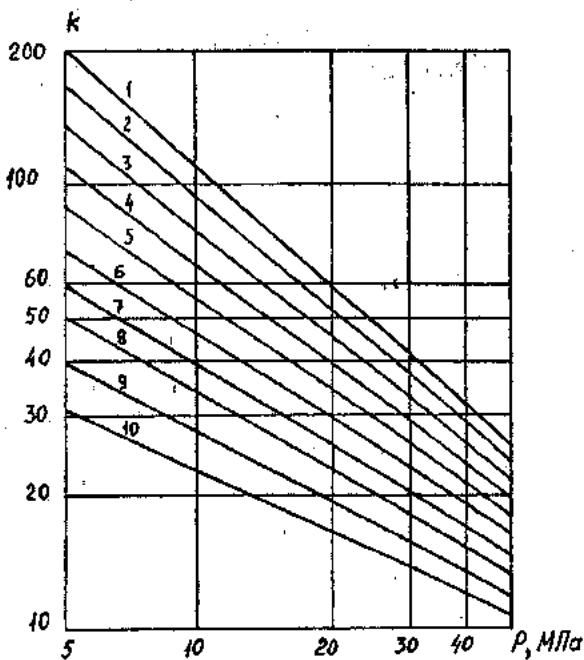


Рис.2. Зависимость показателя k от давления для н-гептана 1 – 303, 15; 2 – 323, 15; 3 – 343, 15; 4 – 363, 15; 5 – 383, 15; 6 – 403, 15; 7 – 423, 15; 8 – 443, 15; 9 – 463, 15; 10 – 483, 15 К

$$k = -\frac{V}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_s \quad (4)$$

$$\delta - 1 = -\frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s \quad (5)$$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} = -\frac{P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s \quad (6)$$

где s – энтропия вещества.

Совместно решив систему уравнений (1)-(3), имеем

$$k = (\delta - 1) \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \quad (7)$$

Последнее соотношение позволит в итоге проверить результаты вычислений.

Затем для преобразования уравнений (4)-(6) использовали известные термодинамические дифференциальные уравнения [1]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1, \quad (8)$$

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = -\frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P, \quad (10)$$

$$c_p = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (11)$$

$$c_v = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \quad (12)$$

где c_p – изобарная теплоемкость, c_v – изохорная теплоемкость вещества.

Учитывая (8)-(12), из (4)-(6) соответственно получим

$$k = -\frac{c_p}{c_v} \frac{V}{P} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T^{-1}, \quad (13)$$

$$\delta - 1 = \frac{V}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (14)$$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} = \frac{P}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (15)$$

Для вычисления канонических показателей из соотношений (13)-(15) использовали уравнение состояния, предложенное нами в [6], которое хорошо передает экспериментальные данные по плотности углеводородов в жидкой фазе

$$\rho^* = A(T) + B(T)P^{0.5} + C(T)P \quad (16)$$

где ρ – плотность жидкости, $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ – постоянные для данного вещества как функция от абсолютной температуры. Постоянные A, B, C , определены из опытных данных, приведенных в [7,8]. Величина изобарной теплоемкости c_p для н-гептана и н-октана заимствована из работы [9], а изохорная теплоемкость вычислена согласно выражению (9).

Результаты вычислений приведены в табл.1-6. На рис. 1 и 2 показана (в логарифмических координатах) зависимость k от давления по изотермам для н-гептана и н-октана.

Анализ изменения канонических показателей (табл. 1-6) свидетельствует о том, что первый показатель k для н-гептана и н-октана уменьшается монотонно с повышением температуры и давления. Как пример, для н-октана максимальное значение k имеет место при $T=303,15$ К и $P=0,1$ МПа (4192,84), а минимальное значение – при $T=483,15$ и $P=50$ МПа (11,54), т.е. k изменяется почти 400 раз, что делает его применение к термодинамическим величинам неудобным, поскольку усредненное значение k даст при этом больше погрешности.

Зависимость показателя k от давления и температуры противоположно функции $k=f(P, T)$, а зависимость δ от таковых не однозначно – с повышением давления он увеличивается, а с возрастанием температуры монотонно уменьшается.

Вариация величин ε и δ около усредненных значений, как видно из таблиц, пренебрежимо мала, особенно для третьего показателя.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИЗОЭНТРОПЫ ЖИДКОСТЕЙ НА БАЗЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Таким образом, необходимость использования ε в качестве основного показателя изоэнтропы для практиче-

ских расчетов повышенного класса точности, очевидна.

Таблица 1. Первый показатель изоэнтропы (k) н.гептана

T, K	P, Мпа					
	0,1	5	10	20	30	50
303,15	2536,1546	166,7551	95,1955	54,0155	38,9198	26,1099
323,15	2227,3482	144,6499	82,5677	46,9651	33,9819	22,9768
343,15	1559,9194	117,5139	69,2173	40,6728	29,8918	20,6478
363,15	970,6059	90,9977	56,5279	34,9191	26,4261	18,9227
383,15	611,0204	68,7399	45,0489	29,4557	23,0586	17,1768
403,15	429,6983	55,0424	37,6627	25,8545	20,8375	16,0972
423,15	315,8041	44,3255	31,3020	22,2835	18,4099	14,6574
443,15	237,1348	35,9052	26,0147	19,0978	16,1064	13,1749
463,15	173,0255	28,7039	21,3798	16,2328	13,9871	11,7570
483,15	116,6671	22,5006	17,4619	14,0281	12,4132	10,6805

Таблица 2. Второй показатель изоэнтропы (δ) н.гептана

T, K	P, Мпа					
	0,1	5	10	20	30	50
303,15	1,186825	1,581967	1,634108	1,658003	1,651491	1,612528
323,15	1,204234	1,611472	1,661767	1,688288	1,689630	1,672573
343,15	1,161745	1,523802	1,570542	1,597833	1,602981	1,604520
363,15	1,109166	1,409465	1,457365	1,4889228	1,500818	1,517948
383,15	1,073571	1,314499	1,363077	1,401130	1,419102	1,444661
403,15	1,056668	1,268183	1,319675	1,365027	1,387973	1,417152
423,15	1,047808	1,241631	1,294601	1,343995	1,369331	1,397646
443,15	1,043023	1,221914	1,272135	1,319290	1,342966	1,366916
463,15	1,03968	1,197416	1,239499	1,277724	1,296121	1,313586
483,15	1,034882	1,16583	1,199161	1,227622	1,238868	1,249745

Таблица 3. Третий показатель изоэнтропы (ε) н.гептана

T, K	P, Мпа					
	0,1	5	10	20	30	50
303,15	1,000073	1,003502	1,006705	1,012331	1,017024	1,024023
323,15	1,000091	1,004245	1,008079	1,014873	1,020714	1,030154
343,15	1,000103	1,004477	1,008311	1,014917	1,020587	1,030161
363,15	1,000112	1,004520	1,008156	1,014200	1,019317	1,028141
383,15	1,000120	1,004596	1,008125	1,013806	1,018511	1,026575
403,15	1,000131	1,004896	1,008560	1,014331	1,018972	1,026604
423,15	1,000151	1,005481	1,009501	1,015679	1,020472	1,27885
443,15	1,000181	1,006219	1,010571	1,017002	1,021757	1,028647
463,15	1,000227	1,006925	1,011329	1,017406	1,021628	1,027403
483,15	1,000299	1,007458	1,011537	1,016493	1,019620	1,029943

