Uzbek Journal of Physics
Volume 20 2018 Number 2

СОДЕРЖАНИЕ

Б.С. ЮЛДАШЕВ, К. ОЛИМОВ, Э.Х. БОЗОРОВ, Д.А. КАРШИЕВ, Б.Ш. АБДИЕВ, А.Р. ТУРГУНОВ, А. ЖУЛИЕВ. Корреляционный эффект в энергетическом спектре протонов в ^{16}Op-соударениях при 3.25 А ГэВ/с ……. 69

С.Р. ПАЛВАНОВ, Э.Х. БОЗОРОВ, С. АХМЕДОВ. Сечения возбуждения изомерных состояний в реакциях (γ, n) и (n, 2n) на ядре ^{76}Ge …… 74

В.Ф. КРИВОРОТОВ, С.З. МИРЗАЕВ, Г.С. НУЖДОВ. Особенности ионного переноса в наноразмерной решетке суперионного проводника LaF_3…….. 80

М.Ю. ТАШМЕТОВ, М. КАЛАНОВ, Ш. МАХКАМОВ, Ф.Т. УМАРОВА, А.Р. САТТИЕВ, М.Н. ЭРДОНОВ, Х.М. ХОЛМЕДОВ. Медь-кислородные нанокристаллиты в монокристаллах кремния, легированных медью …….. 90

А.М. КОХХАРОВ, С.А. БАХРАМОВ, У.К. МАХМАНОВ. Оптические свойства и морфометрические характеристики фрактальных наноагрегатов фуллерена C_{60} в растворах……. 98

С.З. ЗАЙНАБИДИНОВ, А.О. КУРБАНОВ. Влияние γ-радиации на рекомбинационныеи фотоэлектрические свойства кремния, легированного никелем……... 105

К.Б. ЭГАМБЕРДИЕВ, С.З. МИРЗАЕВ. Изучение динамического рассеяния света и поглощения ультразвука в водных растворах 2,6-диметилпиридина вблизи критической точки жидкость-жидкость 112

С.З. МИРЗАЕВ, Ф.Р. АХМЕДЖАНОВ, В.Н. АВДИЕВИЧ, О.З. СУЛТАНОВ, С.К.ТЕЛЯЕВ. Температурная зависимость теплопроводности изобутанола и циклогексанола ……. 121

Т. ЖУМАЕВ, С. УМАРОВА. Природа и молекулярные механизмы акустической релаксации в жидком 1,4-бутандиоле и его растворах с позиций неравновесной термодинамики …… 126

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Х.С. ДАЛИЕВ, Ш.Б. УТАМУРАДОВА, Ш.Х. ДАЛИЕВ, М.Ш. ДЕХКАНОВ, Ш.Б. НОРКУЛОВ. О влиянии диспрозия на процессы радиационного дефектообразования в кремнии ……. 131

А.А. МУСТАФАКУЛОВ, И. НУРИТДИНОВ, Н.А. ТАЙЛАНОВ, Э.Р. АХМЕДОВ, Б. АСТАНОВ, М.Х. СУЯРОВА, Н. ДЖУРАЕВА, Б.А. НАРИМОНОВ. Исследование аморфизации структуры кристаллов кварца при облучении люминесцентным методом ……. 134

Uzbek Journal of Physics

Volume 20 2018 Number 2

CONTENTS

B.S. YULDASHEV, K. OLIMOV, E.KH. BOZOROV, D.A. KARSHIEV, B.SH. ABDIEV, A.R. TURGUNOV, A. ZHULIEV. Correlation effect in the energy spectrum of protons in ^{16}Op-collisions at 3.25 A GeV/s …….. 69

S.R. PALVANOV, E.KH. BOZOROV, S. AKHMEDOV. Cross sections for the excitation of isomeric states in reactions (γ, n) and (n, 2n) on the nucleus ^{76}Ge…… 74

V.F. KRIVOROTOV, S.Z. MIRZAEV, G.S. NUZHDOV. Peculiarities of ionic transfer in nanosized lattice of superionic conductor LaF_3 …….. 80

M.YU. TASHMETOV, M. KALANOV, SH. MAKHKAMOV, F.T. UMAROVA, A.R. SATTIEV, M.N. ERDONOV, KH.M. KHOLMEDOV. Copper-oxygen nanocrystallites in single crystals of silicon doped by copper …… 90

A.M. KOKHKHAROV, S.A. BAKHRAMOV, U.K. MAKHMANOV. Optical properties and morphometric characteristics of fractal nanosized aggregates of C_{60} in solutions……. 98

S. ZAYNABIDINOV, A. KURBANOV. Effect of γ-radiation on recombination and photoelectric properties of silicon doped with nickel …….. 105

K.B. EGAMBERDIEV, S.Z. MIRZAEV. Investigation of light dynamic dispersion and ultrasonic attenuation in 2,6-dimethylpyridine-water mixtures near critic point liquid-liquid …….. 112

S.Z. MIRZAEV, F.R. AHMEDZHANOV, V.N. AVDIEVICH, O.Z. SULTANOV, S.K. TELYAEV. Temperature dependence of the thermal conductivity of isobutanol and cyclohexanol ……... 121

T. JUMAEV, S. UMAROVA. Nature and molecular mechanisms of acoustic relaxation in liquid 1,4-butandiol and its mixtures from the point of view of nonequilibrium thermodynamics ……..... 126

LETTERS TO EDITOR

KH.S. DALIEV, SH.B. UTAMURADOVA, SH.KH. DALIEV, M.SH. DEKHKANOV, SH.B. NORKULOV. On influence of dysprosium atoms on the formation of radiation defects in silicon ……... 131

A.A. MUSTAFAKULOV, I. NURITDINOV, N.A. TAYLANOV, E.R. AHMEDOV, B. ASTANOV, M.H. SUYAROVA, N. JURAEVA, B.A. NARIMONOV. Investigation of amorphization of crystal structure of quartz by luminescent irradiation method ……. 134

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.69-73

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ ПРОТОНОВ В ^{16}Op-СОУДАРЕНИЯХ ПРИ 3.25 А ГэВ/с

Б.С. Юлдашев[2], К. Олимов[1], Э.Х. Бозоров[2], Д.А. Каршиев[4], Б.Ш. Абдиев[5], А.Р. Тургунов[6], А. Жулиев[3]

[1]Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан
[2]Институт ядерной физики АН РУз, 100214, Ташкент, Узбекистан
[3]Национальный университет имени Мирзо Улугбека РУз, Ташкент, Узбекистан
[4]Ташкентский педиатрический медицинский институт, Ташкент, Узбекистан
[5]Ташкентский архитектурно-строительный институт, Ташкент, Узбекистан
[6]Наманганский инженерно-технологический институт, Наманган, Узбекистан
(Получена 29.01.2018)

Илк бор 4π-геометрия шароитида юқори энергияли кислород ядросининг водородли камера билан ўзаро тўқнашишида кумулятив протонларнинг битта механизми тажрибада кўрилди. Протонлар кинетик энергияси бўйича спектрининг 70–90 МэВ соҳасида нодаврийликлар топилди, буни қуйидаги секинлашган пионлар жараёни квазидейтрон жуфт нуклонларда сочилиши билан тушунтирилади. Кумулятив протонларнинг пайдо бўлишида бу механизмнинг ҳиссаси (20.2±1.4)% ни ташкил қилади.

