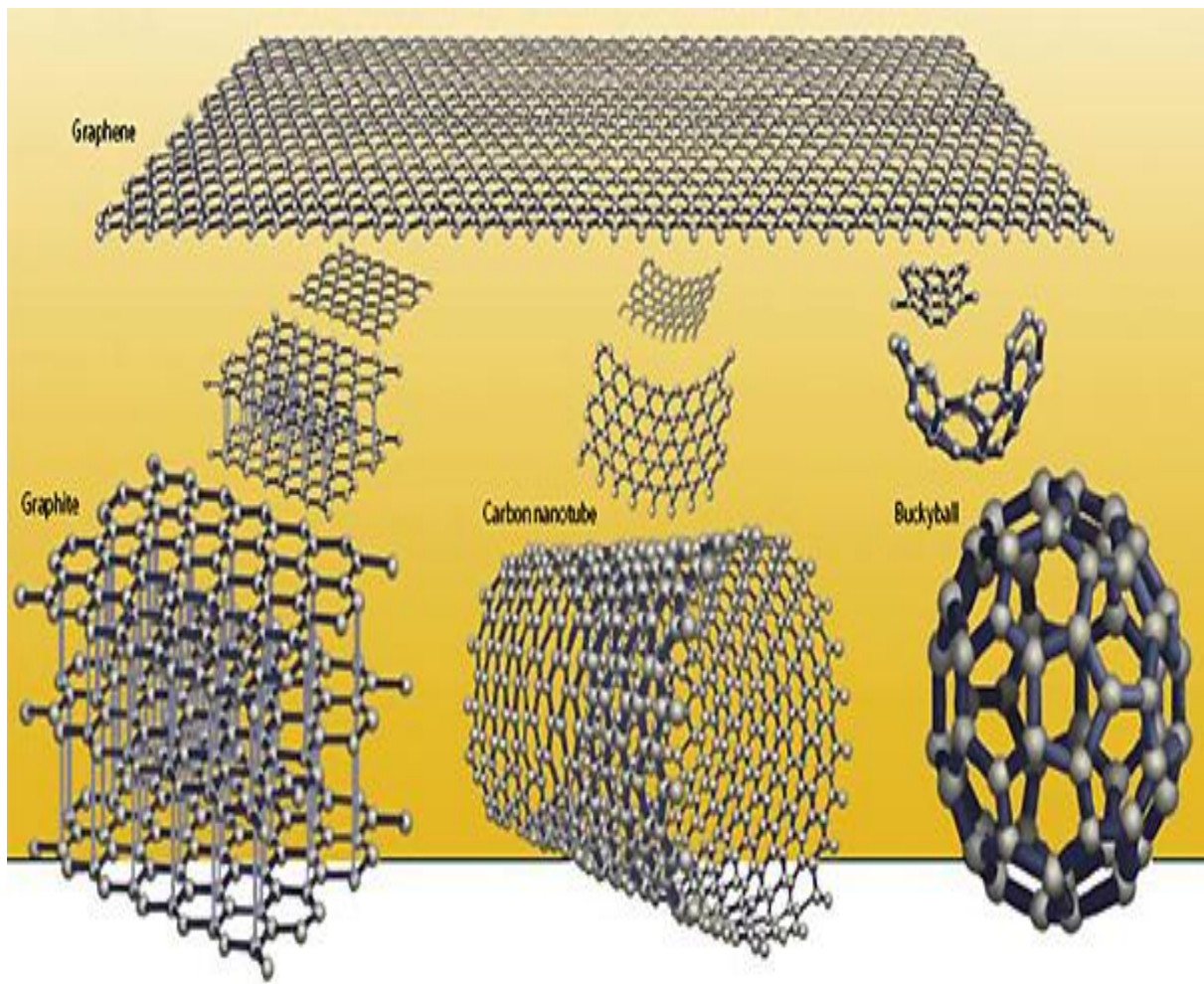


CHAPTER I
OPTO AND NANO-ELECTRONICS



**OPTICAL SPECTROSCOPY of GaS NANOPARTICLES
FORMED via LASER ABLATION**

A.M. Pashayev¹, K.R. Allahverdiyev^{1*}, E.Y. Salayev², B.H. Tagiyev^{1,2}

¹*National Aviation Academy of Azerbaijan*

²*Azerbaijan National Academy of Sciences, Institute of Physics*

kerim.allahverdi@gmail.com

Bulk single crystals of GaS were grown by Bridgman method. Nanoparticles of quasi 2-D GaS crystals were obtained by laser ablation technique and characterized by: •XRF; •GDOES; •SEM and TEM; •UV-VIS absorption. Nanoparticles were ablated by using the line $\lambda = 248$ nm of excimer KrF laser operated at $f = 50$ Hz with pulse duration $\tau = 4$ ns and maximum energy 200 mJ. Obtained results are analyzed with respect to particle size. Absorption spectra of particles with diameter less than 18 nm turned out to be shifted in the blue range of spectra. This result is consisted with a weak confinement effect on Wannier-Mott type excitons.

1. INTRODUCTION

For the last years our research groups at the National Aviation Academy of Azerbaijan, Scientific-Research Institute of Transport and Aviocosmic Problems, and the TÜBITAK, Marmara Research Centre, Materials Institute have been focused on layered semiconductors, specifically, GaSe, InSe and GaS due to increasing interest of their NLO and other applications (photovoltaics, particle detection etc.). We used the LA (Laser Ablation) method to obtain the nanoparticles of these materials with a given size and to examine elemental content (XRF- X- ray Fluorescence, GDOES- Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy), structural (X- ray, TEM- Transition Electron Microscopy, and SEM- Scanning Electron Microscopy), optical (absorption in VIS- Visible, near-, and mid- IR- Infrared, PL (photoluminescence) also in confocal geometry), vibrational (Raman and confocal Raman spectroscopy).

2. METHODOLOGY

The starting materials were prepared by mixing quantities of high-purity (99.999%) gallium and sulfur pellets in the atomic proportion 1/1. Especially un-doped GaS crystals were grown by the Bridgman-Stockbarger method in an evacuated quartz tube (10^{-5} Torr). GaS single crystals 20 mm in diameter and 60 mm in length with yellow color were successfully obtained.

Nanoparticles were grown by home built LA apparatus during stay of Prof. K. Allahverdiyev at the Institute of Material Sciences, Tsukuba University, Tsukuba, Japan (Prof. K. Allahverdiyev are indebted to Prof. S. Onari for his hospitality during stay at Tsukuba University). KrF Excimer laser at 248 nm (COHERENT COMPex 201), with the repetition frequency $f = 10$ Hz and pulse duration $\tau = 10$ ns, 25 mJ and 200 mJ pulses were used and the particles were deposited at different gas pressures. In the present paper the results only for nanoparticles deposited onto the quartz plates will be presented and discussed.

3. RESULTS

Growth from the melt (Bridgman method) provided large single crystals sufficiently homogeneous and free of defects which allows the fabrication of samples destined for optical or transport phenomena measurements. A little thin slice of single-crystal sample was ground into

powder and its XRD pattern was recorded. The results showed the presence of diffractions characteristic of hexagonal phase for GaS (D_{6h}^4 space group). The XRD pattern indicated that the as-prepared products have high crystallinity. The cell parameters are in agreement with that presented in [1]. Elemental content analysis of grown crystals are as follows: the results obtained by the GDOES confirmed nearly stoichiometry content (49.5 at % of Ga and 49.3 at% of S). XRF measurements performed on series of GaS crystals showed nearly the same content. Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) analysis indicated only presence of O (oxygen) element in the spectrum, indicating the high purity of grown crystals.

The average size of grown GaS nanoparticles were controlled by a change in the pressure of the noble gases and the laser energy. The size of grown particles was estimated by direct observation with a TEM operated at 200 kV. All measurements were carried out at room temperature.

The particles with the size in the range of 5 – 10 nm were obtained at conditions- when the shape of plume was close to the theoretical one (upper right Picture presented in Fig. 1). Spectral dependences of optical density of grown particles versus gas pressure (Ar and He) for GaS particles for different laser powers were built, analyzed and by using these data absorption gap versus gas pressure were built. It was established that characteristic feature of these dependences is that with increasing gas pressure optical density shifts to lower energies. It was seen that absorption gap increases with increasing pressure up to about 0.5 Torr (He gas, laser pulse power 200 mJ and He gas, laser pulse power 25 mJ) and then decreases. With increasing the distance between the target and substrate gas pressure value from which the gap of particles start to decrease and shifts to higher gas pressure (at ~ 0.1 - 0.14 Torr at distance 30 mm and at ~ 0.22 Torr at distance 60 mm).

We associate the blue shift in the optical absorption spectra of GaS with decreasing the particle sizes to the presence of nanocrystals in the quantum size regime (nearly same as it was reported earlier for GaS and InSe [2]). According to Brus [3] an analytical expression for the first excited electronic state of the quantum particle is:

$$E = \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} + \text{polarization terms} \quad (1)$$

where: the first term is the quantum energy of localization; the second term is the Coulomb attraction; the third term (smaller term) arises from Coulomb interaction in the presence of a crystalline surface; R is the radius of the particle; m_e^* and m_h^* are the effective masses of electron and hole, respectively, and e is the charge of an electron, ϵ is the dielectric constant at the optical frequency. The value of E represents the energy shift with respect to the value of the band gap for bulk crystal. It was shown, that for nanoparticles of GaS the combination of Coulomb term and relatively large effective masses (compared to GaAs, InSb etc.) keeps the excited state energy near the bulk forbidden gap for diameters larger than approximately 20 nm (very similar to that for GaSe and InSe).

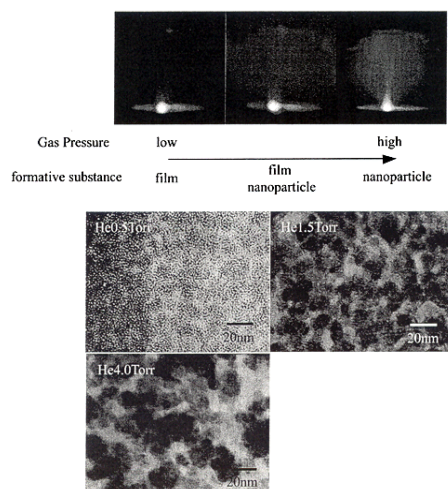


Figure 1. Shape of plume formed during ablation in dependence on the gas pressure (less than 0.05 Torr- upper left; 0.5 Torr-middle; 1.5 Torr- right). Lower 3 pictures represent the TEM of GaS particles ablated at different He gas pressure (results are very similar to those obtained for GaSe crystals).

4. CONCLUSIONS

1. High optical quality crystals of GaS were grown by the Bridgman-Stockbarger method having a size of 20 mm in diameter and 60 mm in length.

2. The nanoparticles of GaS have been synthesized using LA method. The size of nanoparticles was successfully controlled by selection of the experimental parameters of rare gas species of Ar or He: at pressures lower than 0.1 Torr the particles with diameter more than 15 nm were obtained. Increasing the gas pressure more than 0.1 Torr results to formation of particles with diameter 5 nm and less (at gas pressure 1 Torr). Further increasing the pressure leads to increasing the particle sizes (12 nm at 5 Torr).

3. Blue shift in the optical absorption spectra of GaS with decreasing the particle sizes was explained by presence of nanocrystals in the quantum size regime. These results are consistent with a perturbation of GaS band structure due to carrier confinement, resulting in a widening of the forbidden gap.

REFERENCES

1. K. Maschke, and F. Levy, "Landolt-Bornstein Numerical Data and International Relationship in Science and Technology, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics", Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo, Vol. III/17f, p. 530 (1983).
2. A. Pashayev, B. Tunaboylu, K. Allahverdiyev, E. Salaev, B. Tagiyev, "Linear and NLO Spectroscopy of GaSe and InSe Nanoparticles Formed via Laser Ablation" et al., accepted for publication in Proceedings of SPIE, (2015).
3. L. E. Brus, "Electron-electron and Electron-hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State", J. Chem. Phys., v. 80, pp. 1403-1411(1984).

SENSING OF CONTAMINATIONS ON WATER AND EARTH SURFACES BY LIDAR DEVELOPED AT NAA

A.M. Pashayev, B.H. Tagiyev, K.R. Allahverdiyev, I.Z. Sadikhov*

National Aviation Academy (NAA)

ilham-sadixov@mail.com

A new laser induced fluorescence KA-14 LIDAR system for detecting of oil spills on the sea surface was employed at the National Aviation Academy of Azerbaijan. This LIDAR is the first performing these kind of research not only on the Azerbaijan beach of Caspian sea, but also on the earth places of Absheron peninsula, where oil-gas production takes place.

1. INTRODUCTION

The Light Induced Fluorescence method (LIF) has the unique capability to identify oil on backgrounds that include water, beaches, soil, ice, and snow. LIDAR (Light Identification Detection and Ranging) represents an active remote sensing technique used for atmospheric, water basins, soil and forestry monitoring [1]. If oils are irradiated by UV radiation, the light is absorbed and a portion of its energy is emitted as fluorescence. Different oils reveal different spectra [2].

For the last years our Lasers and Applications research group at the NAA of Azerbaijan, Scientific-Research Institute of Transport and Aviocosmic Problems have been focused on remote sensing of oil spills on a water surface. Fluorescence KA-14 LIDAR was developed and built.

2. METHODOLOGY

Developed LIDAR consists of three units: the laser emitter, receiver and spectrum analyzer. The third harmonics of a Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm) laser (QUANTEL, Big Sky Laser Series, CFR 200, $\lambda = 355$ nm, pulse duration 7 ns, repetition rate 20 Hz, energy per pulse 60 mJ, energy bistability $< 2\%$, beam divergence < 3.5 mrad, beam diameter 5.35 mm) was used for the excitation of the fluorescence spectra of mineral oils spilled on a water and earth surface (latter have been taken from the places where oil-gas production takes place). The laser sends a pulse at wavelength of 355 nm toward the target object, causing the latter to fluoresce. The fluorescence signal is collected by a telescope (Newtonian- type) of 200 mm aperture and transmitted to the spectrum analyzer via the optical fiber.

Two types of spectrum analyzer have been used: • **first-** based on OMA ((Optical Multichannel Analyzer) (grating spectrometer (OCEANOPTICS, model Maya 2000 Pro) with CCD camera)). This analyzer allows registration of the detailed spectrum of fluorescence in the spectral range of 380 – 750 nm; • **second-** based on multichannel optical detector (LICEL GmbH, Multispectral LIDAR Detector. Spectral sensitivity is in the range of 300 – 880 nm). We used such an analyzer at a second stage, for the routine measurements (signal was detected in this case by the PMTs (Photomultiplier)). This multispectral detector allows simultaneous detection of multiple spectrometer wavelengths. It is based on a multianode, metal- channel- dynode PMT. 32 photocatode elements together with 32 single photon counting systems provide 2-dimensional, spectral and range resolved data (range resolution- not less than 7.5 m).

The signal from the output of CCD camera (PMTs in the case of multichannel optical detector) is directed to the analog-to-digital converter, from where it continues to a computer, in

which signals are preprocessed and recorded. General view and technical parameters of developed LIDAR is presented in Fig. 1 and Table 1, respectively.

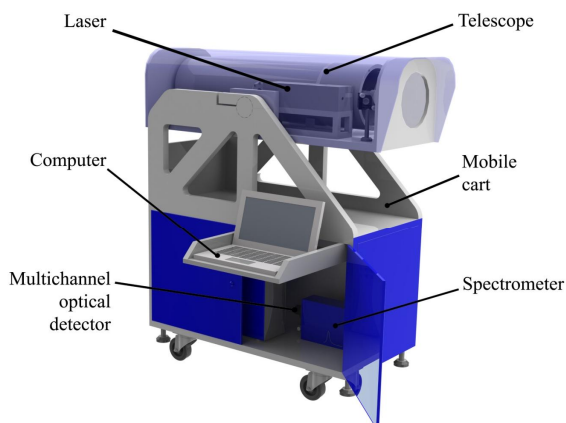


Figure 1. General view of the fluorescence KA-14 LIDAR developed at the NAA of Azerbaijan (upper and lower pictures). The laser sends a pulse at wavelength of 355 nm toward the target object, causing the latter to fluoresce. Part of the radiation is caught by the receiving telescope and transmitted to the spectrometer or to the multichannel optical detector.

Table 1.

Technical characteristics of KA-14 LIDAR for monitoring the liquid and solid dirty spices taking place on the water and earth surfaces during oil-gas production.

No	PARAMETER	VALUE
1	wavelength of laser excitation	355 nm
2	diameter of telescope (Newtonian- type)	200 mm
3	coefficient of multiplying the diameter of laser radiation by the collimator	not less than 3
4	range of angular measurements of telescope relative to horizon	from -20 to +20 degree
5	spectral resolution	6 nm
6	spectral range of measurements	300 – 800 nm
7	number of spectral channels	32
8	maximal distance of ranging	250 m

3. RESULTS

The typical fluorescence response of the Caspian Sea water covered by an optically thin oil film with UV laser source consists of wide band with a maximum in the UV range for light refined oils and in the visible range (420–490 nm) for the crude oils [2]. Our measurements were performed according to the next sequence: •first- background measurement was done with closed output of the laser beam (the laser was in operation); •then the measurements of the fluorescence spectra of given subject (oil, benzene and other spices) were performed; •finally, the background spectrum was subtracted from the fluorescence spectrum of a given subject and required spectrum was registered for future analysis; •signal accumulation time was ~120 second. Some results of measurements performed by our LIDAR from the distances ~40 m are presented below. Fig. 2 represents the emission spectra of the Caspian sea water and crude oil on water surface. Spectra were taken from Kala Gas-oil Production Firm of the Absheron peninsula of Azerbaijan.

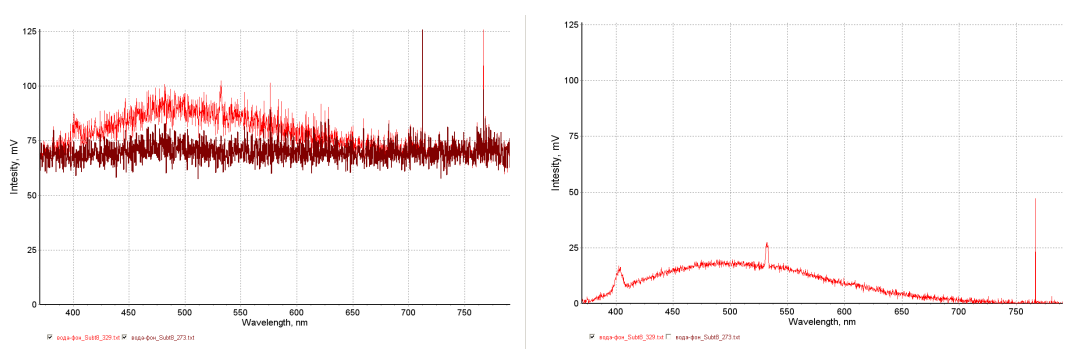


Figure 2. Fluorescence spectra of sea water (left figure- brown curve) and oil spills on the surface of sea water (left figure- red curve) on a distance of 60 m. Right Figure shows the difference between red and Brown curves. Peak at ~ 402 nm at right Figure is due to Raman scattering line of water and peak at ~ 532 nm are due to “technical peculiarities” of optical system, which do not allow to block totally second harmonic of 1064 laser line. It is seen that developed system allows to make reliable detection of oil spills on water surface by “Maya 2000” Ocean Optics system at least in the distance ranges of 40-60 m.

Measurements performed at Pirallahi Oil-gas Production Enterprize at Qala, Absheron peninsula, showed, that it is possible to measure oil spills at a distances up to 200 m The results will published later.

4. CONCLUSIONS

The research described above focuses on the following objectives: •fluorescence KA-14 LIDAR was developed at the NAA of Azerbaijan for detecting the oil spills and other dirty spices taking place on water surface of the Azerbaijan part of Caspian sea and dirty spices, taking place during oil-gas extraction; •preliminary results showed that developed LIDAR may be successfully used for the detection of the fluorescence pectra of oil spills on the Caspian sea water surface from the distances up to ~ 200 m.

This work was supported by the State Oil Company of Azerbaijan Republic (SOCAR) in a frame of Project “Control of the Environment by LIDAR During Oil-Gas Production” under Contract No1 and the authors are gratefully acknowledge this support.

REFERENCES

1. T. Hengstermann, and R. Reuter, “Laser Remote Sensing of Pollution of the Sea: a Quantitative Approach,” European Association of Remote Sensing Laboratories, *Advances in Remote Sensing*, v. 1, pp. 152-169 (1992).
2. S. Patsayeva, V. Yuzhakov, V. Varlamov, R. Barbini, R. Fantoni, C. Frassanito, and A. Palucci, “Laser Spectroscopy of Mineral Oils on the Water Surface,” Proc. EARSeL-SIG-Workshop LIDAR, Dresden/FRG, June 16-17, pp. 106–114 (2000).

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ТЕРМООБРАБОТАННЫХ
СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ Ge-Si

М.А. Магеррамов, М.А. Рамазанов¹, З.А. Агамалиев¹,

З.М. Захрабекова², В.К. Кязимова²

¹Бакинский Государственный Университет,

²Институт Физики НАН Азербайджана

zohrab@physics.ab.az

На основе холловских измерений показано, что термическая обработка сложнолегированных медью и мелкой акцепторной примесью (Al; Ga; In) кристаллов $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,25$) при 1050-1080К приводит к образованию в них дополнительных электроактивных центров, с энергетическими уровнями расположенными выше первого акцепторного состояния меди. Энергия активации этих центров растёт линейно с содержанием кремния в кристалле. Показано, что наиболее вероятной моделью для этих центров являются комплексы из пар, состоящих из замещающих атомов Cu_s и Al_s (или Ga_s ; In_s) или из межузельных атомов Cu_i и замещающих атомов Al_s (или Ga_s ; In_s).

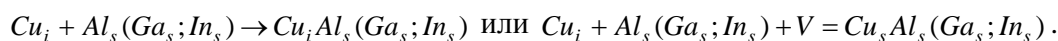
В последние годы достигнуты значительные успехи в деле выращивания и контролируемого легирования типичными мелкими примесями (Al, Ga, In, As, Sb) кристаллов системы Ge-Si консервативными и неконсервативными методами. Это обстоятельство даёт возможность проводить более углублённые исследования, направленные на изучение взаимодействия примесей в сложнолегированных кристаллах твёрдых растворов Ge-Si, приводящих к образованию различных электроактивных центров.

В настоящей работе, на основе холловских измерений, изучено влияние высокотемпературной обработки на спектр примесных состояний в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,25$), сложнолегированных одной из типичных мелких акцепторных примесей (Al, Ga, In) и быстродиффундирующей, трёхкратно акцепторной примесью меди.

Цель работы – определение возможности и условий образования в кристаллах Ge и Ge-Si электроактивных комплексов между быстродиффундирующей примесью меди и мелкими примесями.

Кристаллы Ge и Ge-Si с содержанием Si до 25 ат.%, легированные одновременно Al (или Ga; In) и сурьмой, выращивались модернизированным методом Бриджмена. Заметим, что сурьма использовалась в качестве вспомогательной мелкой донорной примеси для управления степенью компенсации примесных уровней исследуемых примесей. Это необходимо для проявления в холловских измерениях новых дополнительных уровней, возникающих в запрещённой зоне кристалла. В зависимости от соотношения концентраций мелких акцепторов и примеси сурьмы, образцы обладали электронной или дырочной проводимостью. Последующее легирование этих образцов медью проводили диффузионным методом при температуре максимальной растворимости этой примеси в кристаллах (1150-1175 К). Температурные зависимости концентраций свободных носителей заряда в комплексно легированных образцах, вычисленные на основе холловских измерений, проявляют соответствующие акцепторные состояния замещающих атомов меди (Cu_s), в зависимости от соотношения концентраций мелких акцепторов ($N_{Al;Ga;In}$) и сурьмы (N_{Sb}). Последующая термическая обработка этих кристаллов в

интервале 1050-1150 К показала, что во всех образцах, закалённых с 1050-1080 К, возникают дополнительные глубокие уровни, расположенные выше первого уровня Cu_s . На температурных зависимостях концентрации свободных носителей заряда в матрице эти уровни проявляются в кристаллах с $N_{Al;Ga;In}$ порядка 10^{16}см^{-3} , в которых акцепторные уровни мелкой примеси и нижнего уровня меди сильно- или полностью компенсированы. Для установления природы этих уровней, были проведены эксперименты по отжигу образцов при температурах 550-570 К [1]. Результаты проведённых исследований показали, что при этих температурах происходит распад дополнительных акцепторов и отжиг в течении 20 часов приводит к их полному исчезновению. Анализ экспериментальных данных, полученных в этом направлении, для образцов с различным исходным содержанием примесей и соответствующих литературных данных, показывает, что наиболее вероятными кандидатами для объяснения природы дополнительных электроактивных центров являются комплексы из пар, состоящих из замещающих атомов Cu_s и Al_s (или Ga_s ; In_s) или из межузельных атомов Cu_i и замещающих атомов Al_s (или Ga_s ; In_s). Процесс образования этих пар кристаллах Ge и Ge-Si, подвергнутых термообработке в интервале 1050-1080 К, можно представить в следующем виде. Избыточная концентрация меди, по сравнению с равновесной, при температуре отжига переходит из узлов в междоузлия $Cu_s \rightarrow Cu_i + V$ (V -вакансия). Часть меди, находившаяся в стоках в электрически пассивном состоянии, переходит из стоков в междоузлия (стоки Cu) $\rightarrow Cu_i$. При температурах 1050-1080 К замещающие атомы мелких акцепторов, находящиеся в узлах решётки, отрицательно заряжены, а межузельные атомы меди положительно [1]. Достаточно мобильные положительно заряженные атомы меди, мигрируя в матрице, взаимодействуют с отрицательно заряженными атомами мелких акцепторов и образуют электроактивные пары



Вакансии и оставшиеся атомы Cu_i в процессе закалки переходят в стоки Cu_i , $V \rightarrow$ стоки.