Таблица 4. Первый показатель изоэнтропы (k) н.октана

T, K	P, Мпа					
	0,1	5	10	20	30	50
303,15	4192,84	203,02	110,39	59,87	42,04	27,32
323,15	3478,82	175,51	96,28	52,82	37,43	24,68
343,15	2349,68	144,07	81,68	46,20	33,36	22,51
363,15	1477,05	114,68	68,07	40,20	29,70	20,61
383,15	992,96	91,59	56,68	34,90	26,47	18,87
403,15	721,54	74,35	47,51	30,26	23,37	17,12
423,15	556,00	61,51	40,18	26,25	20,61	15,39
443,15	434,48	50,91	33,92	22,71	18,11	13,86
463,15	323,26	41,08	28,16	19,50	15,89	12,49
483,15	217,75	31,51	22,67	16,48	13,77	11,54

Таблица 5. Второй показатель изоэнтропы (δ) н.октана

T, K	P, Мпа					
	0,1	5	10	20	30	50
303,15	1,2867	1,6658	1,6968	1,7016	1,6863	1,6421
323,15	1,2739	1,6418	1,6711	1,6785	1,6702	1,6460
343,15	1,2013	1,5461	1,5795	1,5925	1,5912	1,5823
363,15	1,1343	1,4418	1,4818	1,5030	1,5071	1,5069
383,15	1,0954	1,3629	1,4072	1,4352	1,4443	1,4467
403,15	1,0736	1,3087	1,3550	1,3875	1,3976	1,4006
423,15	1,0623	1,2773	1,3238	1,3584	1,3699	1,3722
443,15	1,0555	1,2531	1,2974	1,3316	1,3440	1,3496
463,15	1,0493	1,2257	1,2653	1,2971	1,3103	1,3226
483,15	1,0417	1,1879	1,2203	1,2466	1,2594	1,2891

Таблица 6. Третий показатель изоэнтропы (ϵ) н.октана

T, K	P, Мпа					
	0,1	5	10	20	30	50
303,15	1,000068	1,0032	1,0063	1,0118	1,0165	1,0240
323,15	1,000078	1,0036	1,0070	1,0130	1,0182	1,0268
343,15	1,000085	1,0038	1,0071	1,0129	1,0180	1,0265
363,15	1,000091	1,0038	1,0071	1,0126	1,0173	1,0252
383,15	1,000096	1,0039	1,0072	1,0126	1,0170	1,0242
403,15	1,00010	1,0041	1,0075	1,0129	1,0173	1,0239
423,15	1,00011	1,0045	1,0081	1,0138	1,0182	1,0247
443,15	1,00012	1,0049	1,0088	1,0148	1,0193	1,0258
463,15	1,00015	1,0055	1,0095	1,0154	1,0199	1,0265
483,15	1,00019	1,0059	1,0098	1,0151	1,0192	1,0256

- [1] *Adrian Bejan. Advanced Engineering Thermodynamics.* (Second edition). New-York. 1997?850 p.
- [2] *Б.В. Сычев.* Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Высшая школа, 1992, 224 с.
- [3] *А.М. Шехтман* Газодинамические функции реальных газов. Справочник М.: Энергоатомиздат, 1988. 275 с.
- [4] *В.А. Истомин.* Теплофизика высоких температур, АН РФ. 1998, т.36. №5, с. 732.
- [5] *Дж.Я. Назиев.* Ученые записки АГНА, Баку, 1999. №4.с. 135.
- [6] *Дж.Я. Назиев, В.Г. Гасанов.* Журнал прикладной химии, АН РФ. 1995. Т.68, вып.2, с 210.
- [7] *В.Г. Гасанов.* Плотность бинарных смесей высших углеводородов при различных параметрах состояния. Автор.дисс. кан. тех. наук. Баку: АГНА. 1994,22 с.
- [8] *Дж.Я. Назиев.* Теплопроводность многокомпонентных смесей углеводородов при высоких параметров состояния. Дисс. док.техн. наук. Баку, АГНА. 1996. 454 с.
- [9] *М.Р. Мустафаев.* Динамический метод исследования изобарной теплоемкости и расчет некоторых термодинамических величин н.гептана, н.октана, н.додекана. Дисс. канд. техн. наук. Баку. АзПИ. 1979. 134 с.

C.Y. Nazyev, V.H. Hesənov

TƏCRÜBİ MƏ'LUMATLAR ƏSASINDA MAYELƏR ÜÇÜN İZOENTROPA GÖSTƏRİCİLƏRİNİN TƏ'YİNİ

Təqdim edilən işdə n. heptan və n. oktan maddələri üçün maye fazada kanonik izoentropa (adiabata) göstəriciləri 303,15-483,15 K temperaturlar və 0,1-50 Mpa tezzyiqlər intervalında hesablanmışdır. Bunun üçün sixlığın dəqiq təcrübə mə'lumatlarından və müəlliflərin təklifi etdiyi hal tənliyindən istifadə olunmuşdur. Hesablamalar göstərir ki, üçüncü izoentropa göstəricisinin praktiki işlərdə tətbiqi daha məqsədə uyğundur, çünki onun hal parametrlərində asılılığı çox zəifdir.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИЗОЭНТРОПЫ ЖИДКОСТЕЙ НА БАЗЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

J. Y. Nazyev, V.H. Hasanov

DETERMINATION OF THE ISENTROPIC EXPANSION COEFFICIENT OF LIQUIDS ON THE BASIS OF EXPERIMENTAL DATA

The canonical isentropic expansion coefficients for n.heptane and n.octane in a liquid phase in temperature interval from 303.15 up to 483 K and pressure from 0.1 up to 50 MPa are calculated. For this purpose the precise informations of density and proposed equation of a state by the author are used.

The calculations demonstrate that, the applying in practice of third isentropic expansion coefficient is more expedient, because it is gentle depends on its state parameters.

Дата поступления: 17.02.2000

Редактор: С.И. Мехтиева

МЕХАНИЗМ ТОКОПЕРЕНОСА В МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ВАРИСТОРАХ НА ОСНОВЕ ZnO-Bi₂O₃

Я.Ю.ГУСЕЙНОВ, Ф.Д.КАСИМОВ

*Бакинский Государственный Университет
Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое Агентство*

Проведен анализ механизма токопереноса в системе ZnO-Bi₂O₃-ZnO на основе модели бикристалла при условии полного заполнения поверхностных состояний при криогенных температурах. Показано, что нелинейность ВАХ ZnO<Bi> обусловлена не собственно прослойкой между кристаллитами, а потенциальным барьереом на границе зерна.

Развитие электроники в значительной степени связано с расширенным применением приборов с нелинейной характеристикой, на основе которых могут быть реализованы устройства стабилизации напряжения, ограничения токов, переключения и памяти, амплитудной и частотной модуляции сигналов, управления электролюминесцентными индикаторами и жидкокристаллическими дисплеями и многие другие важные задачи [1].