Впервые в условиях 4π-геометрии получены экспериментальные данные об одном механизме образования кумулятивных протонов во взаимодействиях ядер кислорода в водородной камере при высоких энергиях. Обнаружена нерегулярность в спектре кинетической энергии протонов в области 70–90 МэВ, которая обусловлена процессом поглощения медленных пионов квази-дейтронной парой нуклонов. Вклад этого механизма в образование кумулятивных протонов составляет (20.2±1.4)%.

For the first time under conditions of 4π-geometry, experimental data have been obtained on one mechanism of the cumulative proton′s formation in oxygen nuclei interactions in a hydrogen chamber at high energies. An irregularity in the spectrum of the proton′s kinetic energy in region 70–90 MeV is detected which is due to the absorption of slow pions by quasi-deuteron pair nucleons. The contribution of this mechanism to the formation of cumulative protons is (20.2±1.4)%.

I. ВВЕДЕНИЕ

В интервале первичных энергий 3–300 ГэВ в адрон-ядерных соударениях во взаимодействиях p^{12}C (4.2 ГэВ/с), p^{12}C (9.9 ГэВ/с), π^{-12}C (40.0 ГэВ/с), ^{16}Op (3.25 А ГэВ/с) и p^{20}Ne (300 ГэВ/с) были исследованы различные характеристики протонов и установлены универсальные закономерности их образования. В частности, установлена трехстадийность процессов адрон-ядерных взаимодействий и определены статистические вклады этих стадий в образование протонов-фрагментов – каскада первичной частицы, ферми-развала ядра-мишени и процесса испарения возбужденного ядра-остатка. Показано, что эти доли не зависят от первичной энергии и массового числа легкого фрагментирующего ядра, но чувствительны к типу налетающей частицы (пион или протон), т.е. к числу их валентных кварков. Установлено, что механизм образования быстрых протонов, особенно летящих вперед, имеет универсальный характер, выражающийся в

независимости его от первичной энергии, типа налетающей частицы и массового числа легкого фрагментирующего ядра [1].

Одним из возможных механизмов, приводящим к образованию относительно энергичных нуклонов-фрагментов, может быть реакция поглощения медленных рожденных пионов квазидейтронной парой нуклонов в ядре [2, 3]:

$$\pi+<<d>>\rightarrow N+N. \quad (1)$$

Если энергия пиона будет достаточно велика, то в конечном состоянии возможно образование изобар. В частности, реализация таких реакций также может привести к образованию “кумулятивных” нуклонов.

В работах [2, 4-6] в pNe-взаимодействиях при 300 ГэВ/с и в πC-соударениях при 4 и 40 ГэВ/с в импульсном спектре протонов было обнаружено наличие структуры – отклонение от монотонности в области $P_p \approx 0.3–0.5$ ГэВ/с. Было показано, что наблюдаемая особенность обусловлена распадами сильно связанных малонуклонных систем в результате поглощения ими пионов или мезонных резонансов

Настоящая работа посвящена исследованию энергетического спектра протонов-фрагментов ядра кислорода, образованных в ^{16}Op-взаимодействиях при импульсе 3.25 ГэВ/с на нуклон, а также оценке вклада реакции поглощения медленного π^+-мезона квазидейтронной парой нуклонов в образование кумулятивных протонов.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждаемые ниже экспериментальные данные были получены с помощью 1 м водородной пузырьковой камеры ЛВЭ ОИЯИ, облученной в пучке ядер ^{16}O при импульсе 3.25 А ГэВ/с на Дубненском синхрофазотроне. Статистика, анализируемая в данной работе, составляет 11098 измеренных ^{16}Op-событий. Отметим, что использование пучков ускоренных легких ядер в экспериментах в водородных пузырьковых камерах позволяет идентифицировать все фрагменты снаряда по заряду и массе [7-9]. Рассматривались фрагменты с длиной треков $L > 35$ см, что было необходимо для надежной идентификации фрагментов по массе. При таком ограничении по длине треков средняя относительная погрешность в определении импульсов всех фрагментов не превышает 3.4%.

Для окончательной идентификации фрагментов по массе были введены следующие импульсные интервалы: однозарядные фрагменты с $p = 4.75–7.8$ ГэВ/с относились к ^{2}H и с $p > 7.8$ ГэВ/с – к ^{3}H; двухзарядные фрагменты с $p < 10.8$ ГэВ/с относились к ^{3}He, а с $p > 10.8$ ГэВ/с – к ^{4}He. При такой идентификации фрагментов (с $L > 35$ см) примесь из близких по массе изотопов не превышает 4–5%. Все однозарядные положительные частицы в интервале импульсов $1.75 \text{ ГэВ/с} \le p \le 4.75$ ГэВ/с были отнесены к протонам. Отметим, что все многозарядные фрагменты ядра-снаряда однозначно идентифицировались по значению заряда. Это позволило изучать процесс фрагментации по отдельным топологическим каналам. В дальнейшем при описании и обсуждении результатов энергетические характеристики протонов приводятся в антилабораторной системе, т.е. в системе покоя ядра-кислорода.

В работе [10] было показано, что распределение инвариантной структурной функции $f(T)$ по кинетической энергии протонов в области $T \le 10$ МэВ резко

спадает с ростом энергии, далее наклон спектра уменьшается, и при $T > 50$ МэВ форма распределения приближается к экспоненциальной. При этом в инклюзивном спектре протонов по кинетической энергии наблюдается немонотонность в спаде в области $T \approx 70$–90 МэВ. Эта структура четко проявляется в топологических каналах с суммарным зарядом многозарядных фрагментов $5 \le \sum Z_f \le 7$. На рис. 1 приведены распределения протонов-фрагментов по кинетической энергии в области $40 < T < 250$ МэВ для двух групп событий в этих каналах: в которых отсутствуют ядра дейтерия d (рис. 1*a*) и имеется хотя бы одно такое ядро (рис. 1*b*). Распределение имеет структуру с заметным пиком для групп событий каналов, в которых отсутствуют ядра дейтерия d (рис. 1*a*). Сплошная кривая представляет собой результат аппроксимации спектра вне интервала $70 < T < 110$ МэВ полиномом пятого порядка. Показано, что вне указанного интервала этот спектр имеет монотонно спадающий характер и хорошо воспроизводится полиномом ($\chi^2 = 3.18$ при числе степеней свободы 11, что соответствует более 99%-му уровню достоверности). Штриховая кривая на рис. 1*a* представляет собой результат аппроксимации всех экспериментальных точек полиномом Лежандра 5-го порядка. Видно, что включение интервала 70 МэВ $< T <$ 110 МэВ ухудшает описание экспериментальных данных ($\chi^2 = 17.5$ при числе степеней свободы 15, что соответствует менее 30%-ному уровню достоверности). Таким образом, можно предполагать, что структура, наблюдаемая в интервале $70 < T < 90$ МэВ, является достоверной.