Энергии активации (E_k) и концентрации дополнительных электроактивных комплексов (N_k) проводили по данным температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда в кристаллах. Искомые параметры E_k и N_k вычисляли путём подгонки теоретических кривых к экспериментальным с использованием метода наименьших квадратов.

Результаты определения энергии активации электроактивных комплексов в кристаллах показывают линейный рост E_k с содержанием кремния в матрице, для всех трёх исследованных систем, которые описываются соотношениями:

$$\begin{array}{ll} Ge_{1-x}Si_x \langle Cu, Al \rangle & E_k^x = E_v + (E_k^0 + 320x) \text{ мэВ} = (52 + 320x) \text{ мэВ} \text{ (акцептор)} \\ Ge_{1-x}Si_x \langle Cu, Ga \rangle & E_k^x = E_v + (E_k^0 + 320x) \text{ мэВ} = (52 + 320x) \text{ мэВ} \text{ (акцептор)} \\ Ge_{1-x}Si_x \langle Cu, In \rangle & E_k^x = E_v + (E_k^0 + 320x) \text{ мэВ} = (52 + 320x) \text{ мэВ} \text{ (донор)} \end{array}$$

Представленные выше результаты показывают необходимость учёта генерации дополнительных глубоких центров при использовании метода прецизионного управления концентрацией примеси меди в кристаллах $Ge_{1-x}Si_x$ [2], содержащих мелкие акцепторные примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аждаров Г.Х., З.М. Зейналов, Захрабекова З.М., Кязимова А.И. / Изв. РАН. 2010. Т.55. №3. С.499.
2. Фистуль В.И., Яковенко А.Г. // Легирование полупроводников. М.: Metallurgy, 1982. 244с.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF OBTAINING AND STRUCTURE OF NANOCOMPOSITES BASED ON ISATACTIC PP AND MAGNETITE (Fe₃O₄)

A.M. Maharramov, M.A. Ramazanov, H.A. Shirinova

Baku State University, NanoResearch Laboratory

h.shirinova@bk.ru

Magnetic nanocomposites generally comprise of magnetic nanoparticles, embedded in polymer matrix. In the last few years, the need to obtain new lightweight and inexpensive magnetic materials promoted the development of magnetic polymer based composites. In this work different amountsof magnetite (Fe₃O₄)nanoparticles were added to polypropylen matrix and nanocomposites were studied by optic microscope and SEM.

Nanoparticles of magnetite (Fe₃O₄)were synthesized by co-precipitation method from an aqueous solution, containing iron salts and a base, at room temperature in ambient atmosphere. As a result, the mean diameter of magnetite Fe₃O₄ nanoparticles varies from 7 to 15 nm. The morphology of synthesized powder was characterized by SEM microscope (JEOL-JSM7600F). The crystalline structure of magnetite nanoparticles was characterized by X-ray powder diffractometer (Philips X-pert). The magnetic polymer nanocomposites, containing these magnetite nanoparticles in isotactic PP matrix, were manufactured by ex-situ method. Composites were prepared with different amounts of magnetite nanoparticles, namely 1%, 3%, 5%, 7%, 10% by weight. Thickness and diameter of samples are equal to 100 μm and 4 cm.

The distribution of magnetite(Fe₃O₄) nanoparticles in the polymer matrix was studied by optical (Zeiss Axio Imager A2m) and scanning electron microscopy (SEM, Jeol JSM-767F)

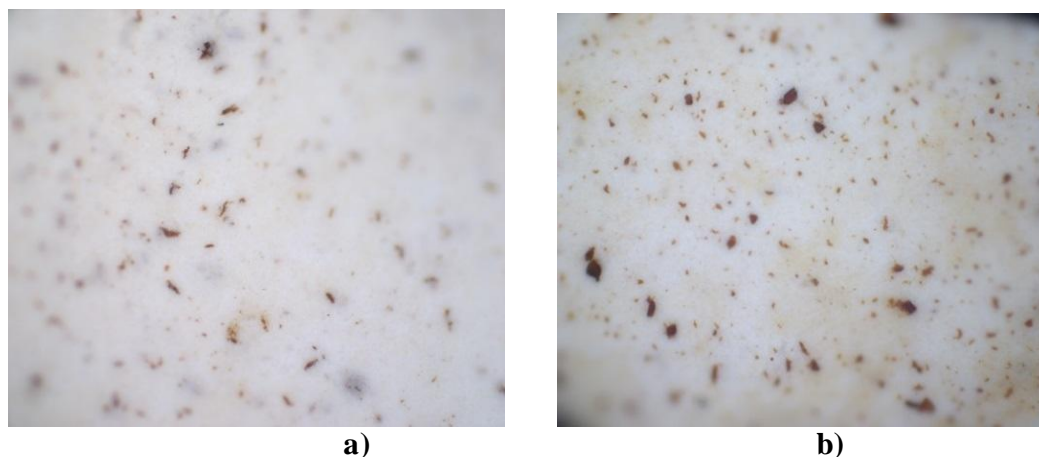


Figure 1. Studies of the microstructure of the magnetic polymer nanocomposites by an optical microscope a) PP+5%Fe₃O₄ b) PP+7%Fe₃O

It can be seen from the Figure 1 that the distribution of particles improves with increasing of concentration.

Studies of the microstructure of the magnetic polymer nanocomposites namely 5% and 7% by SEM are shown in Figure 2.

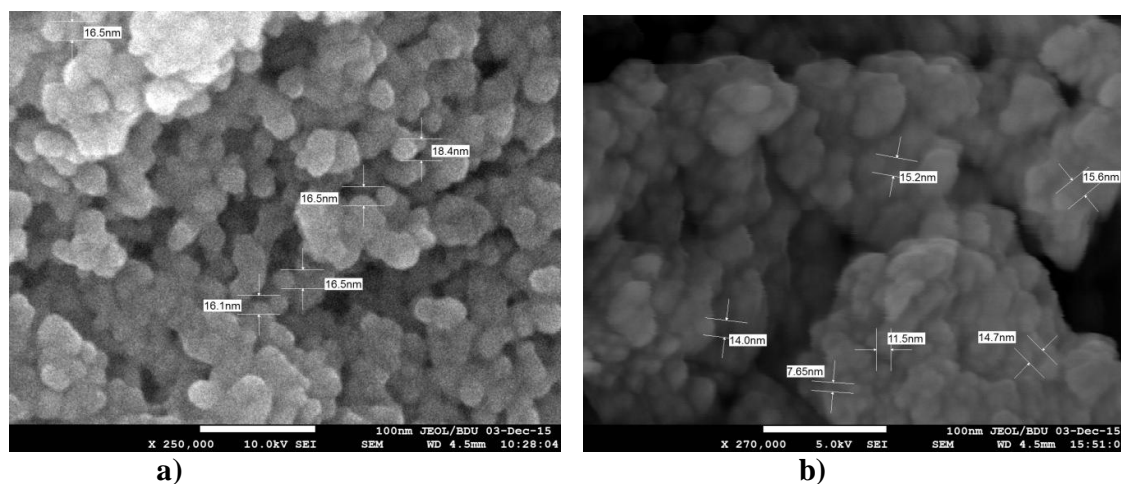


Figure 2. SEM images of nanocomposites

a) PP+5%Fe₃O₄ b) PP+7%Fe₃O₄

SEM images show that for PP+5%Fe₃O₄ nanocomposite average size of nanoparticles is 16nm and for PP+7%Fe₃O₄ nanocomposites average size of nanoparticles is 15nm. Agglomerations, occurred in both case, which contain quite high content of Fe₃O₄ nanoparticles. But average size of nanoparticles in polymer is not so higher than initial size of nanoparticles.

REFERENCE

1. Wilson JL, Poddar P, Frey NA, Srikanth H, Mohamed K, Harmon JP, Kotha S, Wachsmuth J (2004) "Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles" *J Appl Phys* 95:1439–1443
2. Rajput AB, Rahaman SJ, Sarkhel G, Patra MK, Vadera SR, Singru PM, Yagci Y, Ghosh NN (2013) "Synthesis, characterization, and properties of flexible magnetic nanocomposites of cobalt ferrite–polybenzoxazine–linear low-density polyethylene" *J Appl Polym Sci* 128:3726-3733
3. Chung Y-C, Choi JW, Choi MW, Chun BC (2012) "Characterization of flexibly linked shape memory polyurethane composite with magnetic property" *Thermoplast Compos Mater* 25:283–303
4. Yang TI, Brown RNC, Kempel LC, Kofinas P (2008) "Magnetodielectric properties of polymer-Fe₃O₄ nanocomposites" *J Magn Magn Mater* 320
5. Daniel JC, Schuppiser JL, Tricot M (1982) "Magnetic polymer latex and preparation process" U.S. Patent no. 4358388; Ramírez LP, Landfester K (2003)

**ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В ОБЛАСТИ
СПЛОШНОГО СПЕКТРА ТОНКИХ ПЛЕНОК GaSe
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**А.Г. Казым-заде¹, В.М. Салманов¹, А.Г. Гусейнов¹,
А.А. Салманова², А.Х. Динчер³, Р.М. Мамедов¹**

¹Бакинский Государственный Университет, ²Азербайджанский Государственный
Университет Нефти и Промышленности, ³Карский Университет, Турция

[vagif_Salmanov @ yahoo.com](mailto:vagif_Salmanov@yahoo.com)

Исследованы излучательные рекомбинации неравновесных носителей тока в тонких кристаллах GaSe, генерированных при возбуждении кристалла лазерным излучением с энергией (3,51 эВ), намного превышающей ширину запрещенной зоны кристалла. Выявленные полосы излучений в длинноволновой области спектра связаны с дефектами и примесями, в частности, избыточными атомами селена.

В глубине сплошного спектра поглощения многих полупроводников наблюдаются пики, которые можно интерпретировать как экситонные состояния, связанные с минимумами зон более глубоких, чем зоны, образующие край фундаментального поглощения. Но эти пики могут соответствовать и особенностям Ван-Хова, расположенным в симметричных точках зоны Бриллюэна [1]. В последнем случае возникает вопрос о возможной роли экситонов, образующихся в частности, около седловых точек. Образование таких состояний, и их стабильность изучена недостаточно, поэтому исследования поглощения за краем фундаментального поглощения представляют значительный интерес. Проведение таких исследований требует наличие тонких кристаллов с относительно малым значением коэффициента поглощения выше края, отсутствием поверхностных дефектов, а также мощного лазерного излучения с перестраиваемой частотой в широком диапазоне энергий. На наш взгляд, слоистые кристаллы типа A_3B_6 , ярким представителем которых является GaSe, удобные объекты для проведения таких экспериментов. Как известно, в этих кристаллах между слоями имеются слабая Ван-дер-Ваальсова связь, что позволяет осуществить скол вдоль плоскости спайности и получить образцы с толщинами вплоть до доли микрона. Отсутствие оборванных связей практически исключает возможности образования поверхностных уровней (концентрация поверхностных примесей на два порядка меньше чем в обычных полупроводниках) и эти кристаллы обладают высококачественными естественными зеркальными поверхностями. Ввиду того, что коэффициент поглощения выше края, мал ($\alpha \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$ в классических полупроводниках типа Ge, Si,...), можно было уверенно изучать их оптические свойства при достаточно больших энергиях, пользуясь измерениями пропускания и фотолюминесценции.

Нами в глубине сплошного спектра тонких пленок GaSe обнаружена фотолюминесценция с энергией, намного превышающей край фундаментального поглощения (ширина запрещенной зоны GaSe составляет $E_g \sim 2,02 \text{ эВ}$). Толщина исследуемых образцов была от долей микрона до 2-4 микрон. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG лазер (LQ529B) со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длиной волны 1064, 532, 355 нм и с перестраиваемой длиной волны в диапазоне от 410-710 нм.

Длительность лазерного импульса составляла $\Delta t = 1 \cdot 10^{-8}$ сек., максимальная энергия излучения ~ 135 мДж. Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. Спектры фотолюминесценции тонких пленок GaSe исследовались с помощью автоматизированного монохроматора с двойной дисперсией M833, с компьютерным управлением и детектором излучения, регистрирующим излучение в диапазоне длины волны 350–2000 нм.

При возбуждении образцов GaSe 3-й гармоникой Nd:YAG лазера ($\lambda = 355$ нм), были обнаружены отчетливые линии излучения в области длин волн 355–375 нм (рис.1). Спектры люминесценции исследованных образцов состоят из двух линий с максимумами $\lambda_1 = 362$ нм ($\sim 3,43$ эВ) и $\lambda_2 = 372$ нм ($\sim 3,33$ эВ). На рис. 1 также представлена линия излучения лазера с длиной волны $\lambda = 355$ нм. Наблюдаемая в излучении линия с максимумом λ_2 полностью коррелирует с соответствующим пиком в глубине области собственного поглощения, наблюдающимся в работе [2]. Авторы этой работы связывают эту линию поглощения с глубокими экситонами (deep excitons), образовавшимися около седловой точки. Тот факт, что соответствующий аналог линии излучения с максимумом $\lambda_1 = 362$ нм отсутствует в спектре поглощения, по-видимому, свидетельствует о том, что эта линия связана с дефектами или примесями, обладающими, однако, той спецификой, что их уровни располагаются в области сплошного спектра, превышающей край собственного поглощения.

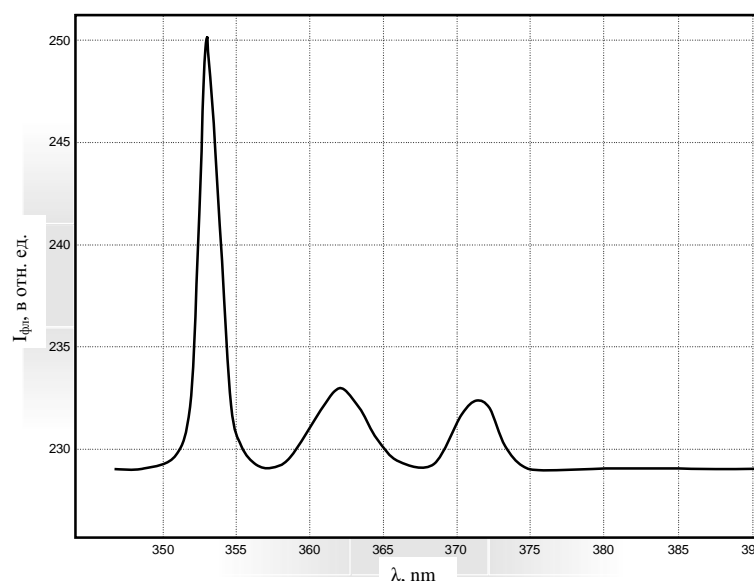


Рис. 1. Спектры излучения тонких пленок GaSe за краем фундаментального поглощения.

При исследовании спектров излучения тонких пленок GaSe, в длинноволновой области спектра обнаружена еще одна линия излучения с максимумом ~ 707 нм (рис.2). Интенсивность этой линии намного (~ 5 раз) превышает интенсивность линий излучения, наблюдавшихся в области сплошного спектра. Расположение этого пика в примесной области спектра позволяет предположить, что он обусловлен наличием избыточных атомов селена.

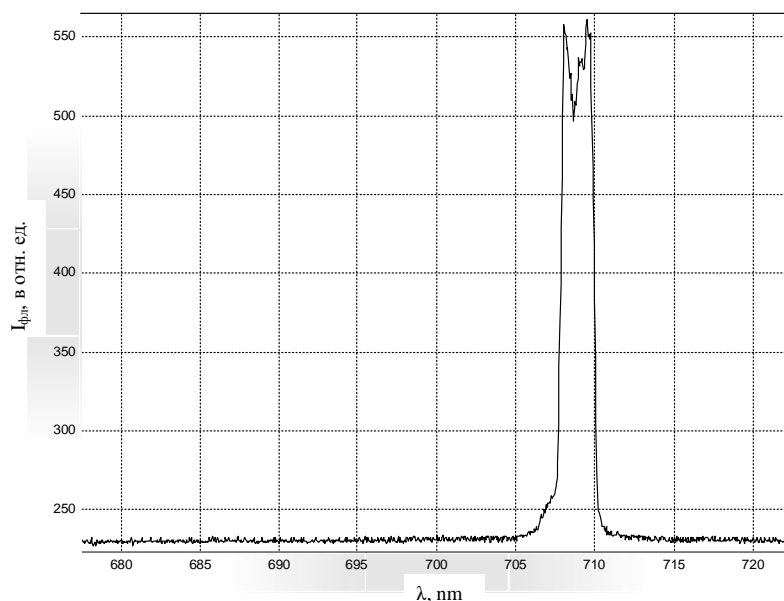


Рис. 2. Спектр излучения тонких пленок GaSe в области примесного поглощения.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что кристаллы GaSe являются удобными объектами для исследования оптического поглощения и люминесценции за краем основного поглощения. Наличие значительной чувствительности в этой области свидетельствует о высоком качестве естественных поверхностных слоев и позволяет утверждать, что кристаллы GaSe могут быть использованы в качестве источников излучения в коротковолновой области спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. V. Rybkovskiy, N. R. Arutyunyan, A. S. Orekhov, I. A. Gromchenko, I. V. Vorobiev, A. V. Osadchy, E. Yu. Salaev, T. K. Baykara, K. R. Allakhverdiev, and E. D. Obratsova. Size-induced effects in gallium selenide electronic structure: The influence of interlayer interactions.// Phys. Rev. B84, 085314 – Published 25 August 2011
2. А.И. Савчук, Н.П. Гавалешко, Г.Д. Делевский, З.Д. Ковалюк, УФЖ 1972, т.17, с.1548-1552.

**RADİASİYA İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ POLİPROPİLEN (PP)
VƏ GÜMÜŞ SULFİD (Ag_2S) ƏSASINDA PP/ Ag_2S NANOKOMPOZİTLƏRİN
SONOEMULSİYA ÜSULU İLƏ ALINMASI VƏ QURULUŞU**

M.Ə. Ramazanov, S.Q. Nuriyeva, İ.A. Məmmədli

Bakı Dövlət Universiteti

aliyeva-s@list.ru, i.ilah199218@gmail.com

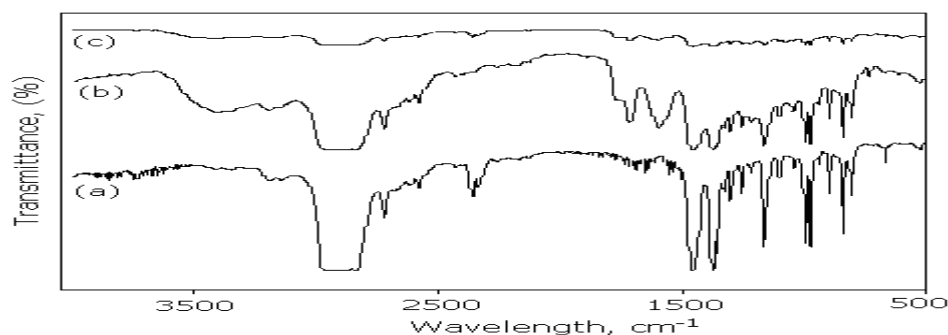
Tədqiq olunan işdə kombinasiyalı metodla alınmış izotaktik polipropilen və gümüş sulfid əsaslı nanokompozitlərin alınma texnologiyası işlənmiş və polimer nanokompozitin quruluşunda baş verən dəyişikliklər, nanohissəciklərin forması, paylanması və ölçüsü tədqiq olunmuşdur.

Son illərdə üzvi polimerlərə daxil edilmiş qeyri-üzvi nanohissəciklərə əsaslı alınmış materialların tədqiqində perspektivli nəticələr əldə edilmişdir. Gümüş sulfid (Ag_2S) nanohissəciklərinə marağın artması onların unikal elektrik, termoelektrik, optik və fotoqolvonik xassələri ilə bağlıdır [1-3]. Tərkibində Ag_2S nanohissəcikləri olan nanokompozitlər bu xassələrinə görə günəş elementi, yarımkeçirici, fotodetektor, sensor, ekranlaşdırıcı örtük, radio dalğaların aktiv adsorberi və infraqırmızı şüalanmanın polyarlaşdırıcısı kimi müxtəlif cihazlarda geniş tətbiq sahələrinə malikdir [4-5]. Bundan başqa Ag_2S əsaslı polimer nanokompozitin xassələri polimerin sintez üsuluna çox həssasdır və polimerin quruluşundan kifayət qədər asılıdır. Polimer Ag_2S nanohissəciklərinin matrisdə ölçülərinə və paylanmasına stabilləşdirici və quruluş yaradan molekul kimi təsir göstərir. Digər tərəfdən qeyri-üzvi və üzvi materialların birləşməsi hər ikifazanın xassələrinin özündə cəmləməsinə və daha yaxşı nəticələrin əldə olunmasına səbəb olur [6].

Qeyd etmək lazımdır ki, bəzi polimerlərin radiasiya (γ -şüa) ilə modifikasiya etdikdə onların xassələrində dəyişikliklər yaranır. Belə şüalanmanın təsiri ilə baş verən dəyişikliklər əsasən üçün geniş araşdırma mövzusu olmuşdur. Polimerlərdə qamma şüaların təsiri ilə dəyişikliklərin öyrənilməsi mövzusu polimer üçün uyğun stabil sistemin yaradılması baxımından da maraqlıdır. Müəyyən edilmişdir ki, radiasiya təsiri polimerlərdə kimyəvi dəyişikliklərin, həmçinin tikilmələr, zəncirin dağılması, müxtəlif kimyəvi qrupların yaranmasına səbəb olur. Onların optik xassələrini araşdırdıqda isə qadağan olunmuş zonanın eninin azalması müşahidə olunur [7-9].

Polimer/yarımkeçirici nanokompozitlərin hazırlanması üçün bir çox üsullar işlənib hazırlanmışdır. Tədqiq olunan işdə isə polipropilen (PP) və gümüş sulfid əsaslı (PP/ Ag_2S) nanokompozitin alınması prosesində ultrasəs və mikroemulsiya metodlarını tətbiq edilərək kombinasiyalı alınma üsulu tədqiq edilmiş [10], həmçinin sintez zamanı polipropilenin aktivliyini artırmaq üçün onun tozunu ^{60}Co izotopunun γ -şüaları ilə müxtəlif dozalarda (15, 30, 50 kGy) şüalandırılmış və radiasiyanın polimer nanokompozitin quruluşuna, morfolojiyasına təsiri öyrənilmişdir.

γ şüaların PP polimerinin quruluşunda hansı effektiv dəyişikliklərə səbəb olmasını müəyyən etmək üçün modifikasiya olunmamış, γ şüaları ilə modifikasiya olunmuş polimer və həmin polimer əsasında alınmış PP/ Ag_2S nanokompozitin İQ spektrləri şəkil 1-də göstərilmişdir.



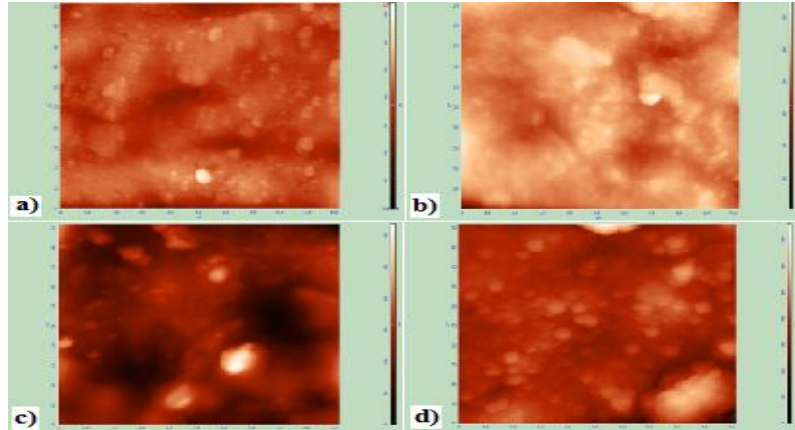
Şək.1. Modifikasiya olunmamış PP(a), γ -şüası ilə modifikasiya olunmuş (b) PP və həmin polimer əsasında alınmış PP/Ag₂S (c) nanokompozitin İQ spektrləri

1167, 997 və 972 cm^{-1} zolaqları polimerin izotaktik olduğunu göstərir. 2950 və 2870-2880 cm^{-1} pikləri CH₃ qruplarının asimmetrik və simmetrik valent rəqslərinə, 2920 və 2838 cm^{-1} pikləri isə CH₂ qruplarının asimmetrik valent rəqslərinə uyğun gəlir. Şüalanmadan sonra bəzi xarakteristik piklərin (1167, 997 cm^{-1}) yoxa çıxması müşahidə olunur. Bu da polimer zəncirinin dağılması deməkdir. 2838, 1462 və 1378 cm^{-1} pikləri də müəyyən dərəcədə itir. Beləliklə metil və metilen qruplarının C-H rabitələri qırılır. Demək olar ki, şüalanma CH₃ qruplarının sayını azaldaraq onları CH₂ qruplarına çevirir və polipropilen zəncirində tikilmələrə səbəb olur. γ şüalanmadan sonra polimerdə hər hansı bir kəskin pikin yaranması müşahidə olunmur. Yalnız 3370-3400 cm^{-1} intervalında geniş bir zolaq müşahidə olunur ki, bu da O-H hidrosil qruplarına uyğun gəlir. Bu isə şüalanmanın təsirindən polimer zəncirdə hidrosil qruplarının formalaşdığını göstərir. Həmçinin 1600-1715 cm^{-1} dalğa uzunluqları oblastında zolaqlar yaranır ki, bu da C=O qruplarının yaranması deməkdir. Bu yeni qrupların yaranması şüalanma prosesinin vakuumda aparılmadığından irəli gələ bilər, yəni oksigen havadan götürülə bilər. PP+Ag₂S nanokompozitinin İQ spektrini tədqiqi 2838, 2722, 1716, 840 cm^{-1} piklərinin və 3370-3400 cm^{-1} dalğa uzunluğundakı intensivliklərinin azalması görünür. Həmçinin ilkin halda müşahidə olunan 1629, 1598 cm^{-1} pikləri də müşahidə olunmur. Bu isə həmin qrupların Ag₂S nanohissəcikləri ilə örtülməsinə dəlalət edir. Nəticədə şüalandırılmış polimerin nanohissəcik üçün optimal mühit olduğunu anlaşılar.