Химической основой большинства нелинейных оксидных полупроводников является оксид цинка, легированный ионами различных металлов. Нелинейность ВАХ обусловлена спектром поверхностных состояний и связанным с ними обедненным слоем на границах кристаллитов, образующимся благодаря легирующим примесям, важнейшими из которых считаются Bi, Co, Mn, Sb, Cr [2]. Поскольку ранее, при исследовании электро- и фотопроводимости пленок Bi₂O₃ нами были установлены нели-

нейность ВАХ и прыжковый характер проводимости [3, 4], то, несомненно, представляло интерес выявление механизма проводимости структур ZnO-Bi₂O₃-ZnO, являющейся одной из основных систем металлооксидных вариаторов (МОВ).

В данной работе проведен анализ физического механизма проводимости в системе ZnO-Bi₂O₃-ZnO на основе модели межкристаллитной границы в виде контакта полупроводник-полупроводник. Контакт двух идентичных полупроводников (бикристалл) в отсутствие электрического поля характеризуется симметричным потенциальным барьером, образованным локализованными поверхностными состояниями. По теории проводимости бикристалла, развитой в [5] для случая полного заполнения поверхностных состояний, в диффузионном приближении ток задается следующим выражением:

$$J = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} \left(1 - \frac{q^2 V^2}{16\phi_0}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT} + \frac{qV}{2kT} - \frac{q^2 V^2}{16kT\phi_0}\right) \quad (1)$$

где μ - подвижность носителей в объеме зерен, N_s - плотность пограничных состояний на межгранулевой стенке, V - напряжение, T - температура, $\phi_0 = \pi q^2 N_s / 2\varepsilon N_D$ - высота межгранулевого потенциального барьера, N_D - концентрация доноров в объеме полупроводника,

$L = (skT / 4\pi q^2)^{1/2}$ - диффузионная длина пробега. Учитывая число межгранулевых барьеров χ и вводя параметр $a = q/\delta\phi_0\chi$ из уравнения (1) при условии $qU/\chi kT \ll 1$, где $U = \chi V$, можно получить

$$J = \frac{qN_s}{4\chi L^2} U \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \quad (2)$$

а при $qU/\chi kT \gg 1$

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

Уравнение (2) описывает линейный участок ВАХ и соответствует уравнению, полученному впервые Петрицем [6], а уравнение (3) учитывает характер обедненных слоев на границах зерен и дает экспоненциальную зависимость $(1/1-4a^2 U^2) \sim (U-aU^2)$

В [7] была предложена уточненная модель бикристалла с учетом зависимости концентрации носителей в объеме зерен от приложенного напряжения, что подтвердилось экспериментально на наших образцах.

Экспериментальные образцы были изготовлены по толстопленочной технологии. Пленки ZnO из стеклообразной фазы, образованной смесью оксидов Bi₂O₃-BaO-PbO наносились на керамическую подложку Al₂O₃ в виде пасты. Предварительно с помощью напыления и фотолитографии формировались электроды из серебра. Поскольку температура отжига цинкооксидной пасты намного выше температуры вживления серебра то при планарной конструкции достаточна лишь одна термообра-

ботка. Для варисторов планарного типа коэффициент нелинейности β достигал 40 при варисторном напряжении выше 100В.

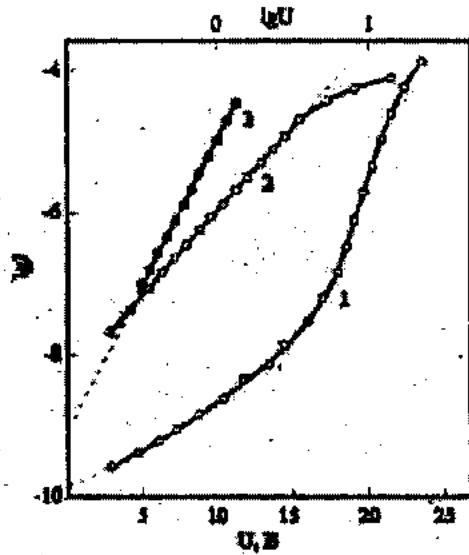


Рис.1. Низкотемпературные (77K) ВАХ пленок ZnO<Bi>

На рис.1 приведены типичные ВАХ планарных пленок ZnO<Bi>, построенные в координатах lgI от lgU (кривая 1), lgI от U (кривая 2) и $lg(I/I-4a^2U^2)$ от aU (кривая 3), где I - ток, а U - напряжение на образце. На ВАХ отчетливо проявляются три области: $I \sim U$ (кривая 1, малые U), $lg(I/I-4a^2U^2) \sim U-aU^2$ (кривая 3, средние U) и $I \sim U^2$ (кривая 1, высокие значения U). Линейная и экспоненциальная области ВАХ описываются уравнениями (2) и (3).

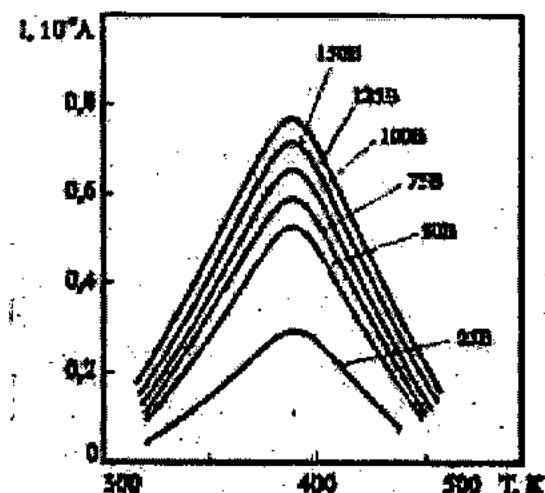


Рис.2. Термостимулированные токи в варисторах ZnO<Bi> при различных напряжениях.

Значение величины $a = q/8\chi\phi_0$, необходимое для построения графика $lg(I/I-4a^2U^2)$ от $U-aU^2$ определяется по экспериментальной ВАХ методом итераций. Чтобы найти первое приближение по a строится график lgI от U (кривая 2), получающийся из (3) при $aU << 1$ и решается система уравнений, записанных для двух значений токов, одно из которых берется на линейном участке этого графика, а второе - в области его отклонения от линейного закона.

$$I_1 = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} (1 - 4a^2 U_1^2) e^{-\phi_0/kT} \exp \left[\frac{q}{2\chi kT} (U_1 - aU_1^2) \right] \quad (4)$$

$$I_2 = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} (1 - 4a^2 U_2^2) e^{-\phi_0/kT} \exp \left[\frac{q}{2\chi kT} (U_2 - aU_2^2) \right]$$

Разделив I_2 на I_1 , получим:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1 - 4a^2 U_2^2}{1 - 4a^2 U_1^2} \exp \left[\frac{q}{2\chi kT} (U_2 - aU_2^2 - U_1 - aU_1^2) \right] \quad (5)$$

Логарифмируя уравнение (5) и решая его относительно a , находим

$$a = \frac{1}{U_2 + U_1} - \frac{2\chi kT}{q} \frac{\Delta \ln I}{U_2^2 - U_1^2} \quad (6)$$

Величина χ , входящая в (6), определяется по наклону линейного участка зависимости lgI от U . Действительно, приняв в (3) $aU << 1$, имеем.

$$J = \frac{\mu k T N_s}{4L^2} e^{-\phi_0/kT} \exp \frac{qU}{2\chi kT} \quad (7)$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\ln j = \ln \frac{\mu k T N_s}{4L^2} - \frac{\phi_0}{kT} + \frac{qU}{2\chi kT}$$

откуда находим

$$\chi = \frac{qU}{2kT_m \ln I} \quad (8)$$

Значение φ_0 находится по вычисленному значению величины a из формулы $a=q/8\varphi_0\chi$.