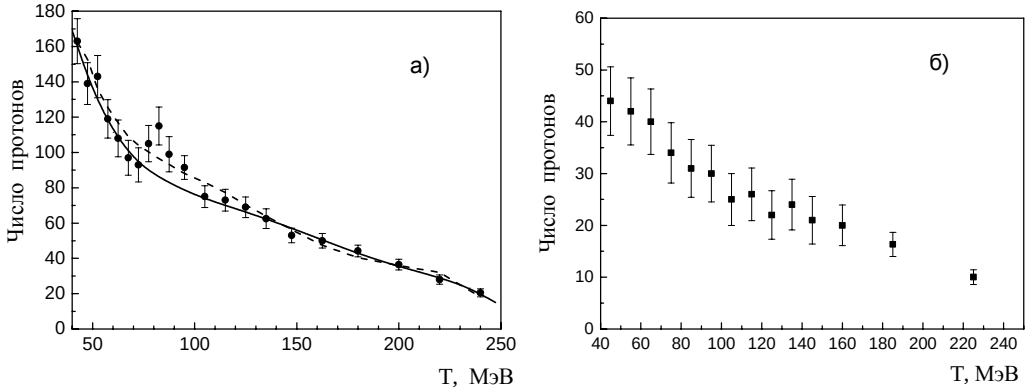


Рис. 1. Распределение протонов-фрагментов по кинетической энергии в каналах с суммарным зарядом многозарядных фрагментов $5 \le Z_f \le 7$ в событиях без образования ядра дейтерия (*а*) и с образованием хотя бы одного ядра дейтерия (*б*).

Расположение максимума пика при $T \approx 80 \pm 5$ МэВ в распределении протонов по кинетической энергии (рис. 1*a*) хорошо согласуется с предположением о том, что часть протонов образуется при распадах квазидейтронной пары нуклонов при поглощении медленного π-мезона. В этом случае можно ожидать, что в каналах с выходом ядер дейтерия вероятность наблюдения протонов, образованных в реакциях поглощения пиона квазидейтронными парами нуклонов в ядре, будет сильно подавлена. Действительно, на рис. 1*б* в событиях с образованием ядра дейтерия какие-либо аномалии в области $T \approx 70$–90 МэВ отсутствуют. Отметим, в частности, что наличие или отсутствие трехнуклонных фрагментов – ядер трития и

гелия-3, которые могли бы образоваться за счет слияния дейтерия еще с одним нуклоном каскадирования [10], практически не оказывает влияния на конечный результат.

Отсутствие заметного пика в других топологиях, когда суммарный заряд фрагментов с $Z_f \geq 2$ меньше пяти, можно качественно объяснить следующим образом. В таких каналах происходит большее число внутриядерных столкновений и более сильное разрушение исходного ядра, поэтому протоны, если они образованы в результате реализации (1), теряют свои исходные кинематические параметры, а их энергетический спектр сильно размазывается.

В работах [2, 11, 12] было показано, что приблизительно 22% кумулятивных протонов образуются за счет поглощения медленного π^+-мезона "квазидейтронной" парой нуклонов, т.е. в реакции

$$\pi^+ + \langle\langle d \rangle\rangle \rightarrow p\downarrow + p\uparrow. \qquad (2)$$

В работе [12] также был оценен вклад поглощения π^0-мезона квазидейтронной парой нуклонов в образование кумулятивных протонов, который составляет приблизительно 11% от общего сечения образования таких протонов.

Из кинематики реакции (2) следует, что между парой конечных протонов должны наблюдаться определенные кинематические корреляции, не зависящие от энергии и импульса промежуточного пиона и задаваемые только его массой m_π (если не учитывать пока ферми-движение квазидейтрона и энергию связи пары нуклонов в ядре)

$$\mu^2 = (T_1+T_2+2m-m_d)^2 - (p_1+p_2)^2 \approx (T_1+T_2)^2 - (p_1+p_2)^2 \approx m_\pi{}^2, \qquad (3)$$

где T_1, T_2, p_1, p_2, m − кинетические энергии, импульсы и масса конечных протонов, m_d – масса дейтрона.

Мы исследовали распределение по величине μ^2 в ^{16}Op-взаимодействиях при 3.25 А ГэВ/с. Для анализа отбирались события, по крайней мере, с одной парой однозначно идентифицированных протонов с импульсами в антилабораторной системе $p > 0.22$ ГэВ/с, хотя бы один из которых вылетает в кинематическую запрещенную область (в заднюю полусферу в а.л.с.). Такое ограничение по импульсу связано с подавлением фона испарительных протонов от развала ядра-кислорода.

На рис. 2 приведено экспериментальное распределение по величине μ^2. Видно, что распределение имеет максимум в области $-0.20<\mu^2<-0.10$. Сдвиг пика относи-

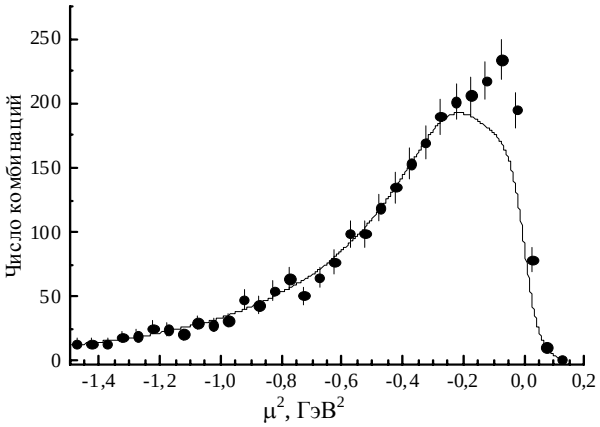


Рис. 2. Распределение по μ^2 в ^{16}Op-соударениях при 3.25 А ГэВ/с.

тельно величины $\mu^2 \approx m_\pi^2$ обусловлен влиянием энергии связи пары нуклонов в ядре, а расширение пика связано с величиной $\gamma \approx 2p_d(p_1+p_2)$, где p_d – ферми-импульс квазидейтрона. Сплошная кривая на рис. 2 – фоновое распределение, в котором пара протонов подобрана из разных событий. Оно нормировано к эксперименту в области $\mu^2 < -0.3$. Видно, что в области $\mu^2 < -0.3$ фон хорошо описывает эксперимент (χ^2/ст.св. = 0.51). Избыточное число комбинаций экспериментального спектра над фоновым спектром в области $\mu^2 > -0.3$ оказалось равным 220±15. Число кумулятивных протонов в рассматриваемых событиях оказалось равным 1077. Таким образом, доля кумулятивных протонов, образованных от распада «квазидейтронной» пары нуклонов в результате поглощения ею медленного положительного пиона (реакция (2)), составляет (20.4±1.5)%, что в пределах статистических погрешностей совпадает с результатами работ [11, 12], в которых также определен вклад реакции (2) в образование кумулятивных протонов в π^-C-взаимодействиях при 5 ГэВ/с [11] и нуклон-углеродных соударениях при 4.2 и 10 ГэВ/с [12].

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты показывают, что наблюдаемая в энергетическом спектре протонов в интервале $T \approx 70–90$ МэВ структура связана с распадом двухнуклонной системы в результате поглощения ею медленного π-мезона. Более 20% кумулятивных протонов образуется в результате поглощения медленного π^+-мезона квазидейтронной парой нуклонов ядра. Вклад этого механизма в образование кумулятивных протонов не зависит от первичной энергии (от 3 до 300 ГэВ), типа легкого ядра-мишени (^{12}C, ^{16}O и ^{20}Ne) и первичной частицы (пион или протон).