Şüalanma dozasının matrisdə nanohissəciklərin formalaşmasına təsirini tədqiq etmək üçün şəkil 2-də ilkin məhlulların sabit konsentrasiyasında (0,01M), müxtəlif dozalarda modifikasiya olunmuş polimerlərdən alınmış PP+Ag₂S nanokompozitlərinin atom qüvvə mikroskopik (AQM) təsvirləri göstərilmişdir.

AQM təsvirlərinin təhlilindən görünür ki, γ şüalanmadan sonra polimerin səthi daha hamar olur, yəni nümunənin səthinin quruluşu polimerdə yaranan aktiv mərkəzlərin hesabına dəyişir. Həmçinin, γ şüalanmanın dozasının artması ilə kompozitin həcmində Ag₂S nanohissəciklərinin miqdarının dəyişməsi, yəni müəyyən qiymətə kimi çoxalması müşahidə olunur.

Belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, polimerin bu nanokompozitdə funksiyası tək bağlayıcı kimi deyil, həm də gümüş sulfid hissəciklərinin aqlomerləşməsinin qarşısını almaqdır. Deməli nanohissəciklərin diametrini təsir edən faktorların parametrlərini uyğun seçərək idarə etmək olar. Beləliklə, γ şüalanmanın dozasını dəyişərək nanohissəciklərin formalaşması, paylanması və ölçüsünü idarə etmək olar. Tədqiqatlar nəticəsində gümüş sulfid nanohissəciklərinin polipropilen matrisdə bircins və homogen paylandığı müşahidə olundu.



Şək. 2. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış tozlardan alınmış PP+Ag₂S nanokompozitinin SEM təsvirləri: a) 0 kGy b) 15 kGy c) 30 kGy d) 50 kGy

ƏDƏBİYYAT

1. B. R. Sankapal, R. S. Mane, and C. D. Lokhande, “New chemical method for the preparation of Ag₂S thin films,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 63, no. 3, pp. 226–229, 2000.
2. S. S. Dhumure and C. D. Lokhande, “Studies on the preparation and characterization of chemically deposited Ag₂S films from an acidic bath,” *Solid Films*, vol. 240, no. 1-2, pp. 1–6, 1994.
3. I. A. Ezenwa, N. A. Okereke, and N. J. Egwunyenga, “Optical properties of chemical bath deposited Ag₂S thin films,” *International Journal of Science and Technology*, vol. 2, no. 3, pp.101–106, 2012.
4. Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, and S. Amemiya, “Potentiometric selectivity coefficients of ionselective electrodes part I. Inorganic cations,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, no. 10, pp. 1851–2082, 2000.
5. R. R. Pradhananga and A. Rajbhandari, “Low cost electrochemical sensors for silver, chloride, bromide and iodide ions,” *Scientific world*, vol. 6, no. 6, pp. 33–36, 2008.
6. A.M.Magerramov, M.A.Ramazanov, F.V.Gadzhieva, S.G.Aliyeva. The effect of the Temperature-time mode of crystallization on the morphology and properties of nanopomposites based on polypropylene and cadmium sulfide. *Elektronnaya obrabotka materialov*, 2011, No. 5, pp. 60-64
7. H. S. Virk and A. K. Srivastava, *J. Radiation Measurements* 34, 65 (2001).
8. Ravinder Singh, Kawaljeet Singh Samra, Ramneek Kumar and Lakhwant Singh, *J. Radiation Phys. and Chem.* 77, 575 (2008).
9. Mishra, R., Tripathy, S. P., Sinha, D., Dwivedi, K. K., Ghosh, S., Khathing, D. T., Müller, M., Fink, D. and Chung, W. H. (2000). *Nucl. Instr. Meth. B*, 168, 59.
10. A.M.Magerramov, M.A.Ramazanov, S.G.Nuriyeva, F.V.Hajiyeva, U.A.Hasanova. Structure and photoluminescence properties of polymer nanocomposites on the basis of polypropylene PP+Ag₂S. *Journal of optoelectronics and Biomedical Materials*. Vol7.2015.p39-45

**TACLİ BOŞALMANIN TƏSİRİ ALTINDA POLYARLAŞMA PROSESİNİN
PVDF/ZrO₂ POLİMER NANOKOMPOZİYA MATERİALLARININ
QURULUŞU VƏ LÜMINESSENSİYA XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ**

F.V. Hacıyeva, M.A.Ramazanov, A.M. Rəhimli

Bakı Dövlət Universiteti, NanoAraşdırmalar Laboratoriyası

mamed_r50@mail.ru

Verilmiş işdə taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşma prosesinin PVDF/ZrO₂ polimer nanokompozitiya materiallarının quruluşu və lüminessensiya xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polyarlaşma prosesi zamanı nanokompozisiyasının komponentləri arasında yaranan fazalararası sərhəddə yaranan yüklər hesabına yüksək daxili lokal sahə yaranır və bu sahənin təsiri altında nanokompozitlərdə əlavə lüminessent mərkəzlər yaranır və nəticədə lüminessensiyanın intensivliyi artır.

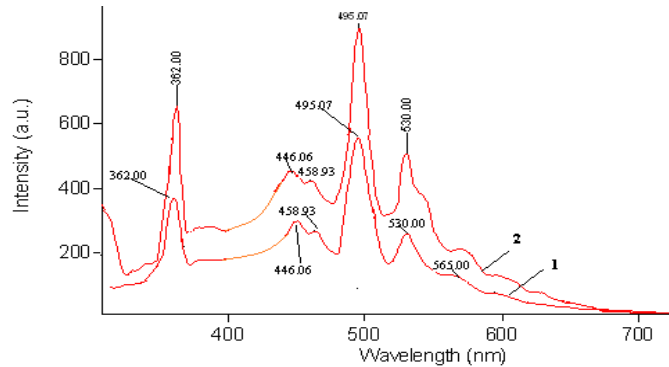
Polimer matrisdə yerləşən fotoaktiv nanohissəciklərin çox böyük kimyəvi aktivliyi malik olduğundan onlar matrisdə çox yüksək fazalararası qarşılıqlı təsirlər göstərir. Nanokompozitdə nanohissəciklərin ölçüləri formalaşan üstmolekulyar quruluşların ölçülərinə yaxın və ya bərabər olduğunda işığın təsiri altında polimerin makromolekulları yarımkeçirici doldurucuda yeni əlavə lüminessent mərkəzlər həyəcanlandırır [1-2]. Nanokompozisiyaların polyarlaşma prosesi zamanı kompozisiyaların komponentləri arasındakı maksvell relaksasiya müddətinin fərqi hesabına fazalararası sərhəddə elektrik yükləri yığılır və bu yüklər nanokompozitiyanın komponentləri arasındakı fazalararası qarşılıqlı təsirləri dəyişir. Nanokompozisiyalar 2 və ya daha çox və bir-birilə kompleks elektrofiziki və fiziki-mexaniki xassələrinə görə kəskin dəyişən komponentlərdən ibarət olduğundan onlarda laylararası polyarlaşma prosesinin baş verməsi mümkündür. Bu proseslərin baş vermə ehtimalı polyarlaşma şəraitindən, polimer matrisdə və polimer-doldurucu sərhəddində yük tələlərin konsentrasiyası və dərinliyindən çox güclü asılıdır. Bununla bağlı taclı boşalmanın təsiri altında aparılan polyarlaşma prosesinin nanokompozitlərin quruluş və lüminessent xassələrinə təsirinin öyrənilməsi çox böyük maraq kəsb edir.

Verilmiş işdə taclı boşalmanın təsiri altında baş verən polyarlaşma prosesinin PVDF+ZrO₂ əsaslı nanokompozisiyaların quruluşu və lüminessensiya xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Taclı boşalma ilə polyarlaşma prosesi iynə-müstəvi elektrodlar vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir. İynələrin diametri 0,3 mm, iynə və nümunə təbəqələri arasındakı məsafə 1 sm bərabər olur. Boşalma gərginliyi $U_t \approx 6-9$ kV, boşalma müddəti 5-10 dəqiqə təşkil etmişdir. Nümunələrin qalınlığı 100 mkm təşkil etmişdir. Təcrübədən əvvəl nümunələrin səthi xüsusi təmizlənmişdir. Daha sonra nümunələr yerə bağlanmış elektroda yerləşdirilmiş və 6 kV gərginlikdə nümunə səthindən 6×10^{-3} m məsafədə yerləşdirilmiş metallik iynələr vasitəsi ilə taclı boşalmaya məruz edilmişdir [3].

Həmçinin PVDF+ZrO₂ əsaslı nanokompozisiyaların taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşmadan öncə və sonra quruluşu atom-qüvvət mikroskopu vasitəsi ilə tədqiq edilmişdir. Skanetmə hava şəraitində rezonans tezliyi 40-97 Hs-ə və ucunun əyrilik radiusu 20 nm bərabər olan plazmakimyəvi üsulla hazırlanmış zondlarla Integra-Prima skanedic-zond mikroskopunda aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşmadan sonra nanokompozisiyaların səthinin quruluş elementlərinin xırdalanması baş verir [4].

PVDF+1%ZrO₂ əsaslı nanokompozisiyaların lüminessensiya spektrləri taclı boşalmadan öncə və sonra Cary Eclipse spektroflüorimetrində 300-700 nm dalğa uzunluğu intervalında tədqiq

edilmişdir. Lüminessensiya spektrləri nümunəni $\lambda_{ex}=265$ nm dalğa uzunluğunda həyəcanlandırılmaqla alınmışdır. Şəkil 1-də PVDF+ZrO₂ əsaslı nanokompozisiya materiallarının taclı boşalmaya məruz edilmədən öncə və sonra lüminessensiya spektrləri göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi lüminessensiya spektrində 389 nm, 446 nm, 458 nm, 495 nm, 530 nm, 565 nm piklər müşahidə edilir. Müəyyən edilmişdir ki, taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşmadan sonra lüminessensiyanın intensivliyi artmışdır və bu artma demək olar ki ZrO₂-nin polimerin matrisindəki bütün miqdarlarında müşahidə edilmişdir.



Şək. 1. PVDF+1%ZrO₂ əsaslı nanokompozisiya materiallarının taclı boşalmadan öncə (1) və sonra (2) lüminessensiya spektrləri.

Şəkildən görüldüyü kimi, PVDF+ZrO₂ nanokompozisiyanın lüminessensiyasının intensivliyi əsasən 330 nm, 360 nm, 378nm və 531 nm dalğa uzunluğundakı piklərdə müşahidə edilmişdir. Fərz edilir ki, polyarlaşma prosesi zamanı PVDF+ZrO₂ nanokompozisiyasının komponentləri arasında sərhəd yüklər hesabına çoxlu miqdarda elektrik yüklər yaranır. Bu yüklər hesabına yüksək daxili lokal sahə yaranır və bu sahənin təsiri altında nanokompozitlərdə əlavə lüminessent mərkəzlər yaranır və nəticədə lüminessensiyanın intensivliyi artır [5-6].

ƏDƏBİYYAT

1. A.D. Pomogaylo., A.S. Rozenberg., I.E. Uflyand Metal nanoparticles in polymers. Publishing House of Chemistry 2000, page 671
2. Y.T. Wonga, B. Ploss, Or Y.T., F.G. Snin «Polarization behavior of ferroelectric multilayered composite structures» J. Appl. Phys, 2003, vol. 93, № 7, p 341-345
3. M.F. Galihanov, D.A. Eremeyev, R.Ya.Deberdeev Study coronoelectrets based on polyethylene and silica //Materials Science -2003.№9. p. 24-29
4. M.A. Ramazanov, A.A. Ismayilov, O.B Tagiyev. New Luminescent Composite Materials On The Basis Of Polymer-Luminophor. j.Proceedings of SPIE. vol. 5257, 2003 Washington,USA p. 198-201
5. A.M.Magerramov, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva "Investigation of structure and electrophysical properties of nanocomposite materials on the basis of zirconium dioxide in isotactic polypropylene matrix" Journal of Ovonic Research, Vol. 9, No. 5, 2013, p. 133 – 141
6. M. A. Ramazanov, A. S. Quseynova Influence of polarization processes on the charge states and dielectric properties of polyethylene-based compositions with low-molecular additions PE+PbCrO₄ and PE+Cr Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, v. 7, №. 9-10, 2013, p.789

**THE TECHNOLOGY OF PREPARATION OF NANOCOMPOSITES ON THE
BASE OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE/TITANIUM NANOPARTICLES AND
INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURE**

A.B. Ahmadova, F.V. Hajiyeva, M.A. Ramazanov

Baku State University, NanoResearch Laboratory

mamed_r50@mail.ru

In this paper we report of obtaining novel nanocomposite structures based on isotactic polypropylene and nanoparticles of titanium. The distribution of titanium nanoparticles in the polymer matrix was studied by optical (Zeiss Axio Imager A2m) and scanning electron microscopy (SEM, Jeol JSM-767F). The IR spectra reveal that after the introduction of titanium nanoparticles in the polypropylene matrix there is a significant decrease in the intensity of the band at 2950 cm^{-1} and 2839 cm^{-1} which indicate on weakening CH stretching vibrations in the spectrum of polypropylene. SEM studies of polypropylene (PP) and nanocomposites based on PP+Ti showed that the introduction of nanoparticles in polypropylene leads to change of the supramolecular structure of the polymer and forming of a relatively ordered structure with the introduction of 1% of titanium nanoparticles in the polymer.

As advanced technologies are expanding, the need for novel functional materials significantly increases. Nowadays, materials with a special combination of properties (e.g., magnetic-transparent, conductive-transparent, catalytic-magnetic, etc.) are strictly required. Materials based on nano-sized metals will surely represent an adequate solution to many present and future technological demands, since they exhibit both novel properties and unique properties combinations. In recent years, the number of researches devoted to engineering of materials with special and practically important physical properties based on polymer composites containing metals nanoparticles significantly increased. Polymeric nanocomposite materials, composed of two or more phases, require the development of physical and chemical basis of preparation of new active elements by means of modification of its structure and properties. Polypropylene (PP) at the present time is one of the most prevalent synthetic thermoplastic polymer, that is widely applied in many fields. When PP is combined with metallic nanoparticles such as titanium nanoparticles at the nanometer level and varying the composition of the polymer matrix and titanium nanoparticles, their ratio, the degree of dispersion, and other characteristics of the filler, it is possible to prepare materials with a desired set of properties.

PP/Ti based polymer nanocomposites were prepared as follows: isotactic polypropylene was solved in toluene at a temperature of 120°C . Nanoparticles of titanium, which were obtained by electroexplosive technology, added to the polymer solution (the volume content of titanium 1%, 3%, 5%, 7%, 10%) at a temperature of 120°C without cooling the polymer solution and stirred for an hour to obtain a homogeneous mixture. The mixture was transferred to a Petri dish and dried in a vacuum oven in 24 hour. The thin film nanocomposite were obtained by hot pressing at the melting temperature of polypropylene and a pressure of 10 MPa. Cooling the film after hot pressing was carried out in water and the cooling rate was 20 degree/min .

Figure 1 shows the IR spectra of nanocomposites based on polypropylene with titanium nanoparticles.

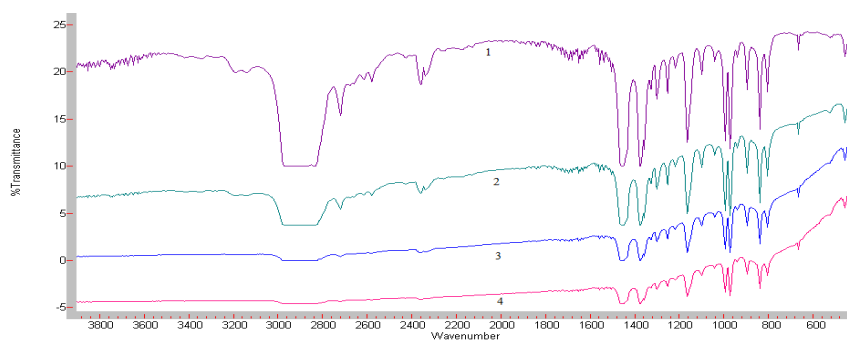


Figure 1. FTIR spectra for the pristine PP (1), PP+1%Ti (2), PP+3%Ti (3), PP+5%Ti (4)

The IR spectra reveal that after the introduction of titanium nanoparticles in the polypropylene matrix there is a significant decrease in the intensity of the band at 2950 cm^{-1} and 2839 cm^{-1} which indicate on weakening CH stretching vibrations in the spectrum of polypropylene. The distribution of titanium nanoparticles in the polymer matrix was studied by optical (Zeiss Axio Imager A2m) and scanning electron microscopy (SEM, Jeol JSM-767F). The surface of nanocomposites based on PP+Ti was studied by optical microscopy at various volume content of titanium. It was found that with increasing concentration of Ti nanoparticles the larger agglomerates formed in a matrix. SEM studies of polypropylene (PP) and nanocomposites based on PP+Ti showed that the introduction of nanoparticles in polypropylene leads to change of the supramolecular structure of the polymer and forming of a relatively ordered structure with the introduction of 1% of titanium nanoparticles in the polymer.

REFERENCE

1. A.D. Pomogaylo, A.S. Rozenberg, I.E.Uflyand. Metal nanoparticles in polymers. Publ: Chemistry, 2000, p.671
2. A.M. Magerramov, M.A. Ramazanov, F.V. Hajiyeva Properties and structure formation of cadmium sulphide nanocomposites with polypropylene J.Optoelectron. Adv. Mater.: Rapid Commun Vol. 2, No.11, 2008, p. 743-745
3. G.V. Kozlov Structure and properties of dispersion-filled polymer nanocomposites Advances of Physical Sciences, Vol 185, №1, p. 35-64
4. A.M. Magerramov, M.A. Ramazanov, F.V. Hajiyeva, V.M. Guliyeva Investigation of structure and electrophysical properties of nanocomposite materials on the basis of zirconium dioxide in isotactic polypropylene matrix. Journal of Ovonic Research Vol.9, №5, September-October 2013, p.133-141 USA
5. A.M. Magerramov, M.A. Ramazanov, F.V. Hajiyeva Study of the Structure and Dielectric Properties of Nanocomposites Based on Polypropylene and Zirconia Nanoparticles ISSN 1068_3755, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2013, Vol. 49, No. 5, pp. 355–358. © Allerton Press, Inc., 2013 USA

**TOPOLOGICAL INSULATOR BASED PHONONIC
CRYSTALS:FUNDAMENTAL AND APPLICATIONS**

A.M. Mamedov

Bilkent University, Ankara, Turkey

mamedov@bilkent.edu.tr

It is well known that metamaterials are artificially designed composite materials which can exhibit properties that cannot be found in nature. These properties can be electronic, magnetic, acoustic, or elastic and have, of late, come to include static properties [1]. In the context of acoustic metamaterials (AMM), these properties refer to the bulk modulus and density, and for elastic metamaterials, they refer to the moduli (bulk, shear, and anisotropic) and density of a designed composite material. AMM have the potential to achieve unique, unprecedented effective acoustic properties [2] while maintaining reasonable sample sizes. Analogous to their electromagnetic counterparts [3], these materials utilize engineered deep subwavelength microstructures, making effective-medium theory and effective properties appropriate. Unprecedented anomalous effective properties have been predicted and demonstrated using these designs, with negative acoustic and elastic properties drawing major interest due to the implications of new interface and shear modes, evanescent wave enhancement, and reversal Doppler effect and refraction [3].

On the other hand phononic or sonic crystals [2] utilize structures with periodic high impedance inclusions in a low impedance matrix. Numerous novel phenomena have been demonstrate using these crystals (focusing, negative refraction, tunneling, and wave guiding). Physically, these phenomena are caused by Bragg scattering in an array of unit cells near the first Brillouin-zone edge, when the wavelength in the matrix is comparable to the periodicity [4].

In the present work the acoustic band structure of a two-dimensional (2D) phononic crystal (PC) containing an organic ferroelectrics and topological insulator were investigated theoretically and numerically by the plane-wave-expansion (PWE) method [5]. Two-dimensional PC with square lattices composed of topological insulator cylindrical rods embedded in the organic ferroelectric matrix are studied to find the existence of stop bands for the waves of certain energy. This phononic bandgap - forbidden frequency range -allows sound to be controlled in many useful ways in structures that can act as sonic filters, waveguides or resonant cavities. Phononic band diagram $\omega = \omega(k)$ for a 2D PC, in which non dimensional frequencies $\omega a/2\pi c$ (c-velocity of wave) were plotted versus the wavevector k along the Γ -X-M- Γ path in the square Brillouin zone (BZ) show four stop bands in the frequency range 0.01-8.0 kHz. The ferroelectric properties of matrix and unusual properties of topological insulator give us ability to control the wave propagation through the PC in over a wide frequency range.

We study the 2D composites by solving the basic acoustic wave equation and use Bloch wave analysis to identify the band gaps.

The numerical results for the band structure are expressed in terms of the normalized or reduced frequency Ω , which is an expression of $(\omega a/2\pi c)$ and it ranges from 0 to 3.0. The calculated band structures of the 2D phononic crystal shown that there exists complete acoustic band gaps for the assumed model around 0.4 to 2.8. The complete band gap along the right-handed triangle Γ -X-M- Γ with vertices at $\Gamma = (0,0)$, X = $(\pi, 0)$ and M = (π, π) show us that the entire angular range of the wave propagation direction, while other directions are not forbidden within a certain range of frequencies. The density of states (DOS) as a function of frequency

were also computed. The phononic DOS were calculated by sampling k -points in the 2D BZ. We found the density of states as a function of frequency ω by doing a sum of all the bands over all the frequencies. DOS calculations are particularly important since some physical properties, such as thermal conductivity and specific heat, can be modified by changing the phonon density of states in a phononic crystal. Briefly, they provide insight into the microscopic and macroscopic properties.

The dispersion relation, $\omega(k)$, for the first and second bands were calculated. For this calculation, we have to calculate the full band diagram for all k -vectors in the first BZ, not like the band diagram calculated only along the Γ -X, X-M, and M- Γ directions in the first BZ. Like the band structure construction, we used the frequency-domain PWE method to create the equifrequency contours (EFC). They are illustrated in Figure. The plots provide a better understanding of how such dispersion influences acoustic velocity. Moreover, the contour plots of the associated dispersion surfaces are shown in figure. The EFC are at the intersection of the 3D dispersion curves with a horizontal plane and they provide an essential source of information. Eigenfrequency contours are especially informative about its qualitative shape.

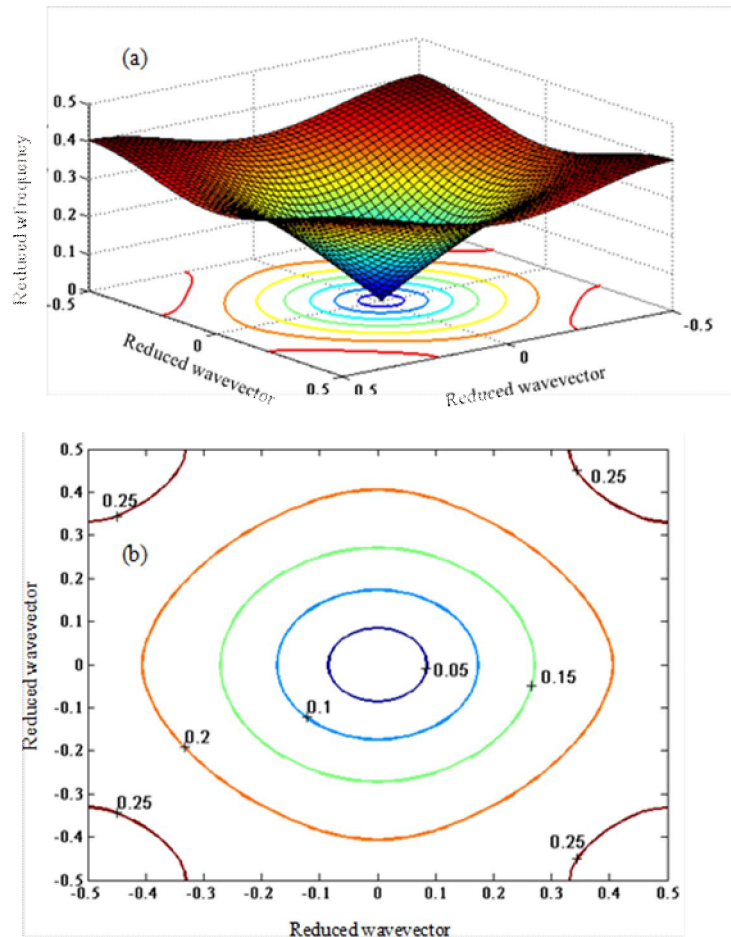


Figure 1. (a) The dispersion, $\omega(k)$, relation (band-diagram) for the first bands of the square phononic crystal, calculated for all k -vectors in the first Brillouin zone. (b) The equifrequency contours for the first bands zone.