Таким образом, находятся величины a , χ и φ_0 в первом приближении и график перестраивается в координатах $\lg(I/1-4a^2U^2)$ от $U-aU^2$. Из этого графика с помощью уравнений (6) и (8) находится следующее приближение этих величин и т.д.

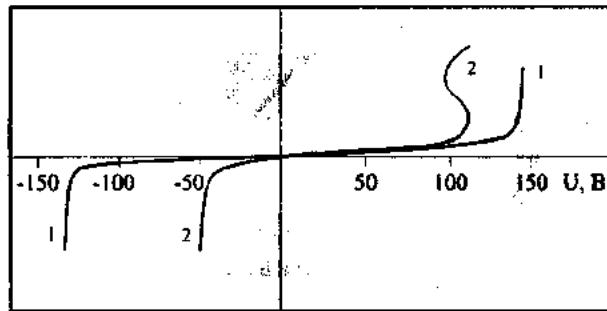


Рис. 3. Изменение ВАХ Варисторов ZnO<Bi> 1) исходная ВАХ; 2) S-образная, несимметричная ВАХ

Как следует из теории [5], при достаточно высоких напряжениях межгранулевые барьеры понижаются настолько, что полупроводник становится квазидиодным. Это означает, что при таких напряжениях экспоненциальная область ВАХ должна смениться на менее резкую зависимость I от U . Как видно из экспериментальных ВАХ при высоких напряжениях наблюдается подобный переход к квадратичной зависимости, которая характерна для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). Это дает возможность определять подвижности носителей из соотношения:

$$I = \frac{2\varepsilon\mu U^2 W}{\pi H^2} \quad (9)$$

Расчет параметров структур ZnO<Bi> из графиков рис.1 дал значения χ и φ_0 приблизительно 340 и 0,75эВ. Вычисленные по формуле $d=H/\chi$ значения размера зерна оказалось порядка 0,5мкм.

Дальнейшие расчеты позволили вычислить и остальные электрофизические параметры системы ZnO<Bi>, которые хорошо согласуются с данными, полученными в [8]: $N_D=3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $N_S=4,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$.

Для исследования структуры энергетических уровней использовался также метод термостимулированных токов (ТСТ), принцип которого состоит в следующем: при определенной температуре (температура смещения) внешним возбуждением (напряжение смещения) ловушки для носителей заряда в полупроводнике переводят в неравновесное состояние. Затем температура снижается до тех пор, пока ток через образец практически не прекратится. К образцу прикладывают некоторое напряжение и осуществляют нагрев с постоянной скоростью, регистрируя изменение проводимости, обусловленное опустошением ловушек. Температура максимума ТСТ

связана с глубиной ловушек относительно дна зоны проводимости равной:

$$\varphi \approx kT_m \ln \left[\frac{N_c(T_m)}{n_m} \right] \quad (10)$$

где T_m - температура максимума ТСТ, N_c , n_m - эффективная плотность состояний в зоне проводимости и концентрация носителей при температуре T_m . Приближенно глубину ловушек можно оценить по формуле $\varphi \approx 23kT_m$. Для данных, приведенных на графиках рис.2, глубина ловушек порядка 0,8эВ, что также согласуется с данными, полученными в [8] и из интерпретации ВАХ.

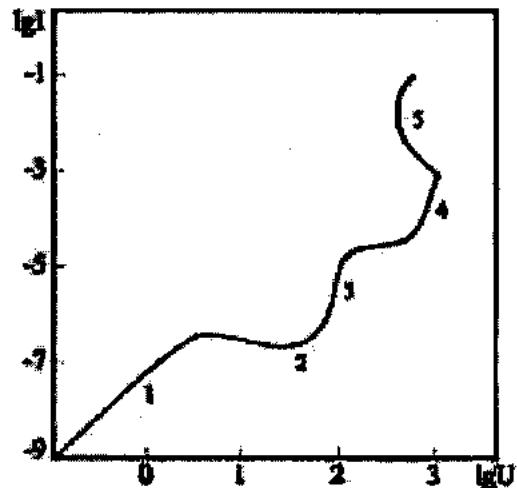


Рис. 4. ВАХ варисторов ZnO<Bi> при комнатной температуре: 1- линейный, 2 – экспоненциальный; 3- участок ОС

При прохождении через варистор постоянного тока более 0,1А на ВАХ появляется участок отрицательного сопротивления, связанный с джоулевым разогревом, после чего ВАХ теряет симметричность и приобретала диодный характер (рис.3). данный результат подтверждает, что напряжение одной полярности селективно пробивает один из потенциальных барьеров на границах зерен, а именно тот, который при данной полярности был включен в обратном направлении. Аналогичное явление, описанное в [9] наблюдалось также в пленках поликристаллического кремния.

Подытоживая приведенные выше результаты можно сделать следующие выводы. ВАХ структур ZnO<Bi> содержат 5 участков (рис.4). Первые два участка объясняются наличием потенциальных барьеров на границах зерен, сублинейный участок обусловлен заполнением глубоких ловушек при инъекции носителей, последующий квадратичный участок связан с токами ограниченными пространственным зарядом при полном заполнении ловушек. Поскольку потенциальные барьеры существуют на обеих сторонах зерна вдоль направления протекания тока, то при любой полярности смещения один из барьеров включен в прямом направлении, а другой в обратном, поэтому ВАХ - симметрична. На более высоких напряжениях наблюдается участок ОС, обусловленный генерацией носителей с глубоких ловушек.

МЕХАНИЗМ ТОКОПЕРЕНОСА В МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ВАРИСТОРАХ НА ОСНОВЕ ZnO-Bi₂O₃

Таким образом, можно считать, что нелинейность ВАХ ZnO<Bi> связана не с межзеренным промежутком, а с потенциальными барьераами и глубокими ловушками

на границах зерен, так как пробой прослойки не привел бы к асимметрии ВАХ.

- [1] Аморфные и поликристаллические полупроводники.
-Под ред. В.Хейванга, М., Мир, 1987, с. 160.
- [2] G.D. Mahan, L.M. Levinson, H.R. Philips. J.Appl.Phys., 1979, v.50, p.2799.
- [3] Yu.A. Vidadi, Ya.Yu. Guseinov, V.E. Bagiev. Physica, North-Holland, 1991, B173, p.415-418.
- [4] A.A. Agasiev, Ya.Yu. Guseinov. Phys.Stat.Sol., 1993, (a), v.136, p.473-482.
- [5] И.Б. Гольдман, А.Г. Ждан. ФТП, 1976, т.10, вып.10, с.1839-1845.
- [6] R.L. Petritz. Phys.rev., 1956, v.104, №6, p.1508-1516.
- [7] К.М. Дошанов. ФТП, 1994, т.28, вып.4, с.692-700.
- [8] В.Б. Квасков, М.А. Чернышева. М.:Информэлектро, 1985, с.55.
- [9] А.Н. Серебренов, С.А. Гаряинов, Ф.Д. Касимов и др. Негатроника. Новосибирск, Наука, 1995, с. 314.