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.Х. Базаров. Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. (2015).
2. Б.С. Юлдашев и др., ЯФ **55**, 2963 (1992).
3. Э.Х. Базаров, ЯФ **68**, 1611 (2005).
4. Н. Ангелов, С.Л. Лутпуллаев и др., ЯФ **33**, 190 (1981).
5. С.Л. Лутпуллаев, Б.С. Юлдашев и др., ДАН УзССР **27**, №3, 27 (1980).
6. V.M. Asaturyan et al., Nucl. Phys. A **496**, 770 (1989).
7. В.В. Глаголев, М.Ю. Кратенко и др., ЯФ **58**, 2005 (1995).
8. В.В. Глаголев, М.Ю. Кратенко и др., Письма в ЖЭТФ **59**, 316 (1994).
9. В.Д. Липин, С.Л. Лутпуллаев и др., ЯФ **59**, 1042 (1996).
10. V.V. Glagolev, K.G. Gulamov et al., Euro. Phys. **11**, 285 (2001).
11. В.М. Асатурян и др., ЯФ **45**, 1059 (1987).
12. Д. Армутлийски и др., ЯФ **46**, 1712 (1987).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.74-79

СЕЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ СОСТОЯНИЙ В РЕАКЦИЯХ (γ, n) И (n, 2n) НА ЯДРЕ ^{76}Ge

С.Р. Палванов[1], Э.Х. Бозоров[2], С. Ахмедов[1]

[1]Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан, satimbay@yandex.ru

[2]Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, Улугбек, Узбекистан

(Получена 25.02.2018)

Киритилган активлик методи билан ^{76}Ge ядродаги (n, 2n) ва (γ, n) реакцияларда изомер ҳолатлар уйғониш кесимлари тадқиқ қилинди. 12–24 МэВ энергиялар соҳасида ^{76}Ge(γ,n)^{75m}Ge реакция кесими 1 МэВ қадам билан илк бор аниқланилди. Тажриба натижалар бошқа ишлар натижалари ва TALYS-1.6 дастурлар пакети ёрдамида ҳисобланган натижалар билан солиштирилган.

Методом наведенной активности исследованы сечения возбуждения изомерных состояний в реакциях (γ, n) и (n, 2n) на ядре ^{76}Ge. Впервые определены сечения реакции ^{76}Ge(γ,n)^{75m}Ge в области энергий 12–24 МэВ с шагом 1 МэВ. Экспериментальные результаты сравниваются с данными других работ и с расчетами, проведенными с помощью программного пакета TALYS-1.6.

The excitation cross section of isomeric states in the (γ, n) and (n, 2n) reactions on the ^{76}Ge nucleus was studied by the induced-activity method. The cross section for the ^{76}Ge(γ, n)^{75m}Ge reaction was first determined in the energy range 12–24 MeV in steps of 1 MeV. The experimental results are compared with the data of other works and calculations carried out using the software package TALYS-1.6.

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование относительных вероятностей возбуждения изомерных и основных состояний конечного ядра в ядерных реакциях имеет фундаментальное и прикладное значение. Сопоставление экспериментальных данных по изомерному отношению с результатами расчета, основанного на статистической теории, позволяет получить информацию о спиновой зависимости плотности уровней ядра [1]. Важное значение имеет изучение образования изомерных состояний ядер в ядерных реакциях с различными бомбардирующими частицами, что позволяет получать сведения о механизмах ядерных реакций и о свойствах возбужденных состояний атомных ядер [2]. Особенно интересным является изучение ядерных реакций типа (n, 2n) и (γ, n), в результате которых образуется одинаковое ядро [3].

В настоящей работе методом наведенной активности исследованы сечения образования изомерных состояний ^{75m,g}Ge в реакциях типа (γ, n) и (n, 2n) на ядре ^{76}Ge в области энергий 12–24 МэВ.

Изомерные отношения выходов и сечений реакции ^{6}Ge(γ, n)^{75m,g}Ge изучены слабо. Имеется несколько работ [4-6], в которых указанные изомерные отношения определены при фиксированных энергиях. Эксперименты же по измерению энергетической зависимости изомерных отношений выходов в широком диапазоне энергий не проводились.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на нейтронном генераторе НГ-150 ИЯФ АН РУз. Нейтронный генератор НГ-150 реализует потоки быстрых нейтронов с энергиями ~2.4 и 14 МэВ из реакций D+d→^{3}He+n или T+d→α+n при использовании дейтериевых и тритиевых мишеней. При этом потоки нейтронов составляют соответственно ~10^8 и 10^{10} н/сек. Время облучения нейтронным потоком с энергией 14 МэВ составляет 20 мин. Мониторирование потока нейтронов осуществляли с помощью пластинки из алюминия натурального изотопного состава, которая облучалась вместе с мишенями. Масса монитора составляет 151.4 мг. В качестве мишеней использовали образцы оксида германия (GeO_2) весом 2–3 г в виде таблеток диаметром 15 мм, приготовленных прессованием. Для исключения влияния фоновых нейтронов (тепловых нейтронов) образцы упаковывали в кадмиевые экраны толщиной 1 мм. Кроме того, в качестве монитора к образцам прикрепили спереди и сзади алюминиевую фольгу. Время облучения 20–40 мин.

Наведенную γ-активность мишеней измеряли на гамма-спектрометре фирмы Canberra, состоящего из германиевого детектора HPGe (с относительной эффективностью 15%, разрешением 1.8 кэВ для линии ^{60}Co 1332 кэВ), цифрового анализатора DSA 1000 и персонального компьютера с программным пакетом Genie 2000 для набора и обработки гамма-спектров. Гамма-активность облученной мишени также измеряли с помощью спектрометра на базе полупроводникового Ge(Li)-детектора с разрешением ~3.0 кэВ для линии 1.173 МэВ ^{60}Co. Гамма-спектрометр по энергии калибровали с помощью стандартного набора источников ОСГИ. Измерения выполняли в стандартной геометрии, в которой градуировали детектор по эффективности. Время измерения наведенной γ-активности мишеней составляет 3–40 мин.

Заселение изомерного и основного уровней идентифицировали по γ-линиям. Ядерно-физические характеристики ядер-продуктов реакций (γ, n) и (n, 2n), необходимые для обработки результатов измерений, взяты из [7] и приведены в табл. 1, где I^{π} – спин и четность уровня, $T_{1/2}$ – период полураспада ядра, I_γ – интенсивность распада γ-квантов данной энергии, p – коэффициент ветвления γ-перехода.

Таблица 1. Ядерно-физические характеристики ядер-продуктов реакции (γ, n) и (n, 2n) на ядрах.