By considering the acoustical wave vector and the group velocity as local parameters, the shape of the equifrequency contours can be used accurately to account for anisotropy. Circular dispersion in reduced k space means that the medium is an isotropic medium and the wavevector of the acoustic wave and the group velocity are parallel for any propagation direction. Therefore, in the material the velocity of the acoustic wave does not depend on the direction that the wave travels. As can be seen, the radius of the EFCs clearly increases as the frequency increases.

The equifrequency surfaces, of the incident wave along the Γ -X-M- Γ direction shows that local curvature of the EFCs deviates from circular symmetry. An equi-frequency plot of the 2nd band, which is a little bit more complicated than the 1st band, which exhibits a square-like contour. The case of a non-circular EFC, however, indicates anisotropic behavior. On the other hand, a square like contour also reflects some symmetry in a particular direction. This could especially be advantageous and even be more effective if the self collimation property of the phononic crystal is considered. It must be noted that the group velocity v_g is normal to the equifrequency contour but not collinear to the wave vector k . At each frequency, the energy flow direction is given by the normal to the equifrequency contour, and is in the direction of the maximum rate of change of frequencies. The calculated contours also allow us to analyze whether the phononic crystal can have negative density or not, depending on the sign of the dispersion slope. From the equi-frequency contour plots above, we can see that the radius of the circle increases with frequency. Hence, we can conclude that the dispersion slope is positive.

The unusually large angles ($\sim 180^\circ$) between the phase and group velocities of acoustic waves lead to many unusual wave phenomena observed at crystal-air or crystal-isotropic medium interfaces. In order to understand the dynamics of wave propagation, the concept of group velocity may be useful from the viewpoint of energy transportation. From [2], it follows that the envelope of the wave packet propagates with the velocity V_g . The direct calculation of the derivative of the dispersion relation calculated numerically is not always convenient and can give error. As shown in [2], the group velocity of the wave packet is equal to the velocity of energy transfer. Thus, by using the results of [2, 3] the group velocity can be always calculated more accurately, irrespective of the number of points in the dispersion curve. Therefore, we have calculated the group velocity along the high-symmetry directions Γ -X-M- Γ of the BZ. It is evident that the components of the group velocity versus the high symmetry direction (Γ -X-M) vary over a wide limits. The dependences V_g , which describe the wave packets of localized modes of any order exhibit (generally) a maximum at certain propagation constants. This means that the dispersion of group velocity can be positive, negative or zero [2]. It is worth mentioning that the group velocity of the waves is zero at the high symmetric point X meaning that there is no energy transfer at this point.

In this paper, we initially discussed the band structure of two dimensional phononic crystal composed of a topological material embedded in a polymer host. We use the plain wave expansion method to calculate band gaps in the acoustic band structure of the locally resonant phononic crystal. The results of this study illustrate that the width of the first band decreases and more phononic stop bands appear under the assumption of the fluid/solid approach. The findings of this paper may be useful to the improvements in the design of acoustic phononic crystals and they provide some perspectives in a way for designing acoustic filters or insulators.

REFERENCES

1. R.V. Craster and S. Guenneau, Acoustic Metamaterials: Negative Refraction, Imaging, Lensing and Cloaking. Springer, Heidelberg (2013) 323 p.

2. P.A. Deymier, Acoustic Metamaterials and Phononic Crystals. Springer, Heidelberg (2013) 386 p.
3. S.V. Gaponenko, Introduction to Nanophotonics. Cambridge University Press, Cambridge (UK) (2010) 485 p.
4. M. Maldovan, E.L.Thomas, Periodic materials and Interference Litography for Photonics, Phononics and Mechanics. Wiley-VCH, Verlag (2009) 333p.
5. M. S Kushwaha, P Halevi, L Dobrzynski, B. Djafari-Rouhani Acoustic band structure of periodic elastic composites. Phys Rev Lett. 1993;71(13):2022-2025.

**FACILE SYNTHESIS AND STRUCTURE OF GERMANIUM
NANOPARTICLES AND THEIR INTERACTION WITH BODY CELLS**

Osman Ersoy, Ali Karatutlu*, Mingying Song, Ann P Wheeler***,**

Yuanpeng Zhang** and Andrei Sapelkin*******

Queen Mary University of London, London, United Kingdom, o.ersoy@qmul.ac.uk

**Queen Mary University of London, London, United Kingdom, yuanpeng.zhang@qmul.ac.uk*

***Queen Mary University of London, London, United Kingdom, a.karatutlu@qmul.ac.uk*

****Queen Mary University of London, London, United Kingdom, n.tarakina@qmul.ac.uk*

*****Queen Mary University of London, United Kingdom, a.wheeler@qmul.ac.uk*

******Queen Mary University of London, London, United Kingdom, a.sapelkin @qmul.ac.uk*

A one-step bench top chemistry route to the synthesis of germanium (Ge) nanoparticles (NPs) around 3 nm in size were shown by using GeCl₄ as a precursor. It was indicated that this facile method can be utilised in ambient air and temperature so it has more advantages than the other synthesis routes. Luminescent free-standing Ge NPs were prepared as suspended in water or ethanol. In ethanol, photoluminescence emission of the Ge NPs was observed between 700-800 nm. Optical and morphological features of Ge NPs were correlated using transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The structure of the particles was determined by a core/shell model with a small crystalline core and an amorphous outer shell with a surface that was terminated by hydrogen. Investigation of toxicity of Ge NPs in HeLa cells was carried out and compared with commercial carboxyl coated Cd/ZnSe quantum dots. The toxicity test showed that Ge NPs are less toxic compared to commercial CdSe quantum dots.

**MƏSAMƏLİ SILİSIUM TOZUNUN KİMYƏVİ
AŞILAMA METODU İLƏ ALINMASI**

**F.Ə. Rüstəmov, N.H. Dərvişov, M.Z. Məmmədov,
V.E. Bağiyev, Y.Y. Bobrova, H.O. Qafarova, Z.A. Ağamalyev**

Bakı Dövlət Universiteti, Fizika Problemləri ETİ

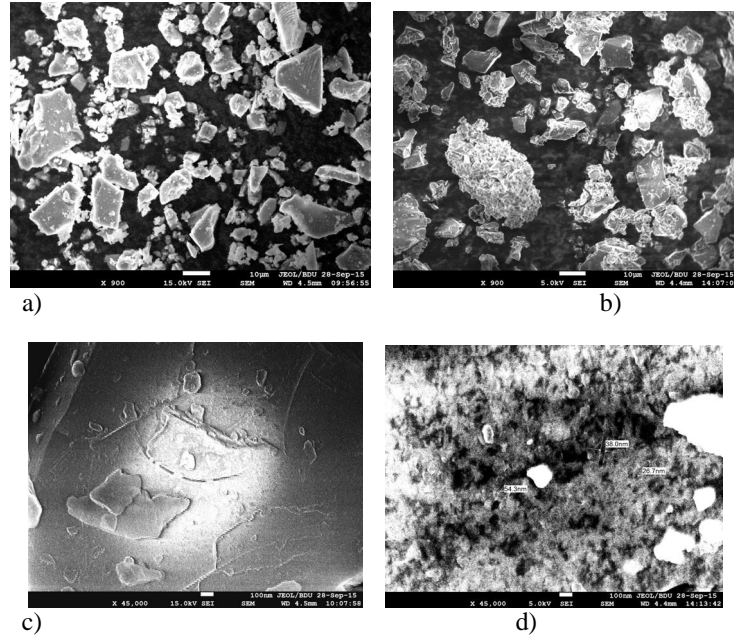
Məsaməli silisiumunun kimyəvi aşılama metodu ilə alınma texnologiyası işlənmişdir. P- və n- tipli silisiumunun kimyəvi aşılama modifikasiya olunmuş HF:HNO₃: CH₃COOH məhlulunda oksidləşdiricinin çatışmazlığı rejimində aparılmışdır. Alınmış nümunələrin morfolojiyası və fotoluminessensiya xassələri tədqiq edilmişdir.

Məsaməli silisium tozu adətən iki texnoloji üsulla alınır. Birinci üsulla məsaməli silisium təbəqəsi elektrokimyəvi və ya kimyəvi aşılama üsulu ilə silisium lövhəsi üzərində alınır. Sonra bu təbəqə silisium lövhəsindən ayrılaraq, ultrasəs vannasında üyüdülmür. Nəticədə məsaməli silisiumun təmiz şəkildə tozu alınır [1]. Lakin bu üsulla praktiki tətbiq üçün lazım olan qədər məsaməli silisium tozu hazırlamaq problemlidir və baha başa gəlir. İkinci üsulla əvvəlcə silisium kristal mexaniki yolla kürəvi dəyirməyə üyüdülmür, sonra alınan toz dənələri uyğun aşılama məhlulunda kimyəvi aşılama mərhələsinə məruz qalır. Adətən aşılama üçün tətbiq edilən məhlul 4:1:20 həcmi nisbətində götürülmüş HF (49%), HNO₃ (65%) və H₂O qarışığından ibarətdir və məsaməli silisiumun formalaşma reaksiyasının arasıkəsilməz etmək üçün məhlula tədricən HNO₃ damcıları əlavə olunur [2]. Bu halda alınan tozlar dənəcikləri silisium kristallitlərinin üzərini nazik səthlə örtmüş məsaməli silisium qatından ibarət olur. Bu üsulla, prinsipcə, kifayət qədər toz halında məsaməli silisium almaq olur, lakin bu üsulun çıxışı kifayət qədər azdır. Bundan başqa bu məhlulu kəsilməz və intensiv olaraq qarışdırmaq tələb olunur. Bu da onunla əlaqədardır ki, məsaməli silisium qıdırofobdur və suda islanmır.

Bu işdə məsaməli silisium tozunun modifikasiya olunmuş məhlulda alınması metodikası işlənmişdir. Əvvəl p- və n -tip silisium təbəqələri kürəvi dəyirməyə üyüdülmür hissəciklərinin ölçüləri 5 mkm- dən kiçik olan silisium tozu alınır. Aşılama məhlulu olaraq 1200:1:800 həcmi nisbətdə götürülmüş plavik turşusu (49%), nitrat turşusu (65%) və sirkə turşusu qarışığı seçilmişdir. Aşılama məhlulunda sirkə turşusunun kifayət qədər olması silisium kristallitlərinin yaxşı islanmasını təmin edir. Aşılama şəffaf polipropilen qabda maqnit qarışdırıcısının üstündə aparılır. Əvvəl qaba silisium tozu, sonra isə aşılama məhlulu tökülür. Qabarcıqlarla müşayiət olunan reaksiya bir dəqiqədən sonra başlayır. Məsaməli silisium toz dənələrinin alınması məhlulun səthinə onların çıxması ilə müşayiət olunur ki, onlar da məhlulun səthindən yığılırlar. Bu prosesdə zaman keçdikcə reaksiyanın sürəti azalır, ona görə məsaməli silisiumun formalaşmasının arasıkəsilməz edilməsi üçün məhlula periodik olaraq damcılarla nitrat turşusu əlavə edilməli və məhlul arada aralıq qarışdırılmalıdır ki, onun bütün kristallitlərə təsirini təmin etmək mümkün olsun.

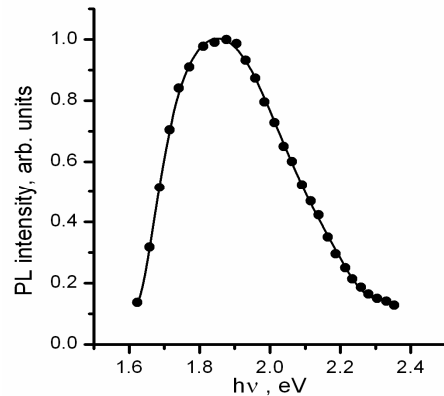
Göstərilən üsul ilə alınmış məsaməli silisium tozu vizual olaraq qonur-narıncı rəngdə olub otaq temperaturunda qırmızı rəngli fotoluminessensiyaya malikdir.

Şəkil 1-də silisium tozunun kimyəvi aşılama olmadan əvvəlki və sonrakı 900 və 4500 böyütmələrdə SEM şəkilləri verilmişdir. Göründüyü kimi kristallitlərin səthində alınan məsaməli silisium səthin morfolojiyasını tam dəyişir və səth nahamar olur.



Şəkil 1. Kristallitlərin səthinin məsaməli silisiumsuz (a və c) və məsaməli silisium qatının yaranmasından sonra (b və d) SEM təsviri.

Alınmış məsaməli silisium tozunun fotoluminessensiyasının şüalanma spektrləri tədqiq edilmişdir (Şəkil 2). Şüalanma spektrləri 320 nm dalğa uzunluğundakı işıqla həyəcanlanmışdır. Bütün nümunələr otaq temperaturunda, yarımənə 0.85 eV olub, fotoluminessensiyanın maksimumu 661 nm-ə düşən qırmızı luminessensiya malikdirlər və bu silisium lövhələri üzərində alınan məsaməli silisiumun şüalanma spektrlərinə tam uyğundur [3].



Şəkil 2. Məsaməli silisium tozunun fotoluminessensiya spektri

ƏDƏBİYYAT

1. Lopez J. et al. Synthesis of colloidal solution with silicon nanocrystals from porous silicon. *Nanoscale Research Letters*, **9**, 2014, 571
2. Manilov A.I., Litvinenko S.V., Alekseev S.A., Kuznetsov G.V., Skryshevsky V.A. Use of powders and composites based on porous and crystalline silicon in the hydrogen power industry. *Ukr. J. Phys.* **55**, **8**, 2010, 929.
3. Rustamov F.A., Darvishov N.H., Bagiev V.E., Mamedov M.Z., Bobrova E.Y., Qafarova H.O. Determination of size and bandgap distribution of Si nanoparticles from photoluminescence excitation and emission spectra in n-type stain etched porous silicon. *J. Luminescence*, **154**, 2014, 224

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ZnO/PMMA НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК**

Р.Дж. Касумова, Г.М. Мамедов, Ш.А. Шамилова

Бакинский Государственный Университет

shahla_shamilova@mail.ru

В представленной работе тщательно описана технология получения тонких пленок ZnO. Изучены оптические свойства и морфология поверхностей наноконпозитов. Теоретически исследовано частотное преобразование ZnO/PMMA структур с учетом фазовых эффектов, которые позволяют выявить пути повышения эффективности преобразования. Аналитическим методом также оценено ожидаемое преобразование эффективности на различных длинах волн лазерного излучения. Методика анализа оптических генераций, проделанная в данной работе, может быть использована для других наноконпозитных пленок.

Оксид цинка (ZnO) является нетоксичным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 3.30$ эВ, n-типа электропроводности. Среди различных применений, таких как лазерные диоды [1], пьезоэлектрические преобразователи [2], транзисторы [3] и люминофоры [4], ZnO, также используется в качестве буферного прозрачного слоя в солнечных элементах на основе диселенида меди-индия-галлия (CIGS) [5]. Как правило, для применения устройств солнечных элементов, ZnO наносят с помощью ВЧ-распыления, из-за его относительно низкой стоимости осаждения. Недостатками использования такого метода являются высокая стоимость оборудования и сложность эксплуатации. ZnO также может быть выращен электрохимическим методом осаждения [6, 7], который имеет низкую стоимость оборудования, производства и прост в эксплуатации. Другим существенным преимуществом метода осаждения тонких пленок является, низкая температура обработки, позволяющая контролировать толщину пленки и различные формы подложек. Этот метод также позволяет избежать использования вакуумных систем, позволяющих рост пленок в нормальных лабораторных условиях [8].

В настоящей работе, наноструктурные тонкие пленки (40-100 нм) ZnO были осаждены на поверхность пленок PMMA/SnO₂ электрохимическим осаждением.

Перед осаждением, подложки тщательно промывались деионизированной водой и высушены азотной продувкой. Пленки осаждались при комнатной температуре с потенциалом осаждения -1.2 V. Для того, чтобы пленки были толщиной в 200 нм, осаждение проводилось в течение 3-4 минут [9].

Тонкие пленки ZnO были электроосаждены с использованием обычной трехэлектродной системой, с графитовой пластиной анодного электрода и Ag/AgCl как вспомогательный электрод. Водный раствор содержал 0,1 М нитрата цинка (Zn(NO₃)₂•6H₂O) растворенный в 150 мл деионизированной воды. Температуру поддерживали при 80°C (± 2°C). Образцы размерами 10×8 мм² были выращены при различных катодных потенциалах между (-0.9 ÷ -1.1V) относительно Ag/AgCl. Пленки отжигались в течение 15 минут при 550 °C в атмосфере аргона. Изучение морфологии поверхности пленок проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Оптические спектры поглощения были сняты с помощью УФ-видимого спектрометра для определения края поглощения и ширины запрещенной зоны ZnO пленок.

Как правило, для определения фазы и кристаллографического анализа был проведен рентгеноструктурный анализ на отожженных ZnO пленок, полученных при различных

потенциалах. Типичная рентгеноструктурная картина ZnO пленок показана на рис 1. Дифрактограмма иллюстрирует пленки, осажденные при -0.9 V, они являются поликристаллами с гексагональной фазой и обладают сильным пиком в плоскости (002).

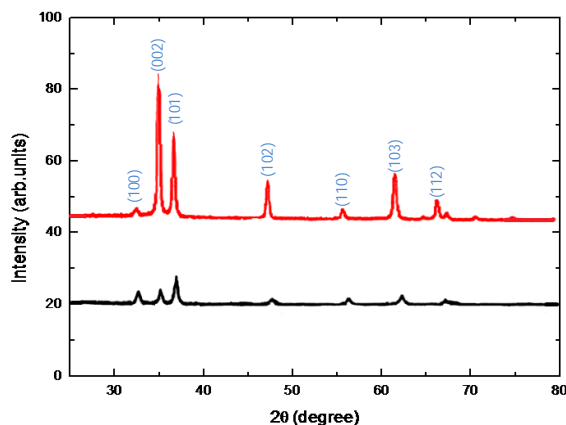


Рис 1.

Сканирующий электронный микроскоп был использован для исследования морфологии поверхности. На рисунке 2а показаны СЭМ фотографии пленок нанесенные, при -0.9 V. Слои оказались компактные, поверхности беспустотные, размеры зерен составляли ~ 1.0 мкм и имели различную ориентацию. Микрофотография, показанная на рис.2б отображает вид пленок ZnO, осажденных при -1.0 V. Зерна были очень компактные и нанокристаллические.

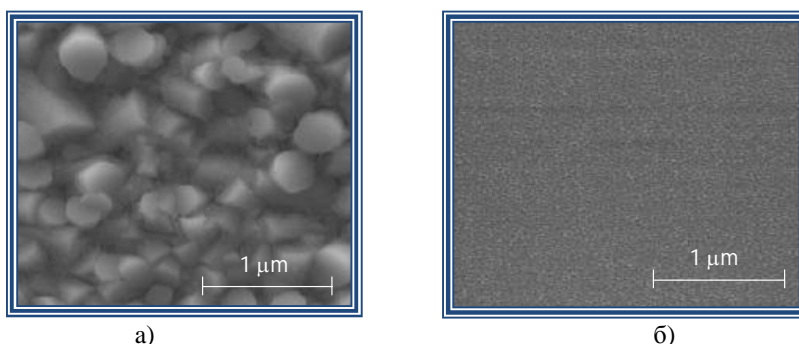
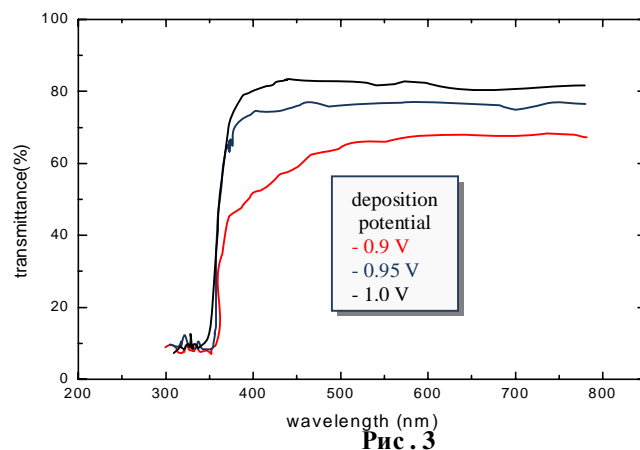


Рис 2.

На рисунке 3 показаны спектры оптического пропускания отожженных при 550 °С в течении 15 минут пленок оксида цинка, осажденных при различных катодных потенциалах. Очевидно, что оптическое пропускание возрастает в УФ-области при увеличении потенциала осаждения. Для пленки, нанесенной при - 1,0 V, оптический коэффициент пропускания составляет около ~ 85%. Ширина запрещенной зоны пленки вычислена из графика зависимости $(ahv)^2 \sim hv$, которая составляет 3,3 эВ.

Теоретическими вычислениями, установлено что, возможность получить нелинейный оптический отклик в подобных тонких пленках является привлекательным практически, особенно они могут быть легко использованы для нелинейно-оптических преобразователей [10,11].



В работе мы осуществляли теоретический анализ влияния размеров и концентрации наночастиц ZnO на кубическую нелинейность нанокompозитных пленок ZnO/PMMA.

Таким образом, численный расчет эффективности, полученный в приближении заданной интенсивности, подтверждает тот факт, что при более высоких концентрациях ZnO, пленки генерируют сильнее на сигнале третьей гармоники из-за большой длины взаимодействия нелинейной среды.

Данная работа частично выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики -Грант № EIF-2013-9(15)-46/04/1

ЛИТЕРАТУРА

1. S.Y. Lee, E.S. Shim, H.S. Kang, S.S. Pang, J.S. Kang, *Thin Solid Films* 473 (2005) 31.
2. D.C. Look, *Mater. Sci. Eng.*, B 80 (2001) 383.
3. E. Fortunato, T.P. Barquinha, A. Pimentel, A. Goncalves, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, *Thin Solid Films* 487 (2005) 205.
4. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (2004) C49.
5. D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, *Thin Solid Films* 480 (2005) 99.
6. D. Lincot, *Thin Solid Films* 487 (2005) 40.
7. T. Mahalingham, V.S. John, M. Raja, Y.K. Su, P.J. Sebastian, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 88 (2005) 227.
8. R.K. Pandey, S.N. Sahn, S. Chandra, *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*, New York: Marcel Dekker, 1996.
9. H. M. Mamedov, V. U. Mamedov, V. J. Mamedova, Kh. M. Ahmadova, Investigation of p-GaAs/n-Cd_{1-x}Zn_xS_{1-y}Te_y/Cd_{1-x}Zn_xO heterojunctions deposited by electrochemical deposition, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol.17, № 1-2, 2015, p.67 – 73
10. Petrov, G. I.; Shcheslavskiy, V.; Yakovlev, V. V.; Ozerov, I.; Chelnokov, E.; Marine, W. Efficient third-harmonic generation in a thin nanocrystalline film of ZnO. *Applied Physics Letters*, 2003, 83, 19, 3993-3995.
11. Larciprete, M.C.; Haertle, D.; Belardini, A.; Bertolotti, M.; Sarto, F.; Günter, P. Characterization of second and third order optical nonlinearities of ZnO sputtered films. *Appl Phys.*, B 2006, 82, 431-437

**EFFECT OF ION IMPLANTATION ON OPTICAL PROPERTIES
OF NEAR SURFACE LAYERS ON KR⁺ IMPLANTED GAAS: SE
AND RBS INVESTIGATION**

M. Kulik^{1,2}, E.B Asgerov^{1,3}, A.P Kobzev¹, M. Latek⁴

¹*Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, Россия*

²*Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, Poland 20-031, Lublin Poland*

³*National Nuclear Research Centre, 370143, Baku, Azerbaijan*

⁴*Institute of Electron Technology, A.I Lotnikow 32/46, 02-668W Warsaw, Poland*

The optical constants refraction and extinction indexes of the near surface layers of GaAs after and before Kr⁺ ions implantation have been studied by spectroscopic ellipsometry SE in the wavelength range from 250 nm to 900 nm. The samples of semi-insulating crystals were double irradiated with 250 keV and 100 keV. The total fluences were $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. After this process the samples have been exposed to ambient air for one month. In that time the irradiated surfaces were covered by native oxide layers. Then the ellipsometric spectrum of angles $\Psi(\lambda)$ and $\Delta(\lambda)$ were measured at three incidence angles 65° , 70° and 75° .

The thickness of the implanted layers were determined from the Rutherford Backscattering spectrometry RBS. The energy and the ions doses were so chosen to receive parallel flat layers enriched in krypton atoms in the near surface layers. The thickness of the native oxides layers were obtained on the basis of measurements with resonance nuclear reaction $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ NR.

The refraction and extinction coefficients spectrum have been obtained by VASE software code. In this calculations of optical properties was described the implanted layers with the paramagnetic model of the dielectric functions. In these study were obtained the average values of pseudo dielectric functions.

It was assumed that the thickness of the near surface layers are homogenous and the optical parameters of the native oxides on the implanted samples are the same like before implantation. It was notice that the both methods optical and nuclear are good describe the implanted near surface layers.