Y. Y. Hüseyinov, F. D. Qasimov

ZnO-Bi₂O₃ ƏSASINDA METAL-OKSID VARİSTORLARINDA YÜKDAŞINMA MEXANİZMİ

Aşağı temperaturlarda səth hallarının tam doyma halında bikristal modeli əsasında ZnO-Bi₂O₃-ZnO sisteminde yükdaşınma mexanizminin təhlili aparılmışdır. Gösterilmişdir ki, ZnO<Bi> - nin qeyri-xəttiliyi kristallitlər arası aralıq gatla deyil, denəcikler sərhəddindəki potensial çəperle sərtlenmişdir.

Ya.Yu.Guseinov, F.D.Kasimov

MECHANISM OF CURRENT TRANSFER IN METAL OXIDE VARISTORS ON THE BASE ZnO-Bi₂O₃

The analysis of conductivity in ZnO-Bi₂O₃-ZnO on the base of bicrystal model under the condition of the full completion of surface states at the cryogenic temperature was carried out.

It was shown, that non-ohmic ZnO<Bi> is the cause of potential barriers at the grain surface, but not inter grain layer.

Дата поступления: 02.09.99

Редактор: Б.Г. Тагиев

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ CuFeTe₂.

Ф.Ю. АЛИЕВ, Г.Г. ГУСЕЙНОВ, А..И. ДЖАББАРОВ, С.К. ОРУДЖЕВ

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

Сумгайтский Индустриальный Институт

Выращены монокристаллы CuFeTe₂ и показано, что структура слоистая, со следующими параметрами тетрагональной ячейки: $a=4.02\text{ \AA}$, $c=6.04\text{ \AA}$ пр. гр. симметрии $P4/nmm$, $z=1$. Соединение CuFeTe₂ является изоструктурной рикордита Cu_{4-x}Te₂ с той лишь разницей, что в CuFeTe₂ оба металлических атома статистически распределены в двукратных позициях. Атомы меди координированы с $4Fe+4Te$, образуя тетрагональную призму. $4Cu+Fe+Te$ образуют полиздр в виде пустых октаэдров.

Исследованы температурные зависимости электропроводности (σ) и термо-э.д.с. (α) в температурном интервале 77-400К, где наблюдаются максимумы σ и α при $T=360\text{K}$ и минимум аномальных значений α в интервале 160-220К.

Известно, что проблема высокотемпературной сверхпроводимости и низкотемпературного магнитного упорядочения в магнитных материалах привлекают внимание многих исследователей. В частности, очевидно важность понимания механизма формирования в таких материалах магнитного и сверхпроводящего состояний взаимодействием медь-халькоген, железо-халькоген и медь-халькоген-железа [1-4]. В [4] механизм формирования сверхпроводящего состояния в CuFeTe₂ связывается со спин-решеточным взаимодействием и конкуренцией обманых взаимодействий, что аналогично результатам работ [5]. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования кристаллической структуры, электропроводности и термо-э.д.с. монокристаллов CuFeTe₂.

1. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА CuFeTe₂.

Образцы CuFeTe₂ синтезировали сплавлением бинарных компонентов CuTe и FeTe, взятых в эквимолекулярном соотношении, в откаченной до $P=10^{-2}\text{Pa}$ и запаянной кварцевой ампуле. Затем нагрели в односекционной печи со скоростью $100^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до температуры 1000°C . После 40-минутной выдержки температура печи медленно охладилась до комнатной температуры. Синтезированный образец представлял собой слиток бурого цвета компактного состояния с явно наблюдаемыми мелкими кристалликами. Затем синтезированный образец поместили в ампулу и после откачки положили в печку, поднимая температуру до определенной точки, и выдерживали в течение -25 суток при данной температуре.

В результате проведенного опыта установлено, что вся масса состава CuFeTe₂ полностью закристаллизована в виде монокристалла размерами ($d=7$, $d=16\text{ mm}$). Выращенные кристаллы слоистые, обладают совершенной сланьюстью, их поверхности отличаются интерференционными оттенками.

Монокристаллы CuFeTe₂ подвергались детальному рентгенографическому и структурному исследованию. Получены отражения типа (002) от поверхности слоев и порошковограмма на дифрактометре ДРОН-3 (-излуч).

В результате идентификации отражений типа (00l) и индицировки экспериментальных межплоскостных расстояний (α) (табл.1) было установлено, что выращенные монокристаллы CuFeTe₂ кристаллизуются в тетрагональной сингонии с периодами решетки $a=4.02(1)$, $c=6.04(3)\text{ \AA}$, Пр.гр. $P4/nmm$, $z=1$, $\rho=6.35\text{g/cm}^3$, $V=97.19\text{ \AA}^3$. Из [6,7] известно, что аналогичными параметрами и симметрией решетки обладает рикардит Cu_{4-x}Te₂ и исследуемое соединение CuFeTe₂ является его структурным аналогом. Хотя распределение атомов в обоих составах одинаково, однако имеются неко-

торые принципиальные отличия. Которые требуют детализации.

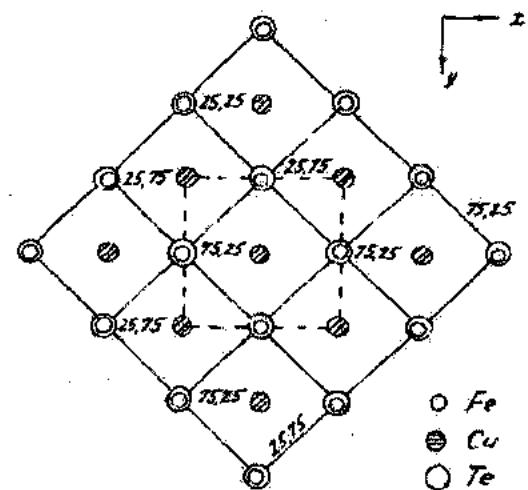


Рис. 1. Идеализированная схема распределения атомов в структуре CuFeTe₂ на плоскости (XY):

Структурная формула рикардита представляется как $2Cu_{2-x}Te$ ($x=0,5; 0,6$), где атомы меди находятся в одновалентном и двухвалентном состоянии. Два атома Cu⁺ занимают двукратное 2(a) положение: (000), Cu²⁺- статически 2(c) положения: (0, 1/2Z), где $Z=0,269(6)$. Атомы Te-2(c), где $Z=0,714(6)$, т.е. статическое положение атомов Cu²⁺ образуется за счет дефицита в его составе меди. По-скольку, в решетке находится по одному атому Cu и Fe, то здесь речь идет о позиционной статистике в двукратных положениях. Структуру в полиздрическом представлении трудно изображать. Пустые октаэдры, образованные из четырех атомов меди и по одной Fe и Te, не дают полную характеристику структуры.

* Значение точки кристаллизации у авторов.

На рис.1 приведено распределение атомов на плоскости (XY). Видно, что атомы меди окружены восьмью атомами (4Fe+4Te) в виде тетрагональной призмы по слойно.