Ядро-продукт	I^{π}	$T_{1/2}$	E_γ, кэВ	I_γ, %	p
^{75m}Ge	$7/2^+$	48 с	139.80	40	0.99
^{75g}Ge	$1/2^-$	82.8 мин	264.8	12	–

Изомерные отношения выходов рассчитывали по формуле, приведенной в [8]:

$$d = \frac{Y_m}{Y_g} = \left[\frac{\lambda_g F_m(t)}{\lambda_m F_g(t)} \left(C \frac{N_g I_m \varepsilon_m}{N_m I_g \varepsilon_g} - p \frac{\lambda_g}{\lambda_g - \lambda_m} \right) + p \frac{\lambda_m}{\lambda_g - \lambda_m} \right]^{-1}, \qquad (1)$$

где

$$F_m(t) = \left[1 - \exp(-\lambda_m t_0)\right] \exp(-\lambda_m t_n) \left[1 - \exp(-\lambda_m t_c)\right],$$

$$F_g(t) = \left[1 - \exp(-\lambda_g t_0)\right] \exp(-\lambda_g t_n) \left[1 - \exp(-\lambda_g t_c)\right],$$

λ_m, λ_g – постоянные распада изомерного и основного состояний соответственно; C – коэффициент, учитывающий просчеты регистрирующей аппаратуры и положение импульсов; N_m, N_g – число зарегистрированных актов распада соответственно изомерного и основного состояний; I – интенсивность γ-квантов данной энергии на распад; ε – эффективность спектрометра; p – коэффициент ветвления γ-перехода; t_0, t_n, t_c – соответственно время облучения, паузы и измерения.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты по сечениям возбуждений изомерных состояний в реакциях (γ, n) и (n, 2n) на ядре ^{76}Ge приведены на рис. 1 и 2 и в табл. 2 и 3. Абсолютная ошибка изомерных отношений выходов определяется статистической погрешностью счетов в фотопике измеряемой γ-линии и эффективностью регистрации γ-излучения.

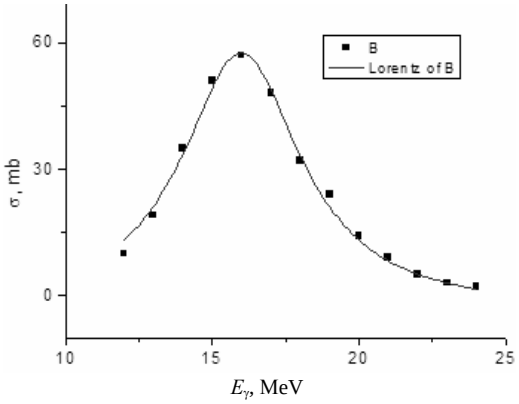


Рис. 1. Сечение реакции ^{76}Ge(γ, n)^{75m}Ge.

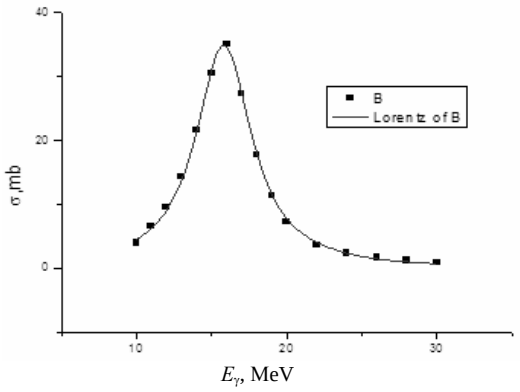


Рис. 2. Сечение реакции ^{76}Ge(γ, n)^{75m}Ge (TALYS-1.6).

Функции возбуждений (γ, n)-реакции получены по экспериментальным изомерным отношениям $d=Y_m/Y_g$ [9] и полным сечениям фотонейтронной реакции σ_n [10]. Спектр тормозных фотонов рассчитывался по программе GEANT4 [11]. Расчет сечения проводили методом Пенфолда-Лисса с шагом 1 МэВ [12].

Полученные результаты приведены на рис. 1 и 2 в виде функции возбуждения $\sigma(E_\gamma)$, которая имеет одногорбую форму с положением максимума ~16 МэВ. Экспериментальная зависимость сечений реакции ^{76}Ge(γ, n)^{75m,g}Ge от граничной энергии тормозных квантов аппроксимировалась функцией Лоренца:

$$\sigma(E_\gamma) = \sigma_m \frac{E_\gamma^2 \Gamma^2}{\left(E_\gamma^2 - E_m^2\right)^2 + E_\gamma^2 \Gamma^2},$$

где E_m – положение максимума резонанса; σ_m – величина сечения в максимуме резонанса; Γ – ширина резонанса на половине высоты максимума. Параметры (E_m, σ_m и Γ) функции Лоренца определяли методом наименьших квадратов по набору экспериментальных значений. Данные по параметрам аппроксимации и интегральные сечения реакции приведены в табл. 2. Погрешности оценены, исходя

из статистики зарегистрированных отчетов, ошибки определения сечений мониторной реакции и эффективности регистрации детектора 0.56±0.02.

Изомерные отношения сечений реакций равны $r = \sigma_m/\sigma_{tot}$=0.53±0.03 или σ_m/σ_g = 1.13±0.07.

Таблица 2. Сечение реакции ^{76}Ge(γ, n)^{75m,g}Ge.

Реакция	E_m, МэВ	Γ, МэВ	σ_m, мб	σ_{int}, МэВ·мб	E_h, МэВ	Источник
^{76}Ge(γ, n)^{75}Ge	15.34	5	110.3	733	26.5	[13]
^{76}Ge(γ, n)^{75m}Ge*	15.8±0.1	4.5±0.1	12.1	251	24	Настоящая работа
^{76}Ge(γ, n)^{75m,g}Ge	16.0±0.1	4.9±0.3	58.5±0.5	480	24	Настоящая работа

Примечание. *Расчет сечений проводился по программе TALYS-1.6; σ_{int} – интегральное сечение реакции, E_h – верхний предел интегрирования.

Для оценки и сравнения экспериментальных результатов нами проведен расчет сечения реакции с помощью программного пакета TALYS-1.6 [14]. Результаты теоретических расчетов приведены также в табл. 2. Как видно из данных таблицы, значения ширины распределения на половине его высоты Γ во всех работах в пределах погрешности измерений согласуются между собой. На рис. 2 показана энергетическая зависимость сечения реакции ^{76}Ge(γ, n)^{75m}Ge, полученная с помощью программного пакета TALYS-1.6.

Для сравнения с экспериментом нами проведены расчеты изомерных отношений по статистической модели ядра. Плотность уровней возбужденного ядра оценивалась по формуле [1]

$$\rho(U,J) = \frac{2J+1}{24\sqrt{2}a^{1/4}U^{5/4}\sigma^3}\exp\left[2\sqrt{aU} - \frac{(J+1/2)^2}{2\sigma^2}\right], \qquad (2)$$

где σ – параметр ограничения спина, a – параметр плотности уровней, U – энергия возбуждения, под которой понимается эффективная энергия [1].

Улучшить количественное согласие расчетов с экспериментом удалось при фиксации параметра спинового ограничения σ. При этом удовлетворительное согласие достигается при $\sigma = 2/8\hbar$.