MEMRISTIVE EFFECT IN TIGaSe₂ SINGLE CRYSTALS

**MirHasan Yu. Seyidov^{1,2*}, Rauf A. Suleymanov^{1,2},
Yasin Cale¹, Serdar Guren¹, and Emir Suad Olcay¹**

¹*Department of Physics, Gebze Institute of Technology, 41400, Gebze, Kocaeli, Turkey*

²*Institute of Physics of NAS of Azerbaijan*

rauf_suleymanov@gyte.edu.tr

Non-volatile memory or non-volatile storage is a computer memory that can get back stored information even when not powered. Non-volatile memory means that when the computer is shut down, anything contained in memory are served. Such type of memory not only would save energy, but it would allow for computers to be turned on and off almost instantly, by passing the slow start-up and shutdown sequence. Non-volatile memory may eliminate the need for

comparatively slow forms of secondary storage systems, which include hard disks. Modern semiconductor nonvolatile memories, such as flash memory have been successfully scaled down to achieve large capacity memories through improvements in photolithography technology. However, conventional memory scaling is expected to come up against technical and physical limits in the near future. In order to overcome this problem, new materials or structures have been proposed as a new alternative to the conventional scaling technology. Recently, a new candidate has emerged: resistance random access memory (ReRAM). It is based on new materials which show a resistive switching phenomenon. The ReRAM memory cell has a capacitor-like structure composed of semiconducting material sandwiched between two metal electrodes. Because of its simple structure highly scalable memory structures have been proposed. In the resistive switching phenomenon, a large change in resistance occurs on applying voltages, and the resistance of the cell can be set to desired values by applying the appropriate voltage. Recent studies have shown that the switching speed can be faster than several nanoseconds. However, driving mechanism for such ReRAM has not been developed. Therefore, elucidation of a driving mechanism is currently a very important issue in the development of ReRAM. Detailed experimental and theoretical studies on the resistive switching phenomenon must be carried out to determine the driving mechanism, and some possible models must be proposed. Besides, new materials suitable for using in ReRAM structures becomes extremely important both from physical and technological points of view.

The last years a new approach or more strictly speaking, *a new philosophy* has been developed and widely used considering the resistive switching phenomena - it is the conception of so-called “*memristor*” which was introduced by Leon Chua in 1971 [1].

The term “memristor” contain two basic concepts - memory and resistance. A memristive system is a passive device that cannot store energy, but that remembers the total charge transfer due to the metastable changes of its conductance. The key attribute of a memristor is that the resistance of switching depends not on the instantaneous value of the applied voltage rather on the entire *dynamical history* of the charge flowing in the system. Thus the memristor devices provide a new hot issue in the field of electronics and materials sciences.

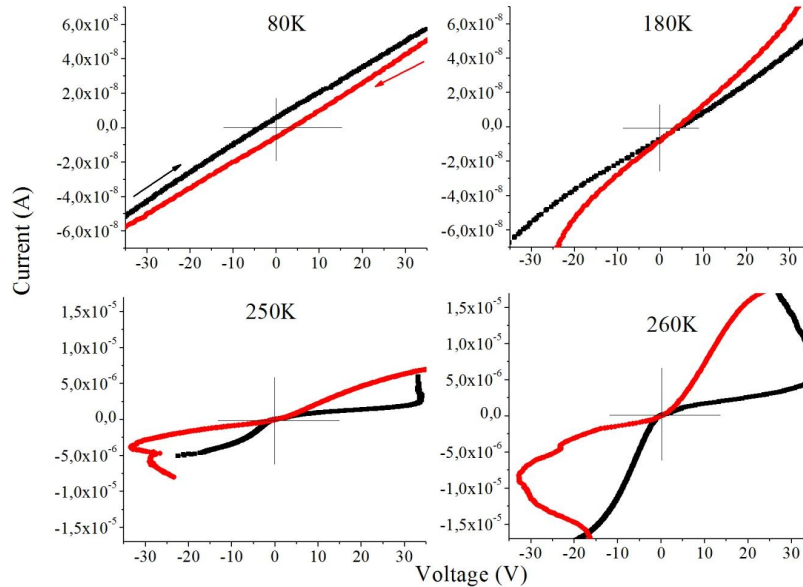
Memristors are currently under intensive study by various research groups due to its potential for next generation nonvolatile memory applications, crossbar latches as transistor replacements, analog computation and circuit applications, circuits which mimic neuromorphic and biological systems. Hewlett - Packard Laboratories succeeded in fabricating a memristor based on TiO_2 film in 2008, which consists of a TiO_x and a stoichiometric TiO_2 thin layer, sandwiched between two platinum electrodes [2]. Since 2008, other transition metal oxides have been studied to explore memristor effect, including ZnO , VO_2 , and TaO .

The mechanism of memristor is still a controversy. It is usually proposed that migration of charged oxygen vacancies results in the continuous change between low resistance states and high resistance states. Other explanations have been proposed such as memristive filament model, electron trapping -detrapping effect, modification of the interface between electrode and materials, etc.

Several nanofabricated devices have been found to manifest memory effects similar to those predicted by Chua. In these structures, the memory effects depend on charge carrier rearrangement at the nanoscale due to external perturbations. All memristors exhibit a distinctive “*fingerprin*” characterized by a *pinched hysteresis loop* confined to the first and the third quadrants of the I-V plane.

Electrical resistance switching effect is a phenomenon that has been recently discovered in TlGaSe_2 layered semiconductor by researchers offering this presentation [3]. It was

experimentally observed that electrical resistance in TlGaSe_2 can be switched reversibly by an electric current flowing between a high resistance state and a low resistance state. Surprisingly, the memristive switching effect has been discovered by us in bulk semiconductor material including the “fingerprint” of memristive behavior - pinched hysteresis loops, Fig.1.



Thus, we consider the TlGaSe_2 layered crystal and probably other crystals from the same family (TlInS_2 , TlGaS_2 , etc) as new type semiconductor materials suitable for using in ReRAM devices. Moreover, due to the long time investigations of these materials in our group, we have chances to establish the mechanism of memristive behavior investigating these materials. We think also, that semiconductors with layered crystalline structure may be very perspective constructing memory switching devices, because Me-Semiconductor-Me structures usually used in such devices are faced often with the problem of the quality of the surfaces of semiconducting material. In our opinion, such a problem will be much less important in layered semiconductors which have the extremely high quality of the crystals surfaces.

REFERENCES

1. L.Chua, Applied Physics A **102**,765 (2011)
2. R. Tetzlaff, “Memristors and memristor systems”, Springer, 2014
3. MirHasan Yu. Seyidov, R.A. Suleymanov, E Balaban and Y. Çale, Solid State Electronics 94, 39 (2014)

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И АС-ПРОВОДИМОСТЬ
МОНОКРИСТАЛЛОВ СИСТЕМЫ TlSbS₂ - TlGaS₂

С.Н. Мустафаева¹, Э.М. Керимова¹, Г.М. Ахмедова², Л.А. Исмаилзаде³

¹Институт физики НАН Азербайджана

²Азербайджанский Государственный Экономический Университет

³Национальная Академия Авиации

solmust@gmail.com

Монокристаллы TlSbS₂ и TlGaS₂ являются привлекательными объектами для использования в качестве функциональных элементов различных электротехнических устройств в современной электронике [1-4]. Для расширения указанного класса полупроводников целесообразно создание твердых растворов на их основе, что позволит варьировать и управлять их диэлектрическими свойствами и проводимостью, что и являлось целью настоящей работы.

Диэлектрические коэффициенты выращенных монокристаллов системы TlSbS₂ - TlGaS₂ измерены резонансным методом. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц.

Образцы из TlSbS₂ и TlSbS₂<3%Ga> для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов использована серебряная паста. Толщина изученных монокристаллических образцов составляла от 100 до 300 мкм. Все диэлектрические измерения проведены при 300 К.

Нами изучены частотные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов TlSbS₂ и TlSbS₂<3%Ga>. Установлено, что если в диапазоне частот от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц ϵ' TlSbS₂ уменьшается от 9.7 до 6.7, то в TlSbS₂<3%Ga> значения ϵ' были более высокими, уменьшаясь от 14.3 до 10.5 по мере увеличения частоты. В отличие от ϵ' мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' претерпевала более существенную частотную дисперсию, уменьшаясь примерно в 9 раз в TlSbS₂ и в 6 раз в TlSbS₂<3%Ga> по мере увеличения частоты от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц.

Измерены также частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) в монокристаллах TlSbS₂ и TlSbS₂<3%Ga>. В TlSbS₂ вплоть до 1.6×10^6 Гц имели место более существенные диэлектрические потери по сравнению с TlSbS₂<3%Ga>, а при более высоких частотах значения $tg\delta$ в обоих кристаллах мало отличались друг от друга. В обоих кристаллах кривая $tg\delta(f)$ носила спадающий характер. Форма экспериментальной кривой $tg\delta(f)$ в изученных кристаллах характерна для частотного изменения диэлектрических потерь с учетом вклада электропроводности кристалла [5].

Значительную частотную дисперсию претерпевала также проводимость указанных кристаллов на переменном токе (ас-проводимость). Для TlSbS₂ указанная зависимость в частотной области $f = 5 \times 10^4 - 6 \times 10^6$ Гц изменяется по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.6}$, а при частотах $f \geq 6 \times 10^6$ Гц наблюдалась зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. В кристаллах TlSbS₂<3%Ga> при сравнительно низких частотах также наблюдалась зависимость вида $\sigma_{ac} \sim f^{0.6}$, но закономерность $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ имела место при более низких частотах, чем в TlSbS₂ ($f \geq 1.6 \times 10^6$ Гц). При этом значения ас-проводимости кристаллов TlSbS₂<3%Ga> во всей изученной области частот превышали

значения σ_{ac} кристаллов $TlSbS_2$. Следует отметить, что значение проводимости $TlSbS_2<3\%Ga>$ на постоянном токе при 300 К также было больше, чем в $TlSbS_2$ (в 2 раза).

Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в указанных кристаллах свидетельствует о том, что она обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями [6]. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или локализованные вблизи уровня Ферми состояния. Но так как в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми. Для этого механизма переноса заряда согласно [7]

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; N_F – плотность состояний вблизи уровня Ферми; $a=1/\alpha$ – радиус локализации; α – постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$; v_{ph} – фононная частота.

Согласно формуле (1) ac -проводимость зависит от частоты как $f [\ln(v_{ph}/f)]^4$, т.е. при $f \ll v_{ph}$ величина σ_{ac} приблизительно пропорциональна $f^{0.8}$. С помощью формулы (1) по экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленные значения N_F для исходных монокристаллов $TlSbS_2$ и $TlSbS_2<3\%Ga>$ составляли 9.6×10^{18} и 1.23×10^{19} эВ⁻¹см⁻³, соответственно. Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (2)$$

Вычисленные по формуле (2) значения R для кристаллов $TlSbS_2$ и $TlSbS_2<3\%Ga>$ составляли 84 и 94 Å, соответственно. Эти значения R примерно в 6 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в изученных кристаллах. Значения R позволили по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

определить среднее время прыжков в кристаллах: 1.7×10^{-7} с для $TlSbS_2$ и 6.3×10^{-7} с для $TlSbS_2<3\%Ga>$. По формуле [6]

$$\Delta E = 3/(2\pi R^3 \cdot N_F) \quad (4)$$

оценен разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний 84 и 46 мэВ, а по формуле:

$$N_t = N_F \cdot \Delta E \quad (5)$$

определена концентрация глубоких ловушек, ответственных за проводимость кристаллов на переменном токе: $N_t = 8.1 \times 10^{17}$ см⁻³ для $TlSbS_2$ и 5.7×10^{17} см⁻³ для $TlSbS_2<3\%Ga>$.

Из полученных данных следует, что с введением галлия в TlSbS_2 действительная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости, проводимость на постоянном и переменном токе, среднее расстояние и время прыжков, плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний увеличиваются, а граничная частота начала прыжковой проводимости уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mustafaeva S.N. The interlayer energy barrier in the anisotropic $\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ monocrystals // *Fizika*. 2005. V. XI. № 1 – 2. P. 36 – 37.
2. Parto M., Deger D., Ulutas K., Yakut S. Structure and dielectric behavior of TlSbS_2 // *Applied Physics A*. 2013. V.112. No 4. P. 911-918. 3.
3. Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 // *Журнал Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. №11. С. 39 – 42.
4. Мустафаева С.Н. Дисперсия диэлектрических коэффициентов и ас-проводимости монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ в радиочастотном диапазоне // *Журнал Радиоэлектроники*. 2009. № 4. С. 1–10.
5. Пасынков В.В. Сорокин В.С. Материалы электронной техники. С.Птб.-Москва-Краснодар. (2004). 368 с.
6. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир 1974. 472 с.
7. Pollak M. Frequency dependence of conductivity in amorphous solids // *Phil. Mag.* 1971. V. 23. P. 519–542.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

КРИСТАЛЛА $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$

Е.Г. Асадов¹, С.А. Абушов¹, Ф.А. Казимова¹,

Т.Ш. Ибрагимова¹, К.О. Тагиев², Р.Ф. Мехтиев

¹*Институт Физики НАН Азербайджана*

²*Baker Хьюз Перегрин дорога, Westhill Бизнес-парк Великобритания*

³*Бакинский Государственный Университет*

elsenedov@gmail.com

Исследованы фотолюминесценция (ФЛ) и термолюминесценция (ТЛ) твердых растворов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (7%) состава $x=0.1$, $x=0.2$ и $x=0.3$. При температуре 293К спектры фотолюминесценции, обусловленной переходами $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ ионов Eu^{2+} , широкополосны и охватывают спектральную область 500–600 нм и имеют

максимум при 556нм. С увеличением x интенсивность спектров растет. Спектры термолюминесценции, в основном, состоят из сильно перекрывающихся полос и энергии активации ловушек определены по температурам максимумов кривых ТЛ.

Ключевые слова: термолюминесценция, термовозбуждение, центры захвата, глубина ловушки, ионы Eu^{2+} .

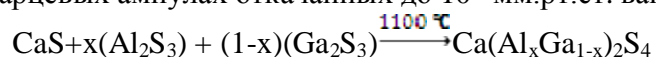
Введение

Изучение неорганических материалов в настоящее время - это современное научно-техническое направление, связывающее в одну комплексную проблему ряд задач квантовой электроники, спектроскопии, кристаллографии и химической технологии. Основными объектами его изучения являются активированные кристаллы с примесью редкоземельных ионов (РЗИ). Изготовление высокопроизводительных устройств для визуализации и освещения, которые в состоянии конкурировать с традиционными системами, требует получения люминофоров со специфическими свойствами. Эта необходимость способствовала развитию технологии получения новых материалов или оптимизации уже существующих люминофоров. Результаты исследования люминесцентных свойства системы $\text{MS}-\text{Al}_2\text{S}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), активированной ионами Eu , т.е. $\text{CaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, представлены в [1-6].

В настоящей работе приводятся результаты исследований термолюминесценции (ТЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) в кристаллах $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Известно, что исследование ТЛ в люминесцентных материалах позволяет определить важнейшие параметры ловушечных уровней (энергия активации, сечения захвата, частотный фактор и др.), играющих решающую роль в появлении временной зависимости интенсивности люминесценции.

2. Методика эксперимента.

Соединение $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ синтезировалось методом твердфазных реакций из порошковых компонентов CaS , Al_2S_3 и Ga_2S_3 , взятых в стехиометрических соотношениях в графитизированных кварцевых ампулах откачанных до 10^{-4} мм.рт.ст. вакуума по реакции:



Активирование ионами европия осуществлялось введением в шихту EuF_3 .

ТЛ исследована по методике, описанной в [7]. Образцы возбуждались ртутной лампой ПРК4 при температуре жидкого азота. Температура образца регистрировалась термопарой мед-константан. Расхождения между показаниями измерительной термопары и показаниями термопары, помещенной в центр образца, менее 1 град. Величин аЭДС термопары регистрировалась электронным потенциометром.

Спектры фотолюминесценции снимались на спектрометре HR-460 (Jobin-Ivon Spectrometer HR 460). Источником возбуждения служил лазерный диод (405 нм).

3. Результаты измерений и их обсуждения

Активированные ионами европия твердые растворы $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ обладают интенсивным свечением в зеленой спектральной области. Спектр ФЛ его, представляет собой широкую полосу, охватывающую диапазон длин волн 525- 625 нм с максимумом на 556 нм (рис. 1) и обусловленную электронными переходами $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$, иона Eu^{2+} . Для всех составов ($x=0,1-0,3$) с ростом содержания Eu^{2+} возрастает интенсивность

излучения. Как видно из рис. 1 с ростом содержания активатора от 3% до 7% интенсивность спектра увеличивается в три раза.

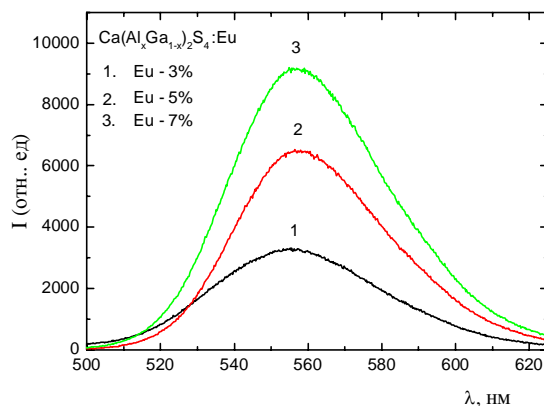


Рис.1. Зависимости спектров ФЛ $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ от концентрации ($x=0.1, 0.2$)

На рис. 2 представлены спектры ТЛ твердых растворов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ составов $x=0.1$ (а), $x=0.1$ (б), $x=0.2$ (с), $x=0.3$ (д).

Спектр ТЛ нелегированного $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ (рис.2а) состоит из двух сильно перекрывающихся полос с максимумами при 187 и 264К. Спектр ТЛ $\text{Ca}(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{S}_4:7\%\text{Eu}^{2+}$ (рис.2б) состоит из двух сильно перекрывающихся полос с максимумами 165 и 179К, а также слабоинтенсивных плеч при 95 и 232К. Спектр ТЛ твердого раствора $\text{Ca}(\text{Al}_{0.2x}\text{Ga}_{0.8x})_2\text{S}_4:7\%\text{Eu}^{2+}$ (рис.3д) состоит из трех сильно перекрывающихся полос с максимумами при 157, 194, 239 К и слабого плеча при 297К. Спектр ТЛ твердого раствора $\text{Ca}(\text{Al}_{0.3x}\text{Ga}_{0.7})_2\text{S}_4:7\%\text{Eu}^{2+}$ (рис.2д) состоит из трех сильно перекрывающихся полос с максимумами при 102, 133, 259К и слабого плеча при 297К.

Результаты измерений ТЛ в исследуемых образцах анализированы на основе теорий и моделей, описанных в [8-10]. Поскольку все спектры широкополосны сильно перекрываются применить к ним формулы для дискретных пиков не представляется возможным, для вычисления энергии активации ловушек мы пользовались формулой не зависящей от порядка кинетики [7]:

$$E_a = A \cdot kT_{\max} \quad (1)$$

где E_a - энергия активации ловушек, A – постоянная, принимающая значения в пределах 15 - 30[8], k – постоянная Больцмана ($0.86 \cdot 10^{-4}$ эВ), T_{\max} – температура максимума кривой термолюминесценции. Для определения частотного фактора и сечения захвата можно пользоваться формулами [9]:

$$S = \frac{\beta E_a}{kT_{\max}^2} e^{\frac{E_a}{kT_{\max}}} \quad (2)$$

$$S \cdot \eta_t = \left(\frac{\beta E_a}{kT_{\max}^2 N_c \cdot v_t} \right) \quad (3)$$

где s - частотный фактор, β – скорость нагрева($0,17\text{K}/\text{c}$), N_c – плотность состояний в зоне проводимости, v_t - тепловая скорость электронов.

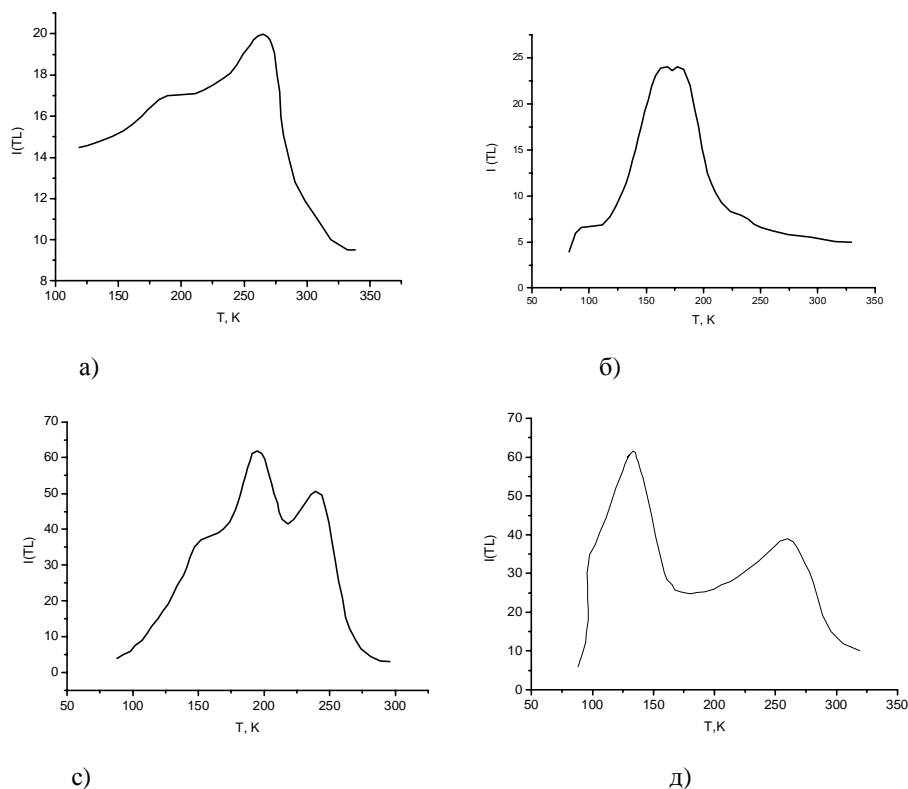


Рис.2. Спектры ТЛ нелегированного (а) и легированных ТЛ $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu} 7\%$, $x=0.1$ (б), $x=0.2$ (с), $x=0.3$ (д)

Параметры ловушек, определенные формулам (1), (2) и (3) приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Параметры ловушек, определенных из спектров ТЛ неактивированных и активированных Eu твердых растворов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$.

Образцы	T(K)	$E_a=25KT_{\max}$ (эВ)	$S_t(\text{см}^2)$	$S(\text{сан}^{-1})$
$\text{Ca}(\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9})_2\text{S}_4:\text{Eu}7\%$	1) 95	0,204	1) $14,5 \times 10^{-18}$	1) 8×10^8
	2) 165	0,355	2) 10^{-17}	2) $10,4 \times 10^8$
	3) 179	0,385	3) 4×10^{-17}	3) 4×10^9
	4) 232	0,5	4) 12×10^{-18}	4) 12×10^8
$\text{Ca}(\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8})_2\text{S}_4:\text{Eu}7\%$	1) 157	0,34	1) 18×10^{-18}	1) 18×10^8
	2) 194	0,42	2) $13,2 \times 10^{-18}$	2) $13,2 \times 10^8$
	3) 239	0,5	3) 4×10^{-18}	3) 4×10^8
	4) 297	0,64	4) 6×10^{-18}	4) $7,8 \times 10^8$
$\text{Ca}(\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7})_2\text{S}_4:\text{Eu}7\%$	1) 102	0,22	1) $2,5 \times 10^{-19}$	1) $2,5 \times 10^8$
	2) 133	0,286	2) 5×10^{-17}	2) 5×10^9
	3) 259	0,57	3) 2×10^{-17}	3) 2×10^9
	4) 339	0,73	4) $7,2 \times 10^{-18}$	4) $7,2 \times 10^8$
$\text{Ca}(\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9})_2\text{S}_4$	1) 187	0,4	1) 14×10^{-18}	1) $13,8 \times 10^8$
	2) 264	0,57	2) 9×10^{-18}	2) 9×10^8

Милнс [10], анализируя различные литературные данные, касающиеся сечения захвата ловушечных уровней, показал, что сечение захвата ловушечных уровней в зависимости от типа и природы изменяется в пределах $10^{-12} \div 10^{-22} \text{см}^2$. По значениям захвата ловушки разделяют на три группы.

а) притягивающие центры ($10^{-15} \div 10^{-12} \text{см}^2$)

б) нейтральные центры ($10^{-17} \div 10^{-15} \text{см}^2$)

с) отталкивающие центры ($10^{-19} \div 10^{-22} \text{см}^2$)

Как видно из таблицы 1, сечения захвата почти всех ловушек находятся в пределах $10^{-18} \div 10^{-17} \text{см}^2$, т.е. они являются нейтральными центрами.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что введение в твердые растворы $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ ионов Eu^{2+} приводит к образованию новых дефектов, которые проявляют себя как электронные ловушки. Эти ловушки, как показывают эксперименты, участвуют в формировании новых полос в спектрах ГЛ исследуемых твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu X., Carkner D., Hamada H., Yoshida I. // Large-screen Flat Panel Displays based on Thick-Dielectric Electroluminescent (TDEL) Technology SID, 2004. v. XXXV. Book II.-p. 1146-1149
2. Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. // ЖПС. 2010. т. 77. - с. 124 – 128.
3. Jabbarov R.B., Chartier C., Tagiev B.G., Tagiev O.B., Musayeva N.N., Barthou C., Benalloul P. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. v. 66. Issue 6.- p.1049-1056.
4. Georgobiani A.N., Sturov V.V., Tyutyunnikov V.I., Tagiev B.G., Tagiev O.B., Jabbarov R.B. // J. of Physics and Chemistry of Solids. 2003. vol.64. ISSUES 9-10.- p.1519-1924.
5. Benalloul P., Carlos Barthou, Foussier C., Georgobiani A.N., Lepnev L.S., Emirov Y.N., Gruzintsev A.N., Tagiev B.G., Tagiev O.B., Jabbarov R.B. // Journal of the Electrochemical Society. 2003. 150(1). G62-G65.
6. Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. // ЖПС. 2009. 76. 1.-с.112-116
7. F.Urbach // Wien.Ber. Abt. 1930-B.11a, N139, S 353-360.
8. J.T.Randall, Wilkins M.N.F. // Proc. Roy. Soc.- London, 1945.-V.A184.-P.366-389.
9. Ю. А. Гороховатский, Г.А.Бордовский. «Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков», Москва «Наука» 245 с. 1991.
10. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. // М, Мир. 1977, 562 с.