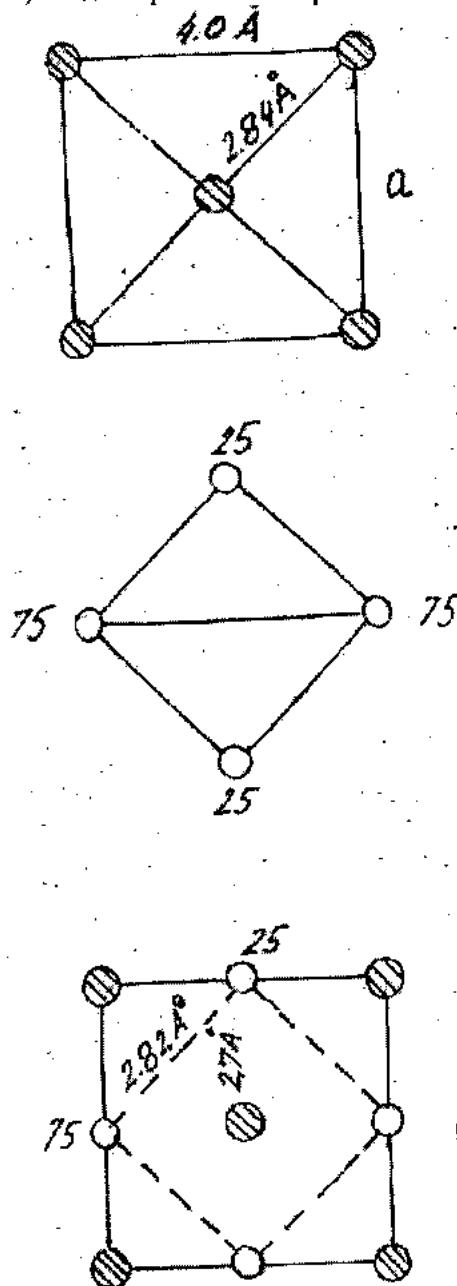


Рис.2. Подрешетки атомов Cu(a), Fe(b) и их взаимодействие (c).

Каждый призматический слой находится от очередных аналогичных призматических слоев на расстоянии $\sim 3 \text{ \AA}$, что придает структуре слоистый характер и совершенную спайность.

Подрешетки Cu, Fe и их взаимодействия представлены на рис.2 (a,b,c.).

Подрешетка меди представляет собой центрированный квадрат, где все атомы расположены на двойных осях ре-

шетки на одной плоскости. Расстояния между атомом меди с координатами $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ с другими атомами меди одинаковы и составляют примерно $2,84 \text{ \AA}$.

Подрешетка атомов Fe представляет собой пустой тетраэдр. Все Fe-Fe расстояния здесь равны параметру решетки «a». Судя по длине связи, атомы Cu и Fe в подрешетках связаны сильнее, чем в отдельности и составляют в среднем $\sim 2,7 \text{ \AA}$.

Схема чередования призматических слоев меди по направлению оси «c» кристалла такова: ... слой тетрагональных призм ... или же ... A -□- A.

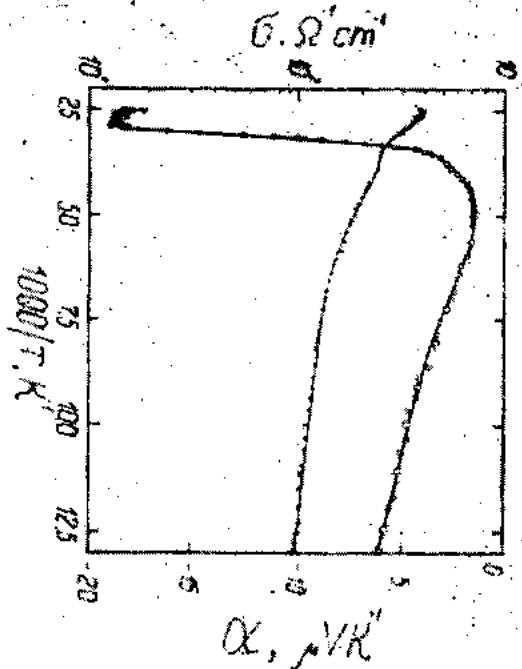


Рис.3. Температурные зависимости электропроводность (σ)-Х и термо-Э.Д.С. (α)-0.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электропроводность и коэффициент термо-Э.Д.С. измеряли четырехзондовым методом с точностью до 1%. Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди и проверяли измерением ВАХ при 77 и 360К.

Исследованы температурные зависимости электропроводности (σ) и термо-Э.Д.С. (α) монокристаллов CuFeTe₂ в интервале 77-400К. Образцы имели форму параллелипипеда размерами $5,93 \times 4,80 \times 0,93 \text{ mm}^3$, которые отжигались при температуре 450К.

Результаты температурных зависимостей $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ показаны на рис.3. Температурные зависимости $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ CuFeTe₂ имеют в области 360К аномалии. Характер зависимости $\sigma(T)$ при 360К меняется от полупроводникового к полиметаллическому. Температурная зависимость $\alpha(T)$ имеет более обширную область перехода. При $T \approx 210\text{K}$ она имеет значения $\alpha_{min} = -1,50 \mu\text{V}/\text{K}^2$ и возрастает при $T = 360\text{K}$ до $\alpha_{max} = -19,00 \mu\text{V}/\text{K}^2$, а затем спадает. Во всей температур-

ной области и по измерениям термо-э.д.с. проводимость является η типа. Аномалии при температуре $T \approx 360\text{K}$ в зависимостях $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ связаны с магнитным фазовым переходом.

Для выяснения природы наблюдаемых эффектов и аномалий продолжаются экспериментальные исследования магнитных свойств и ЭПР характеристики CuFeTe_2 , о результатах которых сообщим в ближайшем будущем

Таблица 1.

Расчет дифрактограммы железо-рикордита CuFeTe_2

--	--	--	--	--

№	2θ	$I_{\text{отн.}}$	$d_{\text{рас}}$	Hkl
1	1446	10	5981	001
2	2656	10	3305	101
3	2936	8	3032	002
4	3518	6	2551	111
5	4244	5	2106	112
6	4420	9	2042	003
7	4510	10	2011	200
8	5040	6	1803	103
9	5140	5	1684	211
10	6120		1510	004
11	6620		1408	220

[1] T. Teranisti. J.Phys.Soc., Japan 16, 1881-1889, 1961.

[2] Д.Воган, Дж.Крейг. Химия сульфидных минералов. М.Изд. «Мир», 1981г., с.575.

[3] Ф.Ю. Алиев, Э.Г. Касумова. Письма в ЖЭТФ, 1973г., т.18.,в.1, с.3.

[4] Ф.Ю. Алиев, Э.Г. Касумова. УФН, 1974г., т.113, в.4, с.728.

[5] П.А.Петраковский и др. ФТТ, 1999г., т.41, в.4, с.677-679.

[6] S.A.Jorman, M.A.Reacock. Amer. Mineralogist, 34, 441 (1949)

[7] Structure Reports. V.22, 109-110 (1958) Epstein, Gmrevitz, J. Makovsky, H. Shaked. Phys. Rev. 13, 1970, v.2, №9. p.3703-3706.

F.Y. Əliyev, Q.H. Hüseynov, A.I. Cabbarov, S.K. Orucov

CuFeTe₂ MONOKRİSTALLARININ KRİSTAL QURULUŞU VƏ ELEKTRİK XASSƏLƏRİ

CuFeTe_2 birləşmesinin monokristalları yetişdirilmiş, kristal quruluşu oyranılmışdır. Quruluş laylı xaraktera malikdir, onun tetraqonal qəfəsinin sabitləri: $a=4,02\text{\AA}$; $c=6,004\text{\AA}$, f.qr. $P\bar{4}/nmm$, $z=1$ -dir. Quruluş rikorditin – $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$ quruluşu ilə izostruktur olsa da, ondan metallik Cu ve Fe atomlarının ikililik veziyyyətlərde statistik paylaşılması ilə fərqlənir. Mis atomları $4\text{Fe}+4\text{Te}$ atomları ilə ehətə olunaraq tetraqonal prizma (Psevda kub) formasında poliedr yaradır. $4\text{Cu}+\text{Fe}+\text{Te}$ boş oktaedrlərdən ibarət poliedr emələ getirir.