В случае реакции (n, 2n) определены сечения образования изомерного и основного состояний и их изомерных отношений σ_m/σ_g. Для получения абсолютных значений сечений основного и изомерного состояний использовали методы сравнения выходов исследуемой и мониторной реакции. В качестве мониторной использовали реакцию ^{27}Al(n, α)^{24}Na ($T_{1/2}$=15 ч, E_γ=1368 кэВ), сечение которой равно σ_m =121.57±0.57 мбн при E_n =14.1 МэВ [15]. При определении сечений учитывались статистическая погрешность счетов в фотопике измеряемой γ-линии, ошибка определения сечения мониторной реакции, эффективность регистрации γ-излучения и самопоглощения гамма-лучей. Расчеты изомерных отношений сечений σ_m/σ_g осуществлялись по формуле, приведенной в работе [8].

В табл. 3 приведены значения сечений образования изомерных состояний ^{75m,g}Ge, полученные в настоящей и в других работах. Как видно из таблицы, наши результаты по изомерным отношениям сечений σ_m/σ_g в пределах погрешностей

Таблица 3. Сечение реакции ^{76}Ge(n, 2n)^{75}Ge.

E_n, МэВ	σ_m, мб	σ_g, мб	σ_m/σ_g	Источник
13.73	713±70	478±57	–	[16]
14.42	778±63	513±61	–	[16]
14.77	842±63	535±64	–	[16]
11.720	–	–	0.73±0.05*	[17]
14.680	–	–	0.80±0.04*	[17]
14.1	770±80	600±50	–	[18]
13.87	696.85±42.09	329.82±24.46	2.11±0.21	[19]
14.36	740.11±43.67	330.10±25.46	2.24±0.22	[19]
14.80	754.56±46.86	335.70±26.80	2.25±0.23	[19]
14.7	–	–	1.3±0.15	[8]
14.1	735±45	373±26	1.97±0.14	Настоящая работа
14.0	725	397	1.83	TALYS-1.0.
14.5	752	399	1.88	TALYS-1.0.

Примечание. *Приведено значение σ_m/σ_{tot}

измерений согласуются с данными других работ. При E_n=14.1 МэВ наши результаты по изомерным отношениям сечений хорошо согласуются с данными работы [4] и расчётными данными, которые проводили по программе TALYS-1.6. Результаты измерений, приведенные в табл. 3, свидетельствуют, что относительная вероятность возбуждения изомеров в случае реакции типа (n, 2n) в несколько раз выше, чем в реакции (γ, n). Вероятно, это связано с вносимым в ядро моментом, который в случае (n, 2n) реакции больше, чем в фотоядерных реакциях.

Анализ экспериментальных данных, полученных в настоящей и в других работах, показывает, что возбуждения изомерных состояний в фотоядерной реакции ^{76}Ge(γ,n)^{75m,g}Ge практически не изучены. В дальнейшем для этой реакции необходимо тщательно проводить измерения изомерных отношений выходов и сечений в области энергий от порога реакции 25 МэВ с малым шагом изменения энергии. Благодаря этим исследованиям можно получать информацию о плотности ядерных уровней и вкладе прямых процессов в механизм фотоядерных реакций в данной области энергий.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены экспериментальные данные по сечению образования изомерных состояний ^{75m,g}Ge в ядерных реакциях (γ, n) и (n, 2n) на ядре ^{76}Ge в области энергий 12–24 МэВ. Впервые определены сечения реакций ^{76}Ge(γ, n)^{75m}Ge. Также проведены теоретические расчеты сечений образования изомерных состояний с помощью программы TALYS-1.6. Установлено, что сечения (γ, n)^m на ядре ^{76}Ge имеют одногорбую форму с положением максимума ~16 МэВ.

Полученные экспериментальные результаты по изомерным отношениям выходов и сечений реакций (γ, n) и (n, 2n) на ядре ^{76}Ge могут быть использованы при изучении механизма фотоядерных реакций и разработке методик гамма- и нейтронно-активационного анализа.

В заключение автор выражает благодарность М. Каюмову и О. Жураеву за облучение образцов на нейтронном генераторе, Ж. Рахмонову за помощь в измерениях, С.В. Артемову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.П. Гангрский, А.П. Тончев, Н.П. Балабанов, ЭЧАЯ **27**, №4, 1043 (1996).
2. В.М. Мазур, ЭЧАЯ **31**, №2, 1043 (2000).
3. С.Р. Палванов, ЯФ **77**, №1, 1 (2014).
4. М.Г. Давыдов, В.Г. Магера, А.В. Трухов, Атомная энергия **62**, №4, 236 (1987).
5. П. Гангрский, П. Зузаан, Н.Н. Колесников и др., Изв. РАН, сер. физ. **65**, №1, 111 (2001).
6. С.Р. Палванов, О. Раджабов, Атомная энергия **87**, №1, 75 (1999).
7. C. Lederer, V. Shirley. Table of Isotopes (New York, Jon Willey & Sons Inc., 2000).
8. R. Vanska, R. Rieppo, Nucl. Instrum. Meth. **179**, 525 (1981).
9. С.Р. Палванов, Узбек. физич. журн. **7**, №2, 91 (2005).
10. A.V. Varlamov, V.V. Varlamov, D.S. Rudenko, M.E. Stepanov. Atlas of Giant Dipole Resonances (Vienna, INDS (NDS)-394, IAEA, 1999).
11. S. Agostinelli et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **506**, 250 (2003).
12. О.В. Богданкевич, Ф.А. Николаев. Работа с пучком тормозного излучения (Москва, Атомиздат, 1964).
13. P. Carlos, H. Beil, R. Bergere, J. Fagot, A. Lepretre, A. Veyssiere, G.V. Solodukhov, Nucl. Phys. A **258**, 365 (1976).
14. A.J. Koning, S. Hilaire, M.C. Duijvestijn,“TALYS-1.0”. Proceedings of the International Conference on Nuclear Data for Science and Technology –ND2007, Eds O. Bersillon, F. Gunsing, E. Bauge, R. Jacqmin and S. Leray, EDPSciences (Nice, France, May 22-27, 2007, p. 211, 2008).
15. Nuclear Data Standards for Nuclear Measurements, 1991. neandc/indc nuclear standards file (Uppsala University, Uppsala, Sweden, Nuclear energy agency organisation for economic co-operation and development, 1992).
16. F.M.D. Attar, S.D. Dhole, S. Kailas, V.N. Bhoraskar, Nuclear Physics, Section A **828**, 253 (2009).
17. Birn, S.M. Qaim, B. Strohmaier, H. Freiesleben, Journal Nuclear Science and Engineering **116**, 25 (1994).
18. L. Casanova, M.L. Sanchez, Journal Anales de Fisica Quimica **72**, part 3, 186 (1976).
19. M. Bhike, F. Krishichayan, W. Tornow, Physical Review C **95**, 054605 (2017).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.80-89

ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ПЕРЕНОСА В НАНОРАЗМЕРНОЙ РЕШЕТКЕ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА LaF_3

В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, 100125 Ташкент, Узбекистан
valeriy.1980@mail.ru
(Получена 04.08.2017)