**SONOKİMYƏVİ ÜSULLA KOBALT SULFİD ƏSASINDA
NANOHİSSƏCİKLƏRİN ALINMASI**

L.R. Qəhrəmanlı, M.B. Muradov

Bakı Dövlət Universiteti

qahramanli.lala@mail.ru

Təqdim olunan işdə kobalt sulfid nanohissəcikləri etilenqlükolda sonokimyəvi üsullarla sintez olunmuşdur. Difraktometrən alınan nəticələrə görə kubik fazada Co_9S_8 nanokristalları formalaşmışdır.

Açar sözlər: *kobalt sulfid, sonokimyəvi üsul, nanohissəciklər.*

Hal-hazırda nanoquruluşlu materialların onların həcmi analoqlarından fərqli qeyri-adi xassələri müşahidə olunmuşdur. Fiziki və kimyəvi xassələrə hissəciklərin ölçüləri, quruluşu və forması təsir göstərir. Kiçik ölçülü zərrəciklərdə kvant ölçülü effektlər müşahidə olunur. Keçid metal halkogenidlərinin nanoquruluşları – CdS, ZnS, HgS, PbS və CuS onların həcmi quruluşları ilə müqayisədə qeyri-adi fiziki və kimyəvi xassələr göstərir [1, 2]. CoS –də metal halkogenid fazasına daxil olan bir üzvdür (CoS , CoS_2 , Co_3S_4 və Co_9S_8) və kimyəvi birləşmələr baxımından mürəkkəbdir [3, 4]. Onlar unikal katalitik, elektrik, optik, maqnit xassələri və elektromaqnit spektrdə görünən və infraqırmızı rejimə yaxın güclü daxili udması ilə əlaqədar xüsusi maraq doğurur. Bu da kobalt sulfidin xassələrinin onun hissəciklərinin ölçüsündən, formasından, paylanmasından və səthindən kəskin şəkildə asılı olması xüsusi diqqəti cəlb edir. Buna görə də CoS kristal strukturu və optoelektronik xüsusiyyətləri laylı qeyri-üzvi matrislərin mikromühitindən müxtəlif şəkildə asılı ola bilər. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, xassələrə, morfologiyaya və stoxiometrik tərkibə müxtəlif sintez üsulları təsir edir. Bu xassələri öyrənmək baxımından kobalt sulfidin nanohissəcikləri, nanoməfilləri, nazik təbəqələr kimi müxtəlif morfologiyaları sintez etmək üçün bir neçə say göstərilmişdir. Müxtəlif forma və ölçülü metal halkogenidləri həm kimyəvi, həm də fiziki hazırlanma üsulları ilə (hidrotermal/solvotermal metod, mikrodalğalı süalanma, kimyəvi buxarlanma çökdürmə üsulu) hazırlanmışdır. Sonokimyəvi proses nanostrukturlu materialların hazırlanmasında cəlbədicə metoddur. Proses daha vacib hissəciklərin – ölçülərin paylanmasına, kiçik ölçülər, yüksək səth sahəsinə və yaxşı termik stabilliyə gətirib çıxarır. Faza təmizliyi asanlıqla əldə olunur. Ultrasonik radiasiya kimyəvi həllediciyə təsir edildikdə molekullar radiasiya tezliyinə və daxili istiliyin artması hesabına titrəməyə başlayacaq. Kimyəvi reaksiyada ultrasəs radiasiyasının effekti onun çox yüksək temperatur və yüksək təzyiğin olması ilə bağlıdır. Sonokimyəvi hərəkətdə iki istiqamət mövcuddur: Qabarcıqların daxili parçalanması və qabarcıqlar və maye arasında interfeys [1-5].

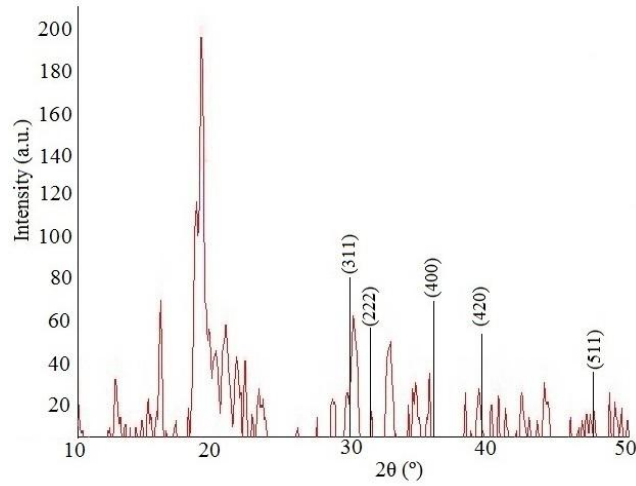
İşin məqsədi kobalt sulfid nanostrukturun sonokimyəvi metodla etilenqlükolda sintez etməkdir. Bu proses sadə, maraqlı, geniş miqdarda məhsul əldə etmək üçün əlverişli üsuldur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Kobalt sulfid nanohissəciklərini hazırlamaq üçün kobalt asetat kristalhidrat $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ və natrium sulfiddən $Na_2S \cdot 9H_2O$ 1:1 mol nisbətində götürülür. Əvvəlcə 3,5 qr $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ tərəzidə çəkilir, 20 ml etilen qlükol əlavə edilir və otaq temperaturunda qarışdırılır. Sonra 4,8 qr $Na_2S \cdot 9H_2O$ tərəzidə çəkilib, 20 ml etilen qlükolda həll edilib qarışıq məhluluna əlavə olunur. Qarışıq məhlul 35kHz tezlikdə 1 saat ultrasəs qarışdırıcıda qarışdırılır. Alınmış qara rəngli çöküntü distillə suyu ilə yuyulur və daha sonra etanolada bir neçə dəfə yuyulub $80^\circ C$ 24 saat havada qurudulur. Alınmış nümunə rentgen difraktometrində tədqiq olunur.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də sonokimyəvi üsulla 1 saat müddətində alınmış məhsulun rentgen difraksiya analizi göstərilmişdir. Analizin nəticələrinə görə PDF kartlarla müqayisədə kubik fazada Co_9S_8 nanokristalları formalaşdığı ($a=9,944\text{\AA}$) müəyyən olunmuşdur.



Şəkil.1. Co_9S_8 nanohissəciklərinin rentgen difraksiya analizi

ƏDƏBİYYAT

- 1.T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Appl. Surf. Sci. 254, 7581 (2008).
2. Y. Ni, X. Ma, J. Hong, Z. Xu, Mater. Lett. 58, 2754 (2004)
3. F. C. Eze, C.E. Okeke, Mater. Chem. Phys. 47 (1997) 31-36
4. F. Tao, Y.Q. Zhao, G.Q. Zhang, H.L. Li, Electrochem. Commun. 9 (2007) 1282
5. C. Jiang, W. Zhang, G. Zou, L. Xu, W. Yu, Y. Qian, Mater. Lett. 59, 1008 (2005)

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ
ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ С РАЗЛИЧНЫМИ
РАЗМЕРАМИ ЗЕРЕН**

**Б.Ш. Бархалов, М.М. Тагиев, Г.З. Багиева, Р.Ю. Алиев,
Г.Д. Абдинова, Т.Д. Алиева, Н.М. Ахундова, К.М. Магеррамова**

Институт Физики НАН Азербайджана

bbarhal@mail.ru

Исследованы электрические и тепловые свойства в широком интервале температур 80÷300 К монокристаллических образцов и экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ р-типа с различными размерами зерен. Выявлено, что размеры зерен существенным образом влияют на величину коэффициента термо-эдс α , электропроводности σ и теплопроводности χ исследованных образцов.

Термоэлектрические материалы работают в условиях переменных температурных градиентов, поэтому твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные методом кристаллизации из расплава недостаточно механически устойчивы, так как легко разрушаются по плоскостям спайности, что сказывается на сроках службы охлаждающих модулей. Поэтому в настоящее время интерес вызывают термоэлектрические мелкозернистые материалы, которые более механически прочные, чем материалы полученные кристаллизацией из расплава, а увеличение термоэлектрической эффективности, в них можно достичь за счет уменьшения решеточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах зерен и структурных дефектах внутри зерен.

Одним из способов получения мелкозернистых материалов является метод экструзии. Полученные экструзией материалы обладают мелкодисперсной структурой, текстурой, пониженной теплопроводностью, более высокой механической прочностью, а также устойчивостью к термическим воздействиям.

Получение образцов экструдированного материала связано с проведением целого ряда технологических операций, таких как синтез твердого раствора из исходных компонентов; размельчение синтезированного сплава до состояния порошка; изготовление из полученного порошка методом холодного прессования брикетов; экструзии брикетов (выдавливание брикетов, нагретых до пластического состояния, через фильеру).

Экспериментально установлено, что на термоэлектрические характеристики материалов для термоэлектрических преобразователей энергии существенно влияют такие факторы, как давление и температура экструзии, размер частиц исходного порошка, температура и время отжига полученного термоэлектрического материала. Поэтому, оптимизацией технологических процессов с учетом физико-химических и технологических особенностей экструдированных материалов, можно увеличить эффективность экструдированных термоэлементов и повысить стабильность их параметров, как в процессе изготовления термоэлементов, так и в процессе эксплуатации приборов на их основе.

Данная работа посвящена исследованию влияния размеров зерен на электрические и тепловые свойства экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$.

Для получения образцов были использованы теллур марки "ТВ-Ч", висмут -"Ви-0000", сурьма -"Су-0000". Реакция синтеза проводилась в откачанном объеме с

остаточным давлением $\sim 10^{-2}$ Па. Компоненты твердого раствора, взятые в расчетных соотношениях, сплавлялись при температуре ~ 900 К в откачанных кварцевых ампулах в течение 6 ч, при непрерывном перемешивании вещества в ней качанием.

Монокристаллы были получены методом Бриджмена, а экструдированные образцы были изготовлены из порошков синтезированного материала с размерами зерен 1; 15; 30; 50 мкм. Для получения экструдированного материала термоэлектрический материал предварительно измельчался до размеров меньше 100 мкм и дальнейшее измельчение полученного порошка проводилось в планетарной шаровой мельнице марки АГО-2У. Полученные порошки прессовали методом одноосного прессования под давлением 4 Т/см^2 , экструзия полученных брикетов проводилась под давлением 8 Т/см^2 при температуре ~ 660 К со скоростью 4 мм/мин.

Были исследованы коэффициенты электропроводности (σ), термоэдс (α) и теплопроводности (χ) в интервале температур 80-300 К монокристаллических и экструдированных образцов с различными размерами зерен.

На рис. 1 представлены, соответственно, температурные зависимости коэффициента электропроводности σ (1, a), термо-эдс α (1, b) и теплопроводности χ (1, c) для монокристаллических образцов и экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с различными размерами зерен.

Из рисунка следует, что в исследованном твердом растворе для всех образцов электропроводность в интервале температур 100–300 К с ростом температуры растет и в данном температурном интервале обнаруживает металлический характер проводимости. Такое поведение характерно для частично вырожденных полупроводников, где участвуют два механизма рассеяния носителей заряда: на заряженных примесях и тепловых колебаниях решетки. Коэффициент термо-эдс α с уменьшением температуры возрастает по абсолютной величине. По знаку коэффициента термо-эдс установлено, что исследованные образцы обладают проводимостью дырочного типа. С ростом температуры коэффициент теплопроводности уменьшается.

Из рисунка также видно, что термоэлектрические параметры зависят от размеров зерен исходного порошка, использованного для изготовления исследованных образцов. Так, с уменьшением размеров зерна значения коэффициента электропроводности σ , термо-эдс α и теплопроводности χ уменьшаются. Значения коэффициента теплопроводности мелкозернистых экструдированных образцов во всем исследованном интервале температур оказывается ~ 2 раза ниже значений коэффициента теплопроводности для монокристаллов того же твердого раствора.

Электропроводность и термо-эдс определяются электронными свойствами вещества. На электропроводность и термо-эдс можно влиять, меняя концентрацию носителей заряда, но возможностей снижения теплопроводности имеется гораздо меньше.

Теплопроводность есть сумма теплопроводности электронов χ_e и теплопроводности фононов χ_f :

$$\chi = \chi_e + \chi_f.$$

Решеточная теплопроводность можно уменьшить за счет рассеяния фононов на точечных дефектах и на границах зерен. На точечных дефектах сильнее рассеиваются коротковолновые фононы, а на границах зерен длинноволновые. В поликристаллических образцах межзеренные границы и приповерхностные слои зерен всегда содержат большое количество дефектов [1], которые деформируют решетку и эффективно рассеивают

**BDU-nun Fizika Problemləri İnstitutunun yaradılmasının 10 illiyinə həsr olunmuş
Beynəlxalq konfrans**

фононы, повышение тепловое сопротивление образцов. В полупроводниковых твердых растворах наибольший вклад в теплопроводность дают длинноволновые фононы, т.к. коротковолновые фононы сильно рассеиваются на имеющихся в большом количестве точечных дефектах [2].

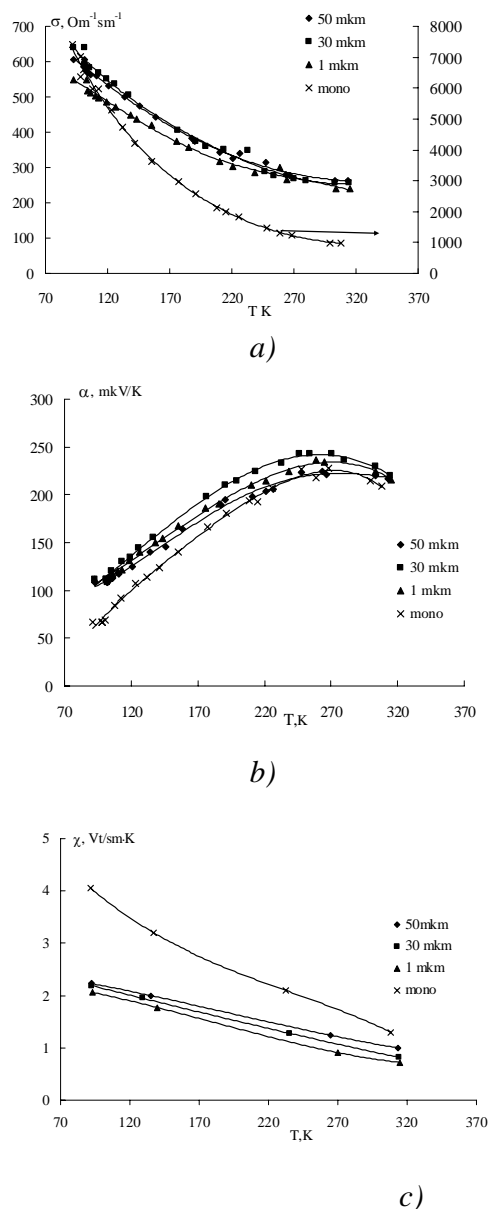


Рис.1. Зависимость коэффициента электропроводности σ (a), термо-эдс α (b) и теплопроводности χ (c) для монокристалла и экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с различными размерами зерен

Межзеренные границы, в общем случае, двояким образом влияют на электронные свойства материала. Во-первых, потенциальные барьеры, создаваемые межзеренными границами, существенно уменьшают подвижность носителей заряда, что приводит к

увеличению эффективного удельного сопротивления полупроводника. Во-вторых, межзеренные границы -это оборванные связи, которые могут являться ловушками носителей, притягивать к себе примеси или собственные дефекты.

Таким образом, за счет снижения размеров зерен возможно заметно уменьшить решеточную теплопроводность, что и наблюдается в исследованных нами образцах. При этом, чем меньше размеры кристаллитов (зерен), тем больше вероятность рассеяния фононов на границах, и тем меньше значение теплопроводности. Измельчение зерен приводит также к снижению электрической проводимости. Объяснением снижения электрической проводимости может служить снижение подвижности дырок за счет роста рассеяния на границах зерен. Сопротивление межкристаллитных прослоек больше сопротивления объема зерен, и увеличение числа межкристаллитных прослоек при уменьшении размеров зерен приводит к снижению электрической проводимости в мелкоструктурированных образцах.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-2013-9(15)-46/07/1.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Скороход. Порошковая металлургия, №1-2, 53-718 (1995).
2. Д.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшеная-Северин. ФТТ, **53** (9) 1712-1716 (2010)].

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ LiNbO_3 НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Г.М. Байрамов, Р.Н. Исмаилова

Бакинский Государственный Университет

ismailova_r@rambler.ru

В данной работе исследовано влияния малых твердых частиц ниобата лития на физико-химические свойства нематических жидких кристаллов. Было показано, что присутствие частиц ниобата лития в жидких кристаллов (ЖК) уменьшает температуру просветления, изменяет порог эффекта Фредерикса, уменьшает напряжение электрогидродинамических неустойчивости (ЭГДН). Экспериментальные результаты объясняются появлением локальных электрических полей около поляризованных сегнетоэлектрических нано частиц при приложении внешнего электрического поля, а также изменением эффективной вязкости и упругих свойств ЖК, существованием дополнительных препятствий (частицы) ионами.

Последние время в области жидких кристаллов (ЖК) актуальным направлением является разработка гибридных систем, в частности, состоящих из малых частиц и ЖК. Даже при достаточно больших размерах частиц, порядка длины волны падающего излучения возникает оптический эффект пропускания системы в узкой спектральной области, которая под действием электрического поля смещается [1-2]. Кроме того, введенные частицы влияют на электрофизические свойства ЖК, вызывая изменение параметров эффектов осуществляемых в этих системах [3-4].

Если материалом частиц является ферромагнетик или сегнетоэлектрик, то могут возникнуть дополнительные эффекты. В одной из первых работ [4] было показано, что добавление магнитных частиц при малой концентрации приводит к значительному увеличению чувствительности ЖК к магнитному полю. В последние годы было показано, что при добавлении сегнетоэлектрических частиц увеличивается диэлектрический отклик ЖК и изменяется проводимость.

В донной работе исследовано влияния малых твердых частиц ниобата лития на физико-химические свойства нематических жидких кристаллов.

Эксперименты показали, что пороговое напряжение эффекта Фредерикса при добавлении частиц LiNbO_3 увеличивается с увеличением концентрации частиц.

При добавлении частиц время включения ухудшается, причем при большем концентрации в большей степени. В частности, время включения увеличилась с 0,08 сек (чистый 5СВ) до 0,18 сек (концентрация 1%) и 0,25сек (концентрация 4%) при 10 В, при добавлении частиц время выключения ухудшается, причем при большем концентрации в большей степени. В частности, время выключения увеличилась с 0,2 сек (чистый 5СВ) до 0,6 сек (концентрация 1%) и 1,45 сек (концентрация 4%) при 10 В.

Согласно [5], частицы не нарушают поле директора ЖК, если параметр сцепления $\zeta = WR/K$ намного меньше 1, где W - энергия сцепления молекул ЖК с поверхностью частиц, которая имеет порядок величины $10^{-4} - 10^{-6}$ Дж/м², K –модуль упругости ЖК, имеющая порядок 10^{-12} Н, $2R$ –размер частиц. Использование олеиновой кислоты уменьшает энергию сцепления и одновременно стабилизирует композит. Кроме того, учитывая концентрацию наночастиц, плотности обеих основных компонент композита, размеры наночастиц, можно показать, что среднее расстояние между частицами 7,5 мкм, которое на порядок больше чем размеры частиц. При этом, общее нарушение поля директора частицами оказывается пренебрежительно малым.

Таким образом, используемый композит с заданной концентрацией частиц можно считать относительно однородной средой, и он должен вести себя как чистый ЖК, но с измененными параметрами. При сферической форме и малых концентрациях частиц температура просветления коллоида определяется формулой [5]

$$T_{ck} = (1-f_v) T_{cp}$$

где f_v –объемная концентрация частиц, T_{cp} –температура просветления чистого ЖК.

Пороговое напряжение эффекта Фредерикса для чистого ЖК, а также низко концентрированного коллоида определяется выражением:

$$U_{th} = \pi (K_{ii}/\epsilon_0 \Delta\epsilon)^{1/2},$$

где $i=1$ и 2 для ЖК с положительной и отрицательной диэлектрической анизотропией, соответственно; K_1 и K_3 -упругие постоянные изгиба и растяжения; ϵ_0 - электрическая постоянная, $\Delta\epsilon$ – диэлектрическая анизотропия.

Изменение величины порогового напряжения коллоида по сравнению с чистым ЖК связана с двумя конкурирующими факторами: присутствие частиц, увеличивающих параметр порядка и молекулы олеиновой кислоты уменьшающие этот параметр, который влияет на диэлектрической анизотропию коллоида. В результате пороговое напряжение изменяется.

Имеется дисперсия $\epsilon_{||}$ при 750 кГц из-за того что молекулы ЖК не имеют времени для поворота вокруг короткой оси при быстрых изменениях направлений приложенного поля, в то время как ϵ_{\perp} почти не изменяется, поскольку это соответствует повороту

молекул ЖК вокруг длинной оси. Следовательно, диэлектрическая анизотропия уменьшается и, соответственно, пороговое напряжение увеличивается.

Физический механизм неустойчивости может быть описан следующим образом. Однородно ориентируемый нематический ЖК стабилизирован упругим вращающим моментом из-за сцепления молекул ЖК с поверхностью подложки. Диэлектрический вращающий момент и из-за внешнего поля и поля объемного заряда стабилизируется для ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией. Вследствие электрического поля также стабилизируется возникающий вращающий момент. Ионы –носители заряда в нематической фазе, подвижность которой вдоль длинной молекулярной оси больше чем перпендикулярно к этому направлению. В результате электропроводимость в одном направлении больше, чем в другом. Поэтому, у нематического ЖК обычно Электропроводимость имеет положительную анизотропию. Поверхностный заряд может быть сформирован вследствие этой анизотропии из-за ионного разделения.

Приложенное поле действует на заряды, вызывая возникновение потока вещества во взаимных направлениях. Это создает непостоянный вращающий момент, вызванный электропроводимостью и действующий на молекулы. Эффект ЭГДН возникает, если этот вращающий момент превышает все другие вращающие моменты. При низких частотах приложенного поля, неустойчивость характеризуется тем, что пространственный заряд колеблется с частотой поля. В то же самое время, насколько порог возникновения доменов Вильямса низок, время реакции директора является достаточно большим. Таким образом, пороговое напряжение резко увеличивается при приближении к критической частоте f_c , которая связана с диэлектрической релаксацией τ_c соотношением:

$$f_c = (\xi^2 - 1)^{1/2} / \tau_c$$

где $\xi^2 = \epsilon_{\parallel}^2 \eta_B (\epsilon_{\perp} / \epsilon_{\parallel} - \sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel}) / \Delta \epsilon \epsilon_{\perp} \eta$ называется параметром Хелфрида; ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} - компоненты диэлектрической восприимчивости, $\Delta \epsilon$ - диэлектрическая анизотропия; η - коэффициент вязкости; σ_{\parallel} and σ_{\perp} - электропроводность вдоль и перпендикулярно директору, соответственно.

Время включения уменьшается с увеличением напряжения, что подтверждается экспериментом. В этом случае, присутствие частиц увеличивает время включения по сравнению с чистым ЖК. Прежде всего, это связано с увеличением эффективной вязкости и уменьшением упругих свойств ЖК, а также с преодолением дополнительных препятствий (частиц) ионами. Кроме того, при приложении внешнего электрического поля, диполи молекул ЖК около поляризованных сегнетоэлектрических частиц ориентируются вдоль линий электрического поля, а именно, нормально к поверхности подложки, увеличивая начальную гомеотропную конфигурацию молекул ЖК. При этом, формируется дополнительный вращающий момент, который увеличивает время включения и уменьшает время выключения по сравнению с чистым ЖК при тех же напряжениях. В этом случае, минимум в зависимости времени выключения от напряжения связан с поляризацией областей около частиц, создающим дополнительный вращающий момент и создающий хаотическое движение частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. T.D. Ibragimov, G.M. Bayramov. Novel type of tunable infrared filters based on the Al_2O_3 particles – liquid crystal system. *Infrared Physics and Technology*. **55**, No1 (2012) 56-59.

2. T.D. Ibragimov, G.M. Bayramov. Influence of small particles on Carr–Helfrich electrohydrodynamic instability in the liquid crystal, *Optik*.**124** (2013) 3004-3006
3. Г.М.Байрамов, А.Р. Имамалиев. Т.Д. Ибрагимов, А.М. Магеррамов, Коллоидно-жидкокристаллический композит для электрооптических устройств. Евразийский патент №016136, 2012.
4. Yu. Reznikov. Ferroelectric colloids in liquid crystals. (In *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications*, Edited by Quan Li.) John Wiley and Sons, Inc. (2012) 403-427.
5. M. Gorkunov, M. Osipov. Mean-field theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles. *Soft Matter* **7** (2011) 4348-4356.