CuFeTe_2 monokristallarının $77-400\text{K}$ intervalında elektrikkeçirməsinin (σ) və termo e.h.q.-nın temperaturdan asılılığı tədqiq edilmişdir. σ və α - nın $T \sim 360\text{ K}$ qiymətində maksimumu və $T \sim 210\text{K}$ də α - nın keskin surətdə düşməsi müşahidə olunmuşdur. $T \sim 360\text{K}$ -də müşahidə edilən anomaliyanın CuFeTe_2 - də maqnit nizamlaşması ilə əlaqədar olması güman edilir.

F. Yu. Aliyev, G.G. Guseynov, A.I. Jabbarov, S.K. Orujov

CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRIC PROPERTIES OF CuFeTe₂ SINGLE CRYSTALS

There have been grown up single crystals and crystal structure of CuFeTe_2 is determined. The structure is laminated, parameters of tetragonal cell are following: $a=4,02\text{\AA}$; $c=6,004\text{\AA}$, space group is equal to $P\bar{4}/nmm$, $z=1$. CuFeTe_2 is the isostructure of rickardite. The difference is that in CuFeTe_2 both metal atoms are statistically distributed in twofold positions. Cu atoms are coordinated with $4\text{Fe}+4\text{Te}$ forming tetragonal prism. $4\text{Cu}+\text{Fe}+\text{Te}$ form polyhedron as vacant octahedrons.

In $T=77-400\text{K}$ temperature dependence of electric conduction (σ) and thermo EMF (α) are investigated. There have been observed maximum of σ and α at $T=360\text{K}$ and sharp fall at $t=210\text{K}$.

It is suggested that anomaly at 360K is connected with magnetic ordering in CuFeTe_2 .

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ С РАЗЛИЧНЫМИ РАЗМЕРАМИ ЗЕРЕН

Э.Г. ДЖАФАРОВ, М.М. ТАГИЕВ

Институт Фотоэлектроники Академии Наук Азербайджана,
Баку, 370141, ул. Ф. Агаева, 555 квартал

Исследованы влияния размеров зерен на теплопроводность экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ в интервале температур 77-300К и напряженности магнитного поля до $\sim 74 \cdot 10^4 \text{ A/m}$. Выделены электронная и решеточная доли теплопроводности. Выяснено, что решеточная доля, в основном, определяется текстурой образцов, степень которой зависит от размеров зерен.

Экструдированные образцы твердого раствора обладают достаточно высокими магнитоэлектрическими параметрами [1,2], что делает их перспективными для различных электронных преобразователей. При горячей экструзии зерна поликристалла закономерно изменяют свою форму и ориентировку относительно внешних деформационных усилий, в результате чего происходит текстура деформации. Степень текстуры деформации и концентрация структурных дефектов внутри зерен во многом определяются дисперсией порошка, из которого экструдированы образцы [3].

В настоящей работе исследованы влияния размеров зерен исходного порошка на теплопроводность экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ в интервале температур 77-300К и напряженности магнитного поля до $\sim 74 \cdot 10^4 \text{ A/m}$.

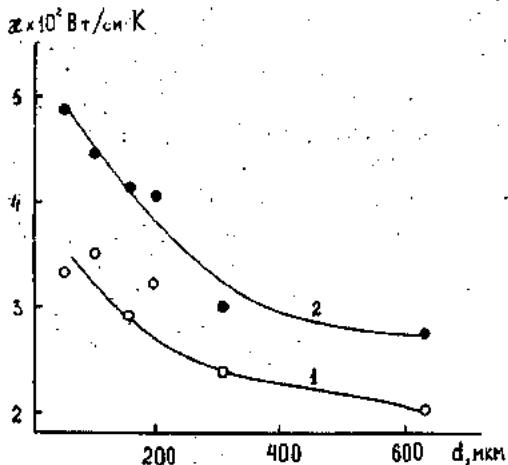


Рис.1 Зависимости общей теплопроводности образцов до (1) и после (2) термообработки от размеров зерен

Образцы для исследования были вырезаны из экструдированных брусков твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$. Экструдированные бруски твердого раствора были получены в следующей технологической последовательности: синтез твердого раствора из исходных компонентов (висмут марки Ви-0000; сурьма марки Су-0000); размельчение синтезированного сплава и отбор фракций с размерами зерен 50, 100, 160, 200, 315, 630 мкм; изготовление из каждой фракции методом холодного прессования заготовок (брикетов); экструзия (выдавливание нагретого до пластического состояния (до $\sim 480\text{K}$) брикетов через отверстие определенного размера) брикетов. Синтез проводили при $\sim 675\text{K}$ в течение 2 часов. Технологические па-

раметры процесса экструзии были установлены экспериментально.

Теплопроводность в направлении оси экструзии измерялась стационарным методом [4]. Измерения проводились на образцах, не прошедших и прошедших термообработку при $\sim 503\text{K}$ в течение 5 часов.

На рисунке 1 представлены зависимости общей теплопроводности экструдированного образца твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ от размеров зерен (d). Видно, что с ростом размеров зерен коэффициент теплопроводности образцов прошедших и не прошедших термообработку уменьшается. Некоторая немонотонность зависимости χ от d наблюдается при значениях размеров зерен до 200 мкм (особенно в случае образцов не прошедших термообработку).

В образцах твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ в переносе тепла в интервале температур от 77 до 300К основную роль играет теплопроводность, обусловленная фононами (χ_p) и свободными электронами (χ_e) [5], т.е. $\chi = \chi_p + \chi_e$.

Для выделения χ_p и χ_e исследована зависимость теплопроводности образцов от напряженности магнитного поля. Эксперименты показали, что во всех случаях с ростом напряженности магнитного поля теплопроводность уменьшается. При этом с уменьшением общей теплопроводности образца при $H=0$ зависимость χ от H ослабляет-

ся. Нами исследовалась также зависимость электропроводности (σ) образцов от магнитного поля.

Учитывая, что зависимость χ от H обусловлена влиянием магнитного поля на электронную составляющую теплопроводности $\chi_e = L\sigma T$ [5], (L-число Лоренца) из зависимости $\chi(H)$ от $\sigma(H)$ [5] была определена фононная часть теплопроводности образцов при 77 К. Это позволило нам вычислить и электронную составляющую теплопроводности $\chi_e = \chi - \chi_p$. На рис.2 представлены зависимости χ_p и χ_e образцов от размеров зерен. Видно, что в образцах, прошедших и непрошедших термообработку χ с ростом d растет и после $d \approx 315$ мкм почти насыщается. Электронная составляющая теплопроводности, в обоих случаях, с ростом d уменьшается.

Из рис.2 также следует, что рост общей теплопроводности образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с размерами зерен до ~ 200 мкм после термообработки обусловлен, в основном, ростом его электронной составляющей.

Полученные результаты объясняются текстурой и структурными дефектами в образцах, возникающими в процессе экструзии за счет пластической деформации. Наши рентгеновские исследования показали, что в экструдирован-

ных образцах $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ наблюдается текстура. При этом максимальная степень текстуры наблюдается в образцах с размерами зерен ~ 200 мкм.

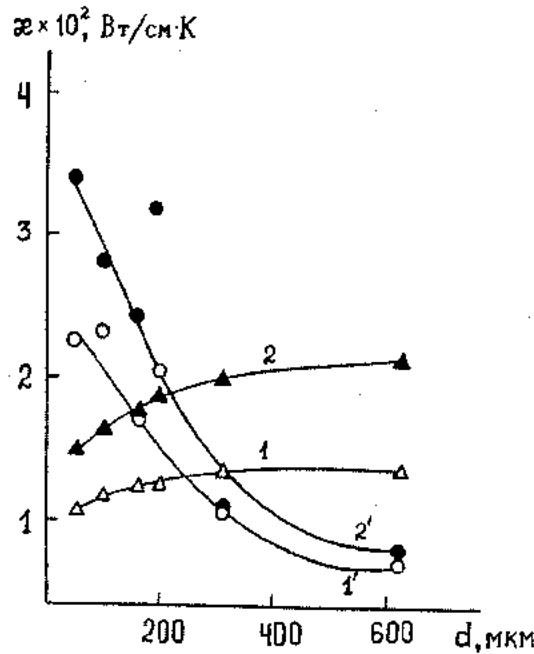


Рис.2 Зависимость электронной (1,2) и решеточной (1',2') составляющих теплопроводности образцов до (1',2') и после (2.,2) термообработки от размеров зерен.

В образцах с размерами зерен ~ 50 мкм концентрация структурных дефектов наибольшая. При $d \approx 50$ мкм энергия, требуемая для ориентации зерен наименьшая. Поэтому, в этом случае должна была наблюдаться наибольшая степень текстуры. Однако, так как экструзия проводится при $\sim 470\text{K}$, по-видимому в образцах с размерами зерен ~ 50 мкм происходит частичное тепловое разрушение текстуры в процессе экструзии. В конечном итоге в образцах с $d \approx 50$ мкм степень текстуры меньше, чем в образцах с размерами зерен больше 50 мкм. Из-за высокой концентрации структурных дефектов, в образцах с $d \approx 50$ мкм концентрация свободных носителей заряда также высокая. Об этом свидетельствуют и данные коэффициентов Холла и термо-э.д.с. Поэтому χ_s в образце, не прошёдшем термообработку, - наибольшая, а χ_p - наименьшая. С ростом размеров зерен концентрация структурных дефектов и носителей заряда уменьшается. Одновременно растет энергия, требуемая для разориентации зерен. Поэтому в процессе экструзии степень разрушения текстуры с температурой ослабляется. При раз-

мере зерен ~ 200 мкм создаются оптимальные условия для максимальной степени текстуры в образце.

Уменьшение концентрации структурных дефектов и рост степени текстуры с ростом d сопровождаются уменьшением электронной части и ростом фононной части теплопроводности. Дальнейшее увеличение размеров зерен из-за энергии ориентации зерен и степени текстуры в образцах при деформации несколько ослабляетя. Одновременно ослабляется и разориентация зерен в процессе экструзии. Это приводит к насыщению решёткой части теплопроводности.

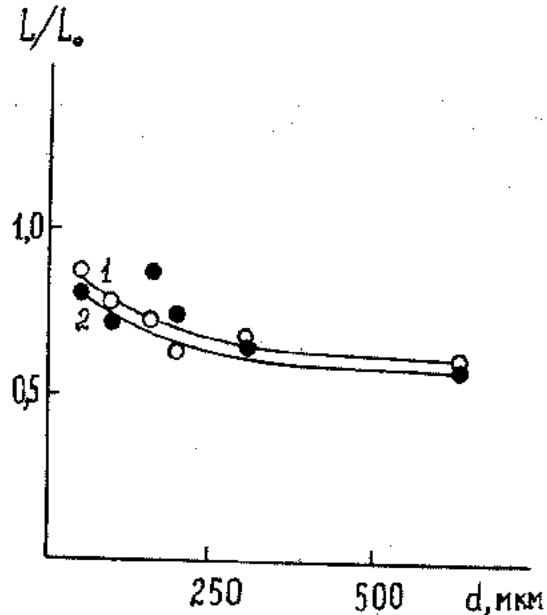


Рис.3 Зависимость числа Лоренца в образцах до (1) и после (2) термообработки от размеров зерен.

При термообработке происходит частичное разрушение текстуры и 'заличивание' структурных дефектов. 'Заличивание' дефектов приводит к уменьшению концентрации носителей тока и решеточная теплопроводность при этом растет. Совместный анализ электрических и тепловых параметров показывает, что в рассеивании фононов в образцах при $\sim 77\text{K}$ превалирующую роль играет текстура, а электроны при $\sim 77\text{K}$, в основном, рассеиваются на структурных дефектах.

На рис.3 представлена зависимость L/L_0 от d при $\sim 77\text{K}$, где L_0 - зоммерфельдовское значение числа Лоренца. При малых значениях d соотношение L/L_0 приближается к единице, что вероятно обусловлено ростом концентрации носителей тока с уменьшением размеров зерен.

- [1] М.М. Тагиев, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов. Неорганические материалы. 1994.Т.30.№ 3. с.375-378.
- [2] М.М. Тагиев, Д.Ш. Абдинов. Неорганические материалы. 1995.Т.31.№11.с.1405-1407
- [3] С.С. Горелик, М.Я. Дащевский. М.: Металлургия.1988. 574 с.

- [4] А.С. Охотин, А.С. Пушкинский, Р.П. Боровиков, И.А. Симонов. М., Наука, 1974, с.168.
- [5] И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко. Л. Наука. 1977. с.151.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ С РАЗЛИЧНЫМИ...

E.G. Cəferov, M.M. Tağıyev

**MÜXTƏLİF ÖLÇÜLÜ DƏNƏCİKLİ $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ BƏRK MƏHLULLU EKSTRUZİYA NÜMUNƏLƏRİNİN
İSTİLİK KEÇİRMƏSİ**

Ekstruziya olunmuş $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ berk mehlulunda 77-300 K temperatur intervalında, $\sim 74 \cdot 10^4$ A/m magnit sahə intensivliyinədək zərreciklərin ölçülərini istilikkeçirmə emsalına təsiri tədqiq olunmuşdur. Elektron və qəfəs istilikkeçirmə emsalları hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, qəfəs istilik keçiriciliyinin qiyməti zərreciklərin ölçüləri və tekstura dərəcəsi ilə müəyyən olunur.

E.G. Djafarov, M.M. Tagiyev

**THERMAL CONDUCTIVITY OF THE EXTRUDED SAMPLES OF $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ SOLID SOLUTION WITH
DIFFERENT GRAIN SIZE**

The effect grain size on the thermal conductivity of the extruded samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ solid solution in the temperature range 77-300 K. and magnetic field strength up to $\sim 74 \cdot 10^4$ A/m have been investigated. It is found that lattice part of heat conduction is determined, basically, by sample texture, that depends on a grain size.

Дата поступления: 26.04.00

Редактор: Д.Ш. Абдинов