**p-Si-n-CuIn₅S₈ HETEROKEÇIDİNİN ELEKTRİK
VƏ FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİ**

L.H. Həsənova¹, Ə.Z. Məhəmmədov¹, A.A. Əhməd²

¹Bakı Dövlət Universiteti, ²Azərbaycan Texniki Universiteti

rovshan63@rambler.ru

Vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə p-Si lövhəsi üzərinə CuIn₅S₈ nazik təbəqəsi çökdürülməklə hazırlanmış heterokeçidin elektrik və fotoelektrik xassələri tədqiq olunmuşdur. Hər iki yarımkeçiricinin parametrləri nəzərə alınmaqla heterokeçidin energetik zona diaqramı qurulmuşdur.

CuIn₅S₈ kristallı şpinel quruluşuna malik olmaqla kristal qəfəsində anion və ya kation vakansiyalarına malikdir. Bu defektlərin yaranmasına səbəb olacaq atomların tetraedrik yerləşməsində hər üç tetraedrdən birinin mərkəzinə atomun yerləşməsinin mümkün olmadığı göstərilir [1].

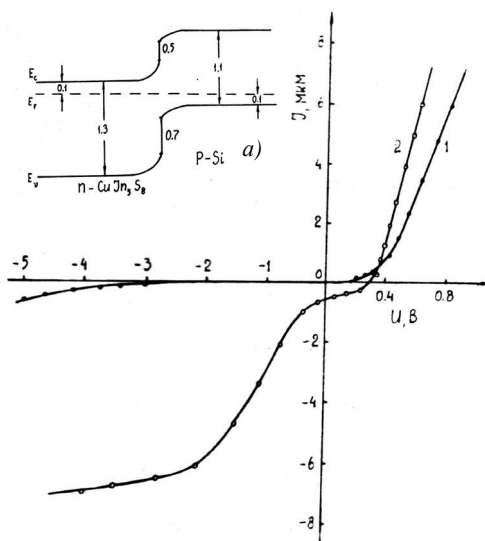
Kristal quruluşda yaranan belə periodik vakansiyalar onu defektli kristallar qrupuna aid edir. Vakansiyalar kristalın enerji diaqramında rekombinasiya mərkəzləri yaradırlar və bunlar da CuIn₅S₈ kristalının fotoelektrik və lüminessent xassələrində [2-4] müəyyən rol oynayırlar. p-Si-n-CuIn₅S₈ quruluşu heterokeçid hazırlayıb, onun elektrik və fotoelektrik xassələrini tədqiq etməklə hər iki kristalın xassələrindəki xüsusiyyətləri özündə cəmləşdirən yarımkeçirici cihazlar hazırlamaq olar.

İşdə mikrosxem hazırlamaq üçün istifadə olunan p-Si monokristal lövhə üzərinə vakuumda termik buxarlanma üsulu ilə CuIn₅S₈ birləşməsi çökdürməklə formalaşdırılmış p-Si-n-CuIn₅S₈ heteroquruluşun elektrik və fotoelektrik xassələri öyrənilmişdir. CuIn₅S₈ birləşməsinin nazik təbəqəsini almaq üçün xüsusi rejimli vuxarlandırma üsulu tətbiq edilmişdir. Tərkibini asan uçan kükürd komponenti olan CuIn₅S₈ birləşməsi ölçüsü bir neçə mikron olan zərrəcikli toz halında üyüdülməklə vakuum buxarlandırma kamerasında temperaturu 1150⁰C-ə qədər közərdilmiş qrafit putanın içərisinə müəyyən miqdarda tökülür. Belə rejimdə buxarlandırılan birləşmənin nazik təbəqəsi həm p-Si, həm də onun yanında yerləşdirilmiş NaCl lövhəsinin üzərində alınmışdır. NaCl üzərində alınmış təbəqənin tərkib və struktur analizi aparılmışdır. Bu təbəqənin tərkibini və quruluş parametrlərinin buxarlandırılan maddənin tərkibi və parametrləri ilə uyğun gəldiyi

təstiqlənmişdir.

p-Si-n- $CuIn_5S_8$ heteroquruluşunun 300 K-də volt-ampere xarakteristikası şəkil 1-də təsvir olunmuşdur. Göründüyü kimi, qaranlıq şəraitdə VAX-sı sırf diod xarakteri ilə ifadə olunur (əyri 1). Heteroquruluşun düzünə cərəyan istiqaməti Si təbəqəyə müsbət potensialın tətbiqi ilə müəyyən olunur. Həcmi yüklər oblastında cərəyankeçirmə mexanizmi rekombinasiya-tunel prosesinə uyğundur.

Əks gərginlikdə cərəyanın Ziner xarakterli olduğu göstərilir. Heteroquruluş közərmə lampası ilə işıqlandırıldıqda VAX 2 əyri ilə təsvir olunur. Heteroquruluşu $CuIn_5S_8$ tərəfindən şıqlandıdıqda həssaslıq oblastı 800 –1250 nm dalğa uzunluğunu əhatə edir. Spektre həm Si, həm də $CuIn_5S_8$ kristalının fotohəssaslıq oblastlarını əhatə edir. Spektrdə müşahidə olunan ekstremal maksimumlarından biri ($\lambda \approx 950$ nm) $CuIn_5S_8$, digəri ($\lambda \approx 1100$ nm) Si qadağan olunmuş zonalarının eninə uyğundur. Elektrik və fotoelektrik xassələrin tədqiqinin nəticələri əsasında heteroquruluşun enerji zona diaqramı qurulmuşdur (şəkl. 1, a).



Şəkl. 1. p-Si- $CuIn_5S_8$ heteroquruluşunun VAX-1 və enerji zona diaqramı (a): 1 qaranlıqda; 2 – işıqda

ЛИТЕРАТУРА

1. Paoriki C., Sanoffi L., Romeo N., Tarricono L. // Mat. Rev. Bull., 1977, v. 12, p. 1200-1211.
2. В.И. Тагиров, Н.Ф. Гахраманов, А.Г. Гусейнов. Новый класс тройных полупроводниковых соединений типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. Баку, 2001, 303 с.
3. Gannouni M., Assaker I.B., Chtourou R. // J. Electrochem., 2013, v. 160 (8), p. H446-H451.
4. А.Н. Huseynov, V.M. Salmanov, L.H. Hasanova, A.Z. Mahammadov, R.M. Mamedov. Electrical and photoelectrical properties of defective semiconductor $CuIn_5S_8$. Cambridge Journal of Education and Science, № 2. (14), v. VI, 2015, p. 510-521.

**ИЗУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА ЦИНКА,
ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ**

М.А. Джафаров, Е.Ф. Насиров, Р.Ф. Мехтиеv, Р.С. Джафарли

Бакинский Государственный Университет

maarif.jafarov@mail.ru

Развита методика получения наночастиц сульфида цинка гидротермальным способом из водных растворов прекурсоров как в объеме, так и на подложках виде тонких пленок ZnS.

Введение

В последнее время большой интерес исследователей привлекают такие материалы, как оксиды цинка и титана, сульфиды цинка и кадмия, что объясняется высоким потенциалом применения этих материалов в солнечной и водородной энергетике, в топливных элементах, аккумуляторах и каталитических реакторах. Особый интерес представляют наноразмерные материалы, в которых могут наблюдаться размерные эффекты, приводящие к значительному изменению свойств материалов из-за большого вклада поверхности. Среди них ZnS вызывает повышенный интерес с точки зрения практической значимости, поскольку он является полупроводником, относится к материалам группы $A^{II}B^{VI}$, имеет большую ширину запрещенной зоны -около 3.6 eV, что соответствует ультрафиолетовой области спектра, и является весьма важным материалом в приборостроении (люминофор, детекторы, светодиоды, нелинейные элементы и пр.), например, в качестве буферных слоев солнечных элементов CIGS (кадмий-индий-галлий-селен). Кроме того, ZnS используется в гетероструктурах типа ZnO/ZnS для уменьшения ширины запрещенной зоны и увеличения оптической абсорбции [1]. Полупроводниковые материалы ZnS получают разнообразными способами. Среди методов получения пленок сульфидов металлов широкое распространение получили молекулярная эпитаксия [2], термовакуумное испарение [3-4], методы химического осаждения из раствора [5-6], пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке (метод пульверизации аэрозоля) [7], и другие. Малоизученным методом получения тонких пленок является золь-гель метод. В этом направлении известны работы по получению наноструктур сульфидов металлов в матрицах неорганических оксидов (SiO₂, SnO₂) [9]. Особое место занимают методы иммобилизации металлосульфидов в полимерные матрицы [10].

Для практических применений важна разработка методов синтеза, позволяющих получать материалы с заданными свойствами с высокой экономической эффективностью. Методы осаждения прекурсоров в водной фазе, механохимические методы являются низкзатратными и поэтому, потенциально высокоэффективными. Для получения ZnS в настоящее время интенсивно развивается гидротермальнй метод синтеза. Например, в [8] этим легкодоступным и низкотемпературным методом синтезированы разнообразные структуры из ZnS с решеткой в юрцита, включающие как заполненные, так и полые сферы. Однако конечный результат гидротермального метода синтеза очень сильно зависит от большинства деталей технологического процесса, поэтому для его применения и получения воспроизводимых результатов необходим тщательный выбор вида и количественного содержания прекурсоров и отработка технологических режимов.

Экспериментальная часть

Для синтеза ZnS использовали следующие исходные компоненты нитрат ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ацетат ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или сульфат ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) цинка и тиомочевина ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$). Рабочие растворы солей цинка с концентрациями от 0.01 до 0.5 моль/л готовили в бидистиллированной воде при перемешивании на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем в раствор добавляли тиомочевину либо в стехиометрическом соотношении, либо в избытке (до семикратного избытка). Полученный раствор снова перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре. Синтез проводили как в нейтральной, так и в щелочной среде. В последнем случае для получения необходимого значения pH раствора добавляли раствор гидроксида аммония (NH_4OH). Использование щелочной среды значительно ускоряет процесс синтеза ZnS, поскольку, как известно [10], в кислой среде тиомочевина достаточно устойчива, а в щелочной происходит деструкция по реакции $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{CN}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием ионов серы. Поэтому в присутствии солей металлов образуются соответствующие сульфиды. Обработку проводили во фторопластовом стакане в интервале температур 60-100°C. Осадок в виде порошка отделяли от супернатанта центрифугированием, промывали водой и высушивали при температуре 60°C. В некоторых случаях осаждение осуществляли на поверхности предварительно очищенной подложки монокристаллического кремния, расположенной в стакане под углом около 45°.

Полученные образцы исследовали на электронном растровом микроскопе (JEOL) с энергодисперсионной приставкой, рентгеновском дифрактометре и атомно-силовых микроскопах «Integra Prima».

Синтез при стехиометрическом соотношении исходных компонентов цинка и серы приводит к формированию частиц ZnS в виде сфер, а также частиц весьма разнообразной формы, например, в виде перьев (рисунок 1).

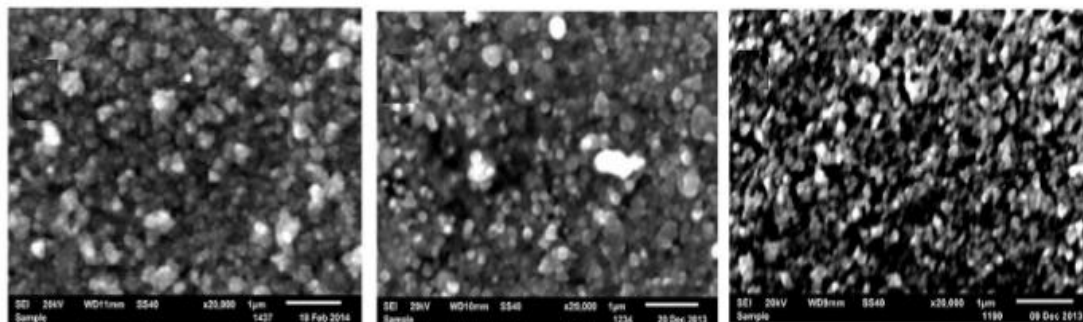


Рис.1. Морфология образца, осажденного при 80°C из раствора ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и тиомочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) с концентрацией 0.12 М

Элементный состав сфер, определенный микрозондовым анализом, содержит 50-54 атомных % цинка и 46-50 ат. % серы, что близко к стехиометрическому содержанию в сульфиде цинка.

На рисунке 1б показана морфология образцов ZnS, осажденных на кремниевую подложку из раствора с избытком тиомочевины. Как видно из рисунка, ZnS растет в виде сфер почти правильной формы. На верхней стороне подложки можно наблюдать сферы, зарождение и рост которых происходил в объеме раствора, и которые затем осадились на

подложку. Их размеры варьируются от 300 нм до 3 микрон. На нижней стороне кремниевой подложки можно видеть сферы ZnS, зародившиеся на поверхности подложки. Их размеры имеют значительно меньший разброс значений (300-800 нм) вследствие одинаковых условий роста у поверхности подложки. Размерами сфер можно эффективно управлять, меняя условия синтеза (концентрация раствора, соотношение компонентов, время и температура). Термический отжиг ZnS приводит к изменению морфологии (рисунок 1в), после отжига в атмосфере воздуха при температурах 400-500°C происходит эрозия поверхности сфер, элементный состав обогащается кислородом.

Как известно, основные рефлексы ZnS происходят от 111-отражения в случае сфалерита и 100-отражения ($d=3.290E$) в случае юрцита. Эти рефлексы при медном излучении расположены при угле $2\Theta \sim 28^\circ$. Поэтому наличие на рентгенограммах образцов ZnS слабого и широкого ($\sim 3^\circ$) рефлекса при угле $2\Theta \sim 29^\circ$ свидетельствует о наличии фазы ZnS сразу после получения образцов методом гидротермального осаждения при $80^\circ C$ и сушки для удаления воды (рисунок 4). Оценка размера кристаллитов D по формуле Шерера для этой линии некорректна, поскольку она состоит из рефлекса 111 решетки кубического ZnS и расположенных в непосредственной близости рефлексов 100, 002 и 101 гексагональной модификации ZnS. Также на рентгенограмме наблюдаются рефлексы фазы ZnO со значительной полушириной $\sim 0.7^\circ$ при углах 31.8 , 34.4 и 36.3° . В этом случае оценка размера кристаллитов D по формуле Шерера дает значение $120 E$. Помимо этих широких и слабых пиков наблюдается появление значительного количества дополнительных рефлексов в области углов 2Θ от 4 до 30° . Как видно из рисунка 4, часть из рефлексов расположена эквидистантно, начиная с угла 4.39° со средним шагом 4.5° . Можно проследить около 12 эквидистантных рефлексов, которые принадлежат отражениям от одних и тех же параллельных плоскостей. Эквидистантный спектр быстро уменьшает свою интенсивность при нагреве уже до $85^\circ C$ и имеет границу температурной стабильности до $170^\circ C$. После нагрева до $202^\circ C$ и охлаждения он исчезает, на рентгенограмме остается широкий пик в области 28° от ZnS, а три рефлекса от ZnO увеличивают свою интенсивность.

Синтез в щелочной среде приводит к резкому росту количества ZnS соответствующие рентгенограммы имеют значительно более высокую интенсивность (рисунок 2). Как видно из рисунка 2, структура полученных образцов близка в структуре кубического ZnS, имеется очень небольшая примесь гексагональной модификации. Необходимо отметить, что угловые положения рефлексов значительно смещены относительно эталонных данных: рефлекс 220, который должен располагаться при угле $2\Theta=47.57^\circ$, расположен при 49° , а рефлекс 311 – при 57.9° вместо $2\Theta=57.91^\circ$. По-видимому, это является следствием больших внутренних сжимающих напряжений в нанокристаллитах, из которых составлены сферы.

Снизу показаны положения и относительные интенсивности рефлексов в эталонной структуре кубического ZnS. Так как свойства пленок определяются микроструктурой пленки, был проведен анализ поверхности полученных образцов оксида и сульфида цинка на атомно-силовом микроскопе.

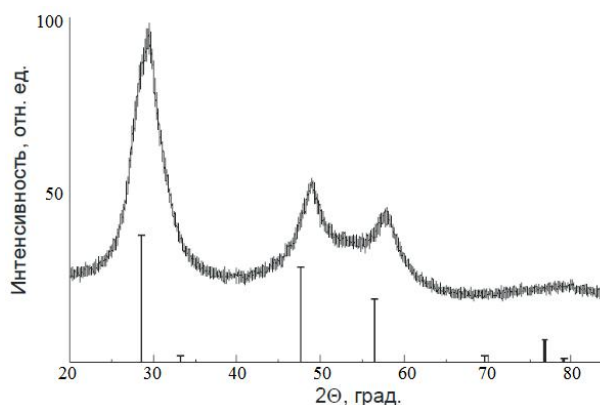


Рис. 2. Рентгенограмма образца ZnS, синтезированного в щелочной среде при температуре 80°C, после отжига

Выводы

Методом сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии исследована морфология синтезированных гидротермальным методом образцов ZnS в зависимости от технологических условий получения, методом микрозонда проведен элементный анализ образцов. Методом рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура полученных образцов, выявлена структура кристаллических фаз ZnS, а также фаз с низкой температурной стабильностью, принадлежащих, по-видимому, гидратам металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schrier J., Demchenko D.O., Wang L.-W. Optical Properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe Heterostructures for Photovoltaic Applications // *Nano Lett.*, 2007, Vol.7(8), P.2377-2382.
2. Ichino K., Ueyama K., Yamamoto M., Kariya H., Miyata H., Misasa H., Kitagawa M., Kobayashi H. High temperature growth of ZnS and ZnMgS by molecular beam epitaxy under high sulfur beam pressure // *J. Appl. Phys.*, 2000, Vol.87, P.4249.
3. Durrani S.M.A., Al-Shukri A.M., Iob A., Khawaja E.E. Optical constants of zinc sulfide films determined from transmittance measurements // *Thin Solid Films*, 2000, Vol.379, P.199-202.
4. Dimitrova V., Tate J. Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications // *Thin Solid Films*, 2000, Vol.365, P. 134-138.
5. Cheng J., Fan D.B., Wang H., Liu B.W., Zhang Y.C., Yan H. Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films // *Semicond.Sci.Tech.*, 2003, Vol.18, P.676-679.
6. Roy P., Ota J.R., Srivastava S.K. A new route for preparing crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization // *Thin Solid Films.*, 2006, Vol.515, P.1912-1917.
7. Afifi H.H., Mahmoud S.A., Ashour A. Structural study of ZnS thin films prepared by spraypyrolysis // *Thin Solid Films*, 1995, Vol.263, P.248-251.
8. Elidrissi B., Addou M., Regragui M., Bougrine A., Kachouane A., Bernede J.C. Prepared by Spray Pyrolysis // *Mater.Chem.Phys.*, 2001, Vol.68, P.175-179.

**СТАБИЛЬНОСТЬ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ CdS,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

М.А. Джафаров, Е.Ф. Насиров, Р.Ф. Мехтиев, С.А. Маммадова

Бакинский Государственный Университет

maarif.jafarov@mail.ru

Наночастицы халькогенидов переходных металлов соединений группы АІВVI (квантовые точки (КТ)) в дисперсиях и аморфных матрицах представляют большой интерес как объекты, оптические свойства которых целиком зависят от вида, размеров и дефектности КТ. Так, при изменении размера частиц ZnS, CdS, CdSe и CdTe от 2 до 5 нм положение максимумов их спектров поглощения и флуоресценции может изменяться более чем на 100 нм, перекрывая диапазон от ближнего ультрафиолета до ИК -области спектра. Композитные материалы на основе полимеров (полиметилметакрилат, поли-2-гидроксиэтилметакрилат и др.), активированные КТ, могут использоваться в качестве трансформаторов излучения в линзах светодиодов, люминесцентных солнечных концентраторах (ЛСК) [1, 2], декоративных элементах и других материалах и устройствах. Одно из направлений использования КТ – био- и химические сенсоры [3], где они, благодаря большей фотостабильности, эффективности излучения и чувствительности могут заменить другие материалы, например органические красители. Повышение квантовой эффективности излучения и стабильности КТ, например легирование ZnS марганцем [4, 5], позволяет использовать такие материалы в электролюминесцентных устройствах в сочетании с органическими материалами. Целью данной работы является сравнение спектрально-люминесцентных свойств КТ CdS, синтезированных в различных растворителях, а также изучение влияния растворителя и соотношений концентраций прекурсоров на размер частиц и устойчивость коллоидов.

Эксперимент. Наночастицы CdS и ZnS получали при взаимодействии предварительно синтезированных ацетатов (ТФА) кадмия и цинка ((CH₃COO)₂Cd), (CH₃COO)₂Zn) соответственно с сероводородом (H₂S), растворенным в требуемом растворителе (этилацетате (ЭА), этиленгликоля (ЭГ) дистиллированная вода(H₂O)) при интенсивном механическом перемешивании.

Дзета -потенциал и дисперсность частиц CdS непосредственно в коллоидных растворах(ЭГ, ЭА, H₂O) определяли на лазерном анализаторе размера частиц и дзета-потенциала, принцип действия которого основан на динамическом рассеянии света. Прибор позволял анализировать распределение частиц по размерам в диапазоне 0,6–6000 нм и измерять дзета -потенциал частиц размером 5 нм – 10 мкм.

Спектры поглощения в видимой и ближней УФ -области измерялись в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1–10 мм на спектрофотометре в интервале 200–900 нм шагом 1 нм в диапазоне оптических плотностей до 3. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре в диапазоне 360–820 нм с шагом 1 нм в режиме «на отражение» для уменьшения влияния реабсорбции. Средний радиус частиц CdS, оценивали из спектров поглощения по краю полосы поглощения(край Урбаха) по изменению ширины запрещенной зоны (ΔE_g) относительно объемного кристалла с использованием приближения эффективных масс. Размер частиц определялся из светлопольных изображений (микрофотографий), полученных на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) CM12, коллоидные растворы наносились на медные сетки

с аморфным углеродным покрытием, высушивались и исследовались с различным увеличением.

Результаты и их обсуждение. Данный метод реализовывался при использовании в качестве прекурсора кадмия его ацетата $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющего хорошую растворимость. Добавки низкомолекулярных органических растворителей, к примеру диметилсульфоксида, и др. с целью повышения растворимости других солей кадмия, например $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, приводили к тому, что при осаждении наночастиц CdS при воздействии H_2S на реакционную смесь частицы сразу выпадали в виде грубодисперсного осадка.

По описанной выше методике была получена серия коллоидных растворов в трех растворителях. ЭА – это сложный эфир, неспособен к полимеризации, что дает возможность оценить стабильность синтезируемых коллоидов во времени. H_2O является сильнополярным протонным растворителем с высокой $\epsilon = 78$ и неспособна проявлять стабилизирующих свойств по отношению к КТ группы $A^{II}B^{VI}$.

Синтезированные по описанной выше методике коллоидные растворы наночастиц CdS были стабильны и не меняли своих оптических свойств после их хранения в темноте в течение нескольких суток. При хранении коллоидных растворов CdS/ H_2O более 7 сут происходит выпадение наночастиц CdS в осадок. При механическом редиспергировании частицы равномерно распределяются по всему объему и дисперсия остается стабильно такой же длительный промежуток времени. Это говорит о том, что коллоидный раствор CdS/ H_2O в меньшей степени обладает седиментационной устойчивостью, нежели коагуляционной.

На рис. 1 приведены спектры поглощения наночастиц CdS в различных растворителях. Анализ спектров поглощения для разных соотношений концентраций прекурсоров, в частности значительное увеличение интенсивности поглощения дисперсии в максимуме экситонного пика при увеличении концентрации H_2S и неизменной концентрации ацетата Cd, показывает, что при эквимолярном соотношении прекурсоров кадмия и серы ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}:\text{H}_2\text{S}$) в среде не происходит их полного химического взаимодействия. Таким образом, в растворе, наряду со сформировавшимся КТ CdS, остается не прореагировавший ТФА Cd. Четырехкратный избыток ионов серы к кадмию приводит к эффективному формированию большей концентрации наночастиц во всех растворителях (рис. 1, кривые 3). Форма первого экситонного пика в спектре поглощения, по которой характеризуется дисперсность наночастиц в системе, позволяет отметить, что при избытке серы в ЭГ частицы в системе более монодисперсны, чем при эквимолярном соотношении прекурсоров или избытке кадмия, при этом край полосы поглощения не сдвигается и размер частиц остается постоянным.

В системе CdS/ЭА формируются монодисперсные частицы для всех соотношений концентраций прекурсоров, что сопровождается выраженным экситонным пиком. Кроме того, при избытке серы максимум полосы поглощения незначительно сдвигается в длинноволновую область спектра (рис. 1, б, кривая 3), что говорит о незначительном крупнении наночастиц. При синтезе КТ в воде формируются самые крупные полидисперсные частицы – максимум экситонного пика не выражен и находится в области 470 нм.

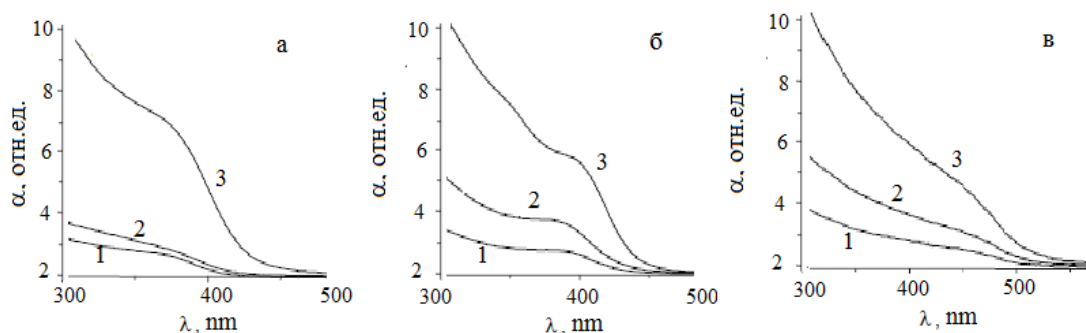


Рис. 1. Спектры поглощения CdS в ЭГ (а), ЭА (б) и H₂O (в).
Соотношение (CH₃COO)₂Cd:H₂S: 2:1 (кр. 1); 1:1 (кр. 2) и 1:4 (кр. 3)

Из спектров поглощения (рис. 1) был рассчитан средний диаметр частиц CdS. Диаметр частиц в ЭГ и ЭА составляет около 5 нм и почти не зависит от соотношения осадителя к прекурсор. Для системы CdS/H₂O при увеличении концентрации сероводорода формируются более крупные частицы от 5,5 до 8,0 нм соответственно.

Данные расчетов диаметра частиц из спектров поглощения хорошо согласуются с результатами ПЭМ. Из рис. 2 видно, что наночастицы собраны в агломераты крупных размеров. Эти данные подтверждают результаты измерений непосредственно в растворах методом динамического рассеяния света. Данные светорассеяния характеризуют размер агломератов – скопления отдельных частиц, разделенных адсорбированными на них ионами CH₃COO⁻ и HS⁻ препятствующими их слипанию.

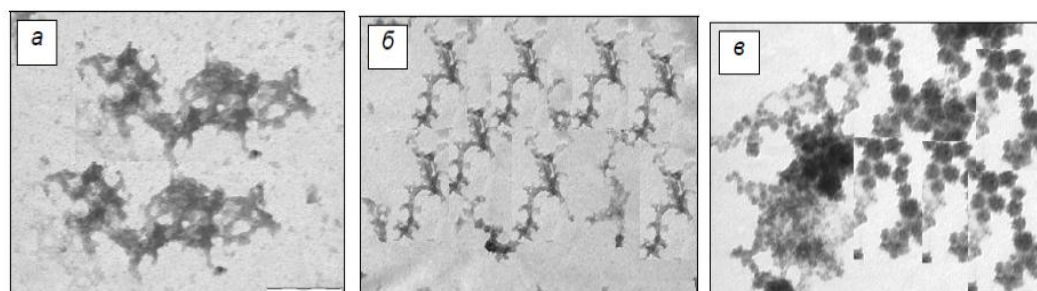


Рис. 2. ПЭМ-фото дисперсий CdS в ЭГ (а), ЭА (б) и H₂O (в). Соотношение (CH₃COO)₂Cd:H₂S: 1:4 (а), 1:1 (б) и 2:1 (в) а б в

Наиболее крупные агломераты CdS (до 1 мкм) наблюдаются в ЭГ, что, вероятно, связано с наличием в среде полимерных цепочек, так как растворитель использовался без предварительной перегонки. Исследования излучательных свойств дисперсий показали, что в спектрах флуоресценции CdS/ЭГ и CdS/ЭА (рис. 3) отсутствуют полосы, связанные с размерно-зависимым межзонным переходом, так называемой «объемной» люминесценцией, и наблюдается широкая полоса излучения в диапазоне 450–750 нм.

Излучение относится к так называемой «поверхностной люминесценции», обусловленной излучательной релаксацией через дефектные уровни кристаллической решетки CdS, а также влиянием адсорбированных на поверхности частиц ионов CH₃COO⁻ и HS⁻. Флуоресценция в системе CdS/H₂O не наблюдалась. Причин этого может быть несколько, например наличие гасящих флуоресценцию CdS примесей, таких, как ионы

железа или других каналов быстрой безызлучательной релаксации энергии возбуждения в частицах.

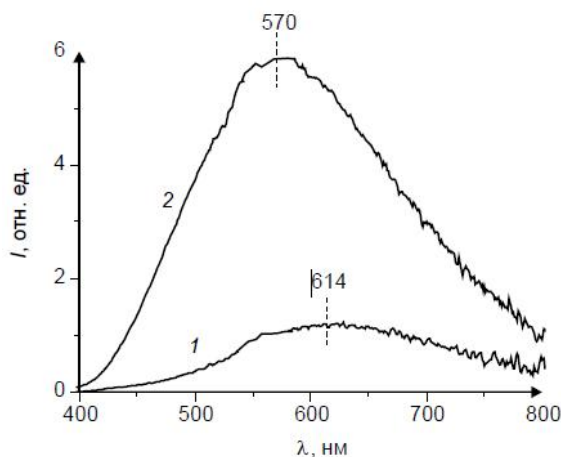


Рис. 3. Спектры люминесценции CdS в ЭА (кр. 1) и ЭГ (кр. 2). Длина волны возбуждения 350 нм, соотношение $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}:\text{H}_2\text{S} = 1:4$

Заключение

Получены устойчивые коллоидные растворы наночастиц CdS диаметром 3–6 нм в ЭА, ЭГ и H_2O . Стабилизация частиц в реализованной схеме синтеза обусловлена зарядовым фактором устойчивости и достигается в отсутствие дополнительных стабилизирующих добавок. Устойчивые дисперсии КТ в H_2O и ЭА могут непосредственно использоваться как в качестве широкополосных флуоресцирующих дисперсий и для дальнейших исследований квантово-размерных оптических свойств, так и быть перенесены в другие растворители, в т.ч. мономеры для получения оптически прозрачных композитных материалов. Также представляет интерес проведение дальнейших исследований причин отсутствия флуоресценции КТ CdS в водных дисперсиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barnham K., Marques J. L., Hassard J., and O'Brien P. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. No. 9. P. 1197–1199
2. Hyldahl M. G., Bailey S.T., and Wittmershaus B. P. // *Solar Energy.* 2009. V. 83. No. 6. P. 566–573
3. Lakowicz J. R., Gryczynski I., Gryczynski Z., and Murphy C. J. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. No. 36. P. 7613–7620
4. Khosravi A. A., Kundu M., Kuruvilla B. A., et. al. // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. No. 17. P. 2506–2508
5. Bol A. A. and Meijerck A. // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. No. 24
6. Pen C., Chen X. et al. // *Photochem. Photobiol.* 2012. V. 88. P. 1433–1441
7. Литманович О. Е., Богданов А. Г., Литманович А. А., Паписов И.М. // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б.* 1998. Т. 40. № 1. С. 100–101

**5CB NEMATİK MAYE KRİSTALININ ASTANA
GƏRGİNLİYİNƏ BaTiO₃ NANOHISSƏCİKLƏRİNİN TƏSİRİ**

M.Ə. Ramazanov, A.R. İmaməliyev, Ş.Ə. Hümətov

Bakı Dövlət Universiteti

shirxan-humbatov@mail.ru

Müasir ekranların maye kristal displeydən ibarət olması onların ölçü və çəkirlərinin kiçildilməsinə şərait yaradır. Texnikanın davamlı inkişafı maye kristaldan ibarət qurğuların texniki xarakteristikalarının yaxşılaşdırılmasını tələb edir. Bu üsullardan biri daha yaxşı maddi parametrlərə malik olan maye kristalların sintez olunmasıdır ki, bu imkan gətdikcə məhdudlaşır. Digər üsul isə maye kristallarla başqa funksional materialların xassələrini konstruktiv şəkildə əlaqələndirməkdir. İşdə istifadə olunan BaTiO₃ nanohissəciklərinin 4-pentil 4-sianobifenil (5CB) nematik maye kristalının əsas elektrooptik parametrlərindən biri olan astana gərginliyinə təsiri öyrənilmişdir.

Ekperimentdə nematik maye kristal olaraq geniş yayılmış 4-pentil 4-sianobifenildən (5CB) və orta ölçüsü 600 nm olan BaTiO₃ nanohissəciklərindən istifadə olunmuşdur.

5CB maddəsində nematik maye kristal fazası 22 °C - 36 °C temperatur aralığındadır və müsbət dielektrik anizotropiyasına malikdir: $\epsilon_{||} = 19,5$, $\epsilon_{\perp} = 6,7$, $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} = +12,8$.

Barium titanat yüksək spontan polyarlaşmaya malik olan seqnetoelektik material olub Küri temperaturu 120°C-dir². BaTiO₃ nanohissəciklərinin maye kristalda dispersiya olunması xüsusi texnologiya əsasında yerinə yetirilir³. BaTiO₃ nanohissəcikləri, olein turşusu və heptan 1:2:10 çəki nisbətində qarışdırılır.

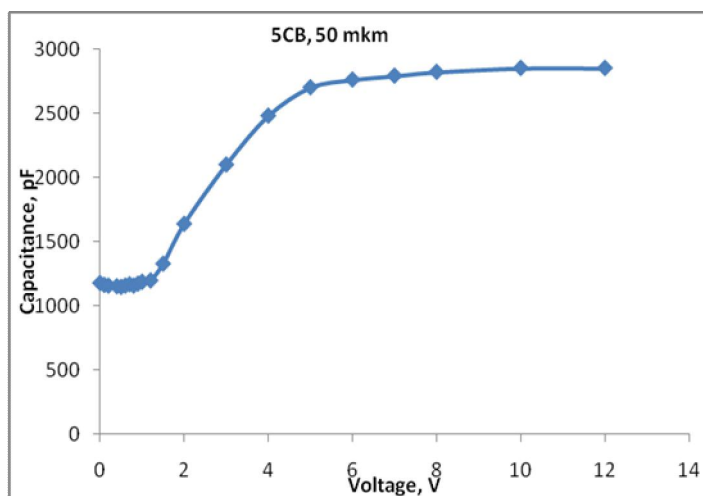
Maye kristalın dielektrik və elektrooptik xassələrinin tədqiqi elektrooptik yuvacığın köməyi ilə aparılır. Elektrooptik yuvacıq təbəqəli (sendviç) quruluşa malik olub, bir-birindən dielektrik arakəsmə ilə ayrılmış, daxili səthi şəffaf və keçirici (nazik In₂O₃) təbəqə ilə örtülmüş iki parallel müstəvi şüşə lövhədən ibarətdir. Planar orientasiya almaq məqsədilə keçirici təbəqənin üzərinə nazik oriyentant təbəqəsi çəkilir.

Elektrooptik yuvacığa doldurulacaq maye kristal təbəqəsinin qalınlığı teflon arakəsmə ilə nizamlanır və boş yuvacığın elektrik tutumunu ölçməklə

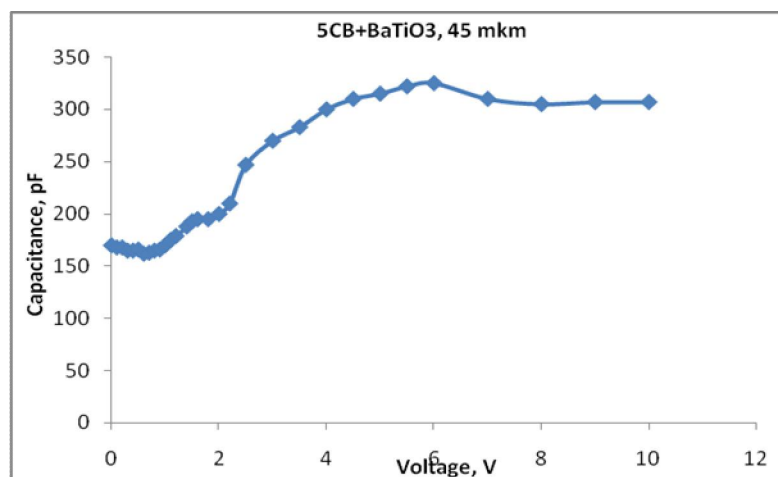
$$d = \frac{\epsilon_0 S}{C_0}$$

düsturu ilə dəqiq təyin edilir. Burada $\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF} / \text{m}$ -elektrik sabiti, S- elektrooptik yuvacığın işçi sahəsidir, C_0 -boş yuvacığın elektrik tutumudur. Maye kristal displeylərdə və işıq modulyatorlarında təbiiq baxımından elektrooptik yuvacığın əsas parametrlərindən biri U_{th} astana gərginliyidir. Bu parametri elektrik tutumunun gərginlikdən asılılıq qrafikindən təyin etmək olar. Elektrooptik effekt maye kristal mühitin effektiv dielektrik nüfuzluğunun, bunun nəticəsində yuvacığın elektrik tutumunun ($C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d} = \epsilon C_0$) dəyişməsinə səbəb olur. 5CB maye

kristalı müsbət dielektrik anizotropiyasına malik olduğundan elektrooptik effekt planar-homeotrop keçid şəklindədir. Bu keçiddə maye kristalın dielektrik nüfuzluğu artdığından tədqiq olunan yuvacıqda astana gərginliyi olaraq elektrik tutumunun artmağa başladığı gərginlik götürülür.



Şəkil 1. 5CB doldurulmuş elektrooptik yuvacığın volt-farad xarakteristikası



Şəkil 2. 5CB+BaTiO₃ doldurulmuş elektrooptik yuvacığın volt-farad xarakteristikası

Eksperimental nəticələr

Şəkil 1 və 2-də görüldüyü kimi, təmiz maye kristal olan yuvacıda $U_{th} = 1,2V$ gərginlikdən başlayaraq elektrik tutumunun artması müşahidə olunur. Bu, yuxarıda qeyd olunduğu kimi, maye kristalın planar orientasiyadan homeotrop orientasiyaya keçməsi nəticəsində effektiv dielektrik nüfuzluğunun artması ilə bağlıdır. Maye kristala BaTiO₃ nanohissəciklərinin əlavə olunması volt-farad xarakteristikasında əhəmiyyətli dəyişiklik yaradır: tutumun $U_{th1} = 0,4V$ gərginliyindən başlayaraq zəif, $U_{th2} = 2V$ gərginliyindən başlayaraq kəskin artması müşahidə olunur. Bundan əlavə, BaTiO₃ nanohissəcikləri əlavə olunduğu maye kristal yuvacığın volt-farad xarakteristikasında 6 V-dan başlayaraq tutumun bir qədər azalması görünür.

Volt-farad xarakteristikalarından o da görünür ki, planar –homeotrop keçid zamanı elektrik

tutumunun qiyməti təmiz 5CB halında $\frac{C_{max}}{C_{min}} = \frac{2850}{1150} \approx 2,5$, 5CB+BaTiO₃ halında isə $\frac{C_{max}}{C_{min}} = \frac{325}{165} \approx 2$ dəfə artır. Bu isə gözlənilən $\frac{\varepsilon_{||}}{\varepsilon_{\perp}} = \frac{19,5}{6,7} \approx 2,9$ qiymətindən xeyli aşağıdır.

Planar-homeotrop keçid həcmdə başlayır və gərginlik artdıqca səthlərə doğru yayılır. Güclü ilişmə halında səth yaxınlığındakı molekullar az dönürlər, nəticədə astana gərginliyindən dəfələrlə böyük gərginliklərdə belə alınan homeotrop orientasiya mükəmməl olmur və dielektrik nüfuzluğunun $\varepsilon_{||} = 19,5$ qiyməti alınmır.

BaTiO₃ nanohissəcikləri əlavə edilmiş kompozitdə iki astana gərginliyinin alınması aşağıdakı kimi izah oluna bilər. Nəticə göstərir ki, 1% -li BaTiO₃ nanohissəcikləri arasındakı orta məsafə 10 mkm tərtibindədir və elektrik sahəsi olmadıqda bu hissəciklər spontan polyarlaşması sıfır olur, yəni maye kristalın direktor sahəsini təhrif etmir. Elektrik sahəsi tətbiq etdikdə hissəciklər polyarlaşaraq öz lokal sahəsini yaradır. Yuvacığa verilən gərginlik birinci astana gərginliyindən böyük olduqda bu lokal sahə hissəciklərin bilavasitə səthi yaxınlığındakı maye kristal molekullarının orientasiyasını dəyişir. Bu, maye kristalın dielektrik nüfuzluğunu hiss olunacaq dərəcədə artırır. Gərginlik artdıqca polyarlaşmış hissəciklə maye kristal molekullarının orientasiyası daha böyük məsafələrdə dəyişilir. Gərginlik ikinci astana gərginliyindən böyük olduqda nanohissəciklərin təsir məsafəsi onlar arasındakı məsafə tərtibində olur və bütün həcmdə molekulların səthə perpendikulyar düzülüşü baş verir. Bu isə mühitin dielektrik nüfuzluğunun ikinci dəfə və kəskin artmasına səbəb olur. BaTiO₃ nanohissəciklərinin əlavə olunmuş maye kristal yuvacıqda planar-homeotrop keçidin iki mərhələdə baş verməsi elektrooptik ölçmələrlə də təsdiq olunur [3].

ƏDƏBİYYAT

1. Blinov L.M., Chiginov V.G. - Electrooptic effects in liquid crystal materials. 1994, Springer Verlag, 488p.
2. M. M. Vijatović, J. D. Bobić, B. D. Stojanović History and Challenges of Barium Titanate: Part I Science of Sintering, 40 (2008) 155-165
3. Ibragimov T. D., Imamaliyev A. R., Bayramov G. M.. – Formation of local electric fields in the ferroelectric BaTiO₃ particles-Liquid Crystal colloids. The 15th International conference on FLCC Prague, Czech republic, 2015 28 June-3 July, p.120

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ – КОЭФФИЦИЕНТОВ
ПОГЛОЩЕНИЯ (α) И ПРЕЛОМЛЕНИЯ (n) В ПЛЕНКАХ СПЛАВОВ $a-nk-Si:H$

Б.А. Наджафов, В.В. Дадашова*

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана

*Бакинский Государственный Университет

bnajafov@rambler.ru, vusalemuseyibova@gmail.com

В работе исследованы спектры ИК поглощения пленок сплавов $a-nk-Si:H$ в диапазоне энергии $0,03 \div 3,0$ эВ. Определены оптические коэффициенты поглощения (α) пленок для слабо и сильно поглощающих областей спектра, а так же определены коэффициенты преломления (n), для различных прозрачных подложек.

При определении оптических констант, коэффициентов поглощения (α) и преломления (n), измеряется величина пропускания T , отражения R [1-15]. Используя условие сохранения энергии можно найти коэффициент поглощения α :

$$\alpha + R + T = 1. \quad (1)$$

Из-за многократных отражений в подложке и пленке (рис. 1), задача установления связи между R и T и оптическими константами не тривиальна. Обычно делается несколько упрощающих предположений для получения связи измеряемых величин R , T , α и n . При прохождении светом границы раздела двух сред, падающий луч разбивается на отраженный и преломленный. Направления этих лучей определяется законами геометрической оптики – законами отражения и преломления. Однако, полное описание происходящих при этом явлений требует определения интенсивности и состояния поляризации отраженного и преломленного лучей. Для плоской границы раздела двух изотропных не поглощающих сред интенсивность и состояние поляризации отраженного и преломленного лучей определяется формулами Френеля, выведенными им в 1821 г. на основании старых представлений об упругом эфире. Развитая впоследствии электромагнитная теория света, дала этим формулам новое и вполне последовательное обоснование.

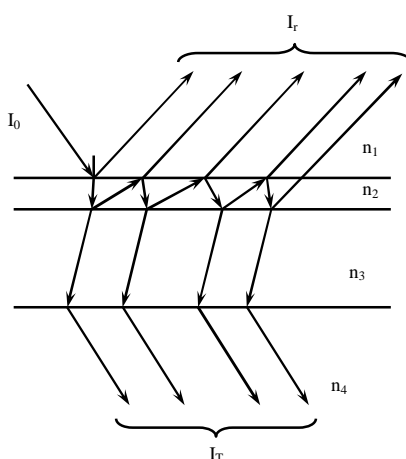


Рис. 1. Схематический разрез системы пленка-подложка и ход лучей в этой системе:

I_0 – падающие, I_T – прошедшее, I_R – отраженной излучение.

Для решения задачи определения оптических констант тонких пленок, наиболее простым методом является метод, основанный на измерении интерференционной картины по спектрам пропускания при падении светового пучка перпендикулярно поверхности образца. Этот метод не требует создания специальной аппаратуры. Вычислительный труд, связанный с обработкой спектральных кривых пропускания, может быть сведен к минимуму за счет применения удобных программ на компьютере. Для этого необходимо, чтобы оптическая толщина пленки (произведение показателя преломления на геометрическую толщину) была не менее половины длины света, падающего на исследуемый образец. Рассмотрим сначала случай слабо поглощающей пленки на прозрачной подложке. Как правило, в качестве подложки используется плоскопараллельная пластинка с показателем преломления n_3 , который нам заранее не известен. На пластинку наносится слабо поглощающий слой с неизвестным показателем преломления $\tilde{n} = n_2 - ik_2$. За ограничивающие среды примем воздух $n_1 = n_4 = 1$ (среда 1 и среда 4). Схематический разрез такой системы и ход лучей при падении на нее света показан на рисунке 1. Для определения оптических констант подложки и пленки n_3, n_2 и k_2 необходимо измерить спектральную зависимость коэффициента пропускания T_0 чистой подложки и коэффициента пропускания системы пленка-подложка T .

Выведем формулу для коэффициента пропускания T_0 чистой подложки. Среда отсутствует. При падении световой волны из среды 1 на плоскопараллельную пластинку (среда 3) на границе раздела часть ее отражается, а часть проходит внутрь среды 3. В пластинке происходит многократное отражение от обеих границ среды 3, причем при каждом отражении часть света выходит в среды 1 и 4 как отраженный и пропущенный слоев свет. Коэффициент пропускания такой пластинки подсчитывается суммированием всех пропущенных лучей с учетом фазовой толщины пластинки (подложки):

$$\varphi = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) n_3 d_3,$$

где d_3 – геометрическая толщина подложки. В общем случае получается формула, учитывающая интерференцию многократно отражающихся лучей:

$$T_0 = \frac{T_{34}}{(1 + R_{34}^2 - 2R_{34} \cos \varphi)}, \quad (2)$$

в которой T_{34} и R_{34} – Френелевские коэффициенты пропускания и отражения от одной поверхности пластинки (границе раздела 3 и 4). Согласно литературным данным работы [10], они равны:

$$T_{34} = \frac{4n_3}{(n_3 + 1)^2}, \quad R_{34} = \left(\frac{n_3 - 1}{n_3 + 1} \right). \quad (3)$$

На практике всегда имеют дело с толстой подложкой ($d_3 \gg \lambda$). В этом случае интерференционные явления не наблюдаются, поскольку измерение производится не для одной длины волны λ , а для некоторого участка спектра $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$, пропускаемого монохроматором. Поэтому T_0 нужно усреднить по φ от φ_2 до φ_1 . Пусть $\varphi_1 - \varphi_2 = \ell\pi + \Delta\varphi$,

где $\Delta\varphi < \pi$. Тогда для T_0 имеем:

$$T_0 = \frac{1}{\varphi_1 - \varphi_2} \int_{\varphi_2}^{\varphi_1} T_0 d\varphi, \quad (4)$$

Проведя усреднение и учитывая, что при $d_3 \gg \lambda$ для спектрофотометров средней разрешающей способности $\ell \gg 1$, окончательно получаем формулу:

$$T_0 = \frac{T_{34}^2}{1 - R_{34}} = \frac{T_{31}}{1 + T_{34}} = \frac{2n_3}{n_3^2 + 1}. \quad (5)$$

Эта формула может быть использована для вычисления показателя преломления n_3 подложки по измеренному для данной длины волны коэффициенту пропускания. Свет должен падать на подложку перпендикулярно. Показатель преломления пленок n_2 мы обсудим далее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Под ред. Дж. Джоунпулоса, Дж. Люковски. М.: Мир, 1988, вып. 2, 447 с.
2. Наджафов Б.А., Исаков Г.И. Оптические свойства аморфных пленок твердого раствора $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ с различной концентрацией водорода. // ЖПС. 2005. v. 72. № 3. с. 371-376.
3. Gridorichi, Vancu A. Optical constants of amorphous silicon films near the main absorption edge. // Thin Solid Films, 1988, v. 2, p. 105-110.
4. Brodsky M.H., Cardona M. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bands in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering. // Phys. Rev. B, 1977, v. 16, №8, p. 3556-3571.
5. Clark A.H. Electrical and optical properties of amorphous germanium. // Phys. Rev. B, 1967, v. 154, №3, p. 750-756.
6. Connel G.A., Temkin R.J., Paul W. Amorphous germanium. Optical properties. // Adv. phys., 1973, v. 22, p. 643-648.
7. Метфессель С. Тонкие пленки, изготовление и измерение. Пер. с нем. М.: Госэнергоиздат, 1963.
8. Хевенс О.С. Измерение оптических констант тонких пленок. – В кн. Физика тонких пленок., т. 2, Пер. с англ. М.: Мир, 1967.
9. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1961.
10. Раков А.В., Потапов Е.В., Мизгириева Л.П. Влияние интерференции света в пленке двуокиси кремния на спектр отражения системы $\text{SiO}_2\text{-Si}$ в области 9 мкм. // Оптика и спектроскопия, 1968, т. 5, вып.1.
11. Севченко Н.А., Флоринская В.А. Спектры пропускания кварцевого стекла в области 2-24 мкм. // Оптика и спектроскопия, 1958, т. 5, вып.1.
12. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. Пер. с англ. М.: Наука, 1970.

- 13.Петраш Г.Г. Ширина и форма инфракрасных полос поглощения. // Оптика и спектроскопия, 1960, т. 56, вып.1.
- 14.Наджафов Б.А. Определение содержания водорода в аморфных пленках твердого раствора $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ оптическим методом. // ISAEЕ, 2007, № 1, (29), с.49-54.
- 15.Наджафов Б.А. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. / Санкт-Петербург, Сбор. тр. III Межд. конф., 2002, июнь, с.38-39.