Мақолада *X*, *Y* ва *Z* кристаллографик ўқлари бўйлаб, мос равишда 3.5×2.0×2.2 нм ўлчамли, 1200 та иондан иборат суперионли LaF_3 кристалл нанопанжарадаги ички кристалл рельефи профилининг квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари кўрсатилган. MOPAC 2016 дастурлаш пакети ёрдамида энг тез эрувчи F_1 ионли панжарада тартибсиланиш элементар актида нанопанжаранинг марказий қисмидаги потенциал рельеф ҳисоблаш профили олиб борилган. Диэлектрик фазада F_1 ҳаракатига қаршилик қилувчи LaF_3 кристалларнинг E_m тўсиқлар эффектив катталиги 0.37 эВ га тенглиги аниқланган, суперион холатда эса бу 0.15 эВ гача камайган бўлган. Диэлектрик холатда F_1 панжара ионларининг тартибсизланиш активация энергиясининг қиймати 0.16 эВ ва суперионли фаза учун 0.04 эВ га тенглиги аниқлаган. Диэлектрик холатдаги кристалларда кристаллографик *X* ўқи йўналишида уч ўлчовли LaF_3 нанопанжараси *XY* ва *XZ* ён сиртида, F_1 ионлар кўчган холатдаги потенциал рельеф ҳисоблаш профили кўрсатилди. Бу холат учун LaF_3 нанопанжара марказ қисмида активацион тўсиқларнинг 1.5–2 баробар камайишга эришганлиги олинди.

Представлены результаты квантовохимических расчетов по программе MOPAC 2016 профиля внутрикристаллического потенциального рельефа в нанорешетке суперионного кристалла LaF_3, содержащей 1200 ионов, размером 3.5×2.0×2.2 нм соответственно вдоль кристаллографических осей *X*, *Y* и *Z*. Расчеты проведены для центральной части нанорешетки при элементарном акте разупорядочения в самой легкоплавкой подрешетке ионов F_1. Установлено, что в диэлектрической фазе кристалла LaF_3 эффективная величина барьеров E_m, препятствующих движению F_1, равна 0.37 eV, в суперионном состоянии барьер уменьшается до 0.15 eV. Значение энергии E_a активации разупорядочения подрешетки ионов F_1 в диэлектрическом состоянии равно 0.16 eV и 0.04 eV для суперионной фазы. Представлены расчеты профиля потенциального рельефа на поверхности граней *XY* и *XZ* нанорешетки LaF_3 при перемещении иона F_1 в направлении оси *X* в диэлектрическом состоянии кристалла. Полученные для этого случая активационные барьеры в 1.5–2 раза меньше барьеров в центральной части нанорешетки LaF_3.

The results of quantum-chemical calculations of the intracrystalline potential relief profile in a nanolattices of a superionic LaF_3 crystal containing 1200 ions, measuring 3.5×2.0×2.2 nm, respectively along the crystallographic axes *X*, *Y*, and *Z* are calculated. Using the software package MORAS 2016, the profile of the potential relief in the central part of nanocell with an elementary disordering event in the most fusible sublattice of the ions F_1. It is established that in the dielectric phase the effective value of the barrier E_m preventing the motion of F_1 is 0.37 eV, in the superionic state the barrier decreases to 0.15 eV. The value of disordering the activation energy E_a of the ion sublattice F_1 in the dielectric state is 0.16 eV and 0.04 eV for the superionic phase. The potential relief profiles are calculated on the *XY* and *XZ* face surfaces as the ion F_1 moves in the direction of the crystallographic *X* axis in the dielectric state of the crystal. The activation barriers obtained for this case are 1.5–2 two times smaller than the barriers in the central part of the LaF_3 nanolattices.

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес, проявляемый специалистами по исследованию процессов переноса в твердых телах ко фторпроводящим ионным проводникам с общей формулой LnF_3

(Ln – La, Ce, Pr), в первую очередь, определяется широкими возможностями их приложения в различных технических областях. Наряду с тем, что эти материалы интересны как модельные системы с достаточно простой двухкомпонентной решеткой, обеспечивающей относительно высокие электролитические свойства, они крайне перспективны в качестве материала для рабочих модулей в твердотельных батареях, электрохромных дисплеях, газоаналитических датчиках и различных микроионных устройствах [1-6]. Достаточно важным фактором при различных технических приложениях выступает и то обстоятельство, что относительно высокой ионной проводимостью кристаллы LnF_3 обладают уже при комнатной температуре ($T \approx 300$ К). Тогда как, например, оксидные твердые электролиты со структурой флюорита имеют высокие электропроводящие свойства лишь при высоких температурах ($T > 900$ К). Такая относительно низкотемпературная анионная проводимость кристаллов LnF_3 определяется тем, что анионы фтора имеют сравнительно малые размеры (около 0.23 нм), а потенциальные барьеры, ограничивающие их движение, в суперионной (СИ) фазе ($T > 260$–280 К [7]) не превосходят 2.0–3.0 kT [8, 9].

Как известно, активное разупорядочение анионной подрешетки, например, в кристалле LaF_3, определяемое высокой подвижностью ионов фтора, наблюдается в области температур 260–540 К и продолжается до температуры плавления решетки [10–12]. Причем в области 260–320 К разупорядочение решетки определяется движением ионов в подрешетке F_1, составляющих 2/3 от общего числа ионов фтора. Оставшиеся ионы фтора, F_2 и F_3, образуют вместе с катионами металла анион-катионные плоскости в структуре решетки. Подрешетки этих ионов разупорядочиваются (“плавятся”) при температурах, превышающих 360–420 К [12-14].

В предыдущих работах авторами было показано [9, 15], что высокая анионная подвижность СИ материалов сохраняется даже в ультрадисперсных кристаллитах с числом частиц в решетке 600–1000. Иными словами, в наноструктурированных материалах с характерным размером решеток порядка 3–5 нм полностью сохраняются важнейшие качества объемных СИ материалов, например, высокие электропроводящие свойства. Таким образом, можно считать очевидным, что протекающие в наноразмерных структурах процессы могут лежать в основе перспективных твердотельных нанотехнологий, направленных на решение одной из актуальных задач современной химии и физики твердого тела – разработку и синтез наноструктурированных функциональных материалов с необычными свойствами. С учетом сказанного, в плане технических приложений представляется крайне интересным установить некоторое соответствие между линейными размерами нанорешетки СИ проводника и активационными энергиями, которые определяют эффективность ионного переноса в его решетке. Не менее интересно установить значения активационных энергий в различных областях нанорешетки LaF_3, например, на гранях решетки и в ее центре.

Также представляется актуальным и важным рассчитать (на примере нанорешетки СИ кристалла LaF_3) энергетические параметры переноса ионов в области фазовых превращений (ФП), которые детально описывали бы динамику внутрикристаллического потенциального рельефа в области температур $T<T_c=$ 263 К [16] – диэлектрическая (ДЭ) фаза кристалла LaF_3, и $T \geq T_c$ (СИ фаза). Для этого используем то обстоятельство, что вследствие высокой ионности связей в

кристаллах LnF_3 (≈0.95–0.96 [17]) ковалентная составляющая межионных взаимодействий не превышает 5%. И, следовательно, энергия связей в решетке LnF_3 с погрешностью не более 5–8% определяется потенциальной энергией системы частиц, локализованных в минимумах решеточного потенциала [18]. Из этого следует, что для описания и расчета энергии межчастичных взаимодействий в решетке LaF_3 (которыми в общем случае и определяется внутрикристаллический потенциальный рельеф) в качестве определяющего фактора с погрешностью не хуже отмеченной выше можно использовать кулоновское приближение для массива сферически–симметричных заряженных частиц [13, 19]. Квантовохимические расчеты других межчастичных взаимодействий в кристаллической решетке в этом случае выступают в качестве важного дополнительного фактора.

II. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для проведения таких расчетов использовался пакет квантовохимических программ MOPAC 2016 [20]. В основу таких программ положено решение уравнения Шредингера полуэмпирическими методами квантовой химии. При расчетах решеточной энергии связей в кристалле LaF_3 использовали параметризацию PM6 с расширенным набором элементов, включающим элементы лантан и фтор. В контексте сказанного выше, в процессе расчетов энергия связей системы частиц (ионов) определялась большим числом “энергетических” членов, которые обусловлены взаимодействиями различных типов (ядро-ядро, электронная оболочка-ядро и др.) с учетом как дальнодействующих, так и короткодействующих потенциалов. Таким образом, энергия межчастичных связей в рассматриваемой далее нанорешетке LaF_3, в физике твердого тела называемая решеточной энергией сцепления (энергией когезии), рассчитывалась в физически достаточно адекватном приближении.

Как уже отмечалось, с ошибкой около 5% можно допустить, что в решетке LaF_3 распределение зарядов в катионах металла и анионах фтора сферически симметричное. Иными словами, в решетке LaF_3 практически нет направленных связей, и для описания взаимодействия между частицами с хорошей точностью можно использовать “точечное приближение”. Поэтому при расчетах катионам был приписан знак +3, а анионам задавался знак –1. Помимо этого, при расчетах учитывался размер ионов, и поэтому “точечное приближение” было достаточно условным. С учетом сказанного, погрешность при вычислении приведенных в работе значений активационных энергий не превышала 6–8%.

Расчеты профиля потенциального рельефа сделаны для трехмерной (“кубической”) нанорешетки с линейными размерами. 3.5×2.0×2.2 нм. Значения 3.5 и 2.2 нм, соответствующие кристаллографическим координатам *X* и *Z*, определяют величину ребер куба вдоль постоянных решетки *a* и *c*, а параметр 2.0 нм, соответствующий координате *Y*, показывает величину ребра куба вдоль прямой, составляющей линейный угол 30° с постоянной решетки *b*, дополняя угол 60° между постоянными решетки *a* и *b* до 90°.

На начальном этапе рассчитывали потенциальную энергию связей идеальной нанорешетки, в которой ионы занимают равновесные (узельные) позиции в соответствии с ее низкотемпературной структурой, а междоузлия, с ростом температуры участвующие в процессе разупорядочения решетки [13, 21], остаются

свободными от подвижных ионов фтора. Для получения энергетического профиля потенциального рельефа в ДЭ фазе один из ионов F_1 (рис. 1) последовательными 8 шагами перемещался в междоузлие в центральной части идеальной решетки. Энергия связей решетки рассчитывалась для каждого такого шага. Затем из пошаговых значений энергии связей решетки вычиталось установленное ранее значение когезийной энергии идеальной решетки. Полученные значения избыточной энергии задавали профиль потенциального рельефа, вдоль которого ион F_1 перемещается из узла в междоузлие в ДЭ состоянии кристалла LaF_3.

Для расчета внутрикристаллического профиля в нанорешетке LaF_3 в СИ фазе все междоузлия нанорешетки (кроме одного, расположенного в ее центральной части) заполнялись ионами фтора и рассчитывалась энергия связей. Затем в свободное междоузлие по описанной выше методике перемещался один из ионов F_1 и производился расчет когезийной энергии в нанорешетке LaF_3 при каждом шаге. Таким способом с учетом энергии связей в “недозаполненной” решетке по 8 точкам получен профиль потенциального рельефа, по которому ион F_1 совершает элементарный акт разупорядочения в СИ состоянии LaF_3. С учетом того, что перемещение иона совершалось в потенциальном поле, образованном всеми остальными частицами решетки, такой перенос иона позволял достаточно корректно вычислить профиль рельефа между конкретным анионным узлом и центром междоузлия [15, 22].

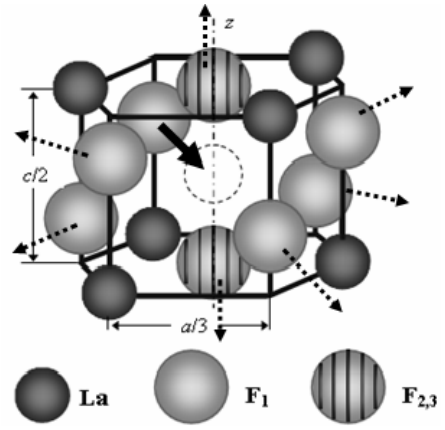


Рис. 1. Конфигурация ионов фтора в решетке LaF_3 с межузельной полостью (показана пунктирной окружностью). Пунктирными стрелками показаны возможные смещения ионов F_1 и $F_{2,3}$.

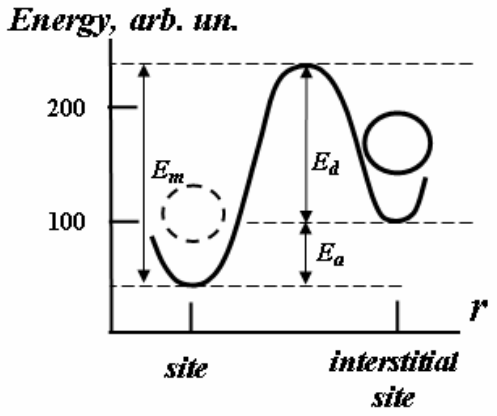


Рис. 2. Схема профиля потенциального рельефа между вакансией F_1 и центром междоузлия в решетке типа тисонита, показывающая связь между величиной потенциального барьера E_m, энергией активации движения E_d и энергией E_a активации разупорядочения подрешетки ионов F_1.

Из формы профиля потенциального рельефа (рис. 2) можно непосредственно получить различные активационные энергии для движения ионов в центральной части нанорешетки: величину барьера E_m, который преодолевает ион F_1 при перемещении в междоузлие, энергию E_a разупорядочения подрешетки F_1 (энергию образования пары точечных дефектов типа вакансия F_1-межузельный анион), а

также энергию E_d движения иона фтора, связанную с величиной барьера известным соотношением $E_m = E_a + E_d$ [23–25].

Отдельный интерес представляет расчет активационных энергий E_m, E_a и E_d, полученных при перемещении иона F_1 вдоль различных граней нанорешетки LaF_3, в частности, параллельных и перпендикулярных анионно-катионным плоскостям. Таким образом, изменяя начальные положения иона F_1 на тех или иных гранях нанорешетки, можно прописать профиль внутрикристаллического потенциального рельефа на пути перемещения ионов F_1 в соответствующие междоузлия в различных частях нанорешетки LaF_3.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось, в плане технического использования наноразмерных материалов крайне интересно установить определенное соответствие между степенью разупорядочения исследуемой нанорешетки и активационными энергиями E_m, E_d и E_a, которые определяют основные параметры ионного переноса в LaF_3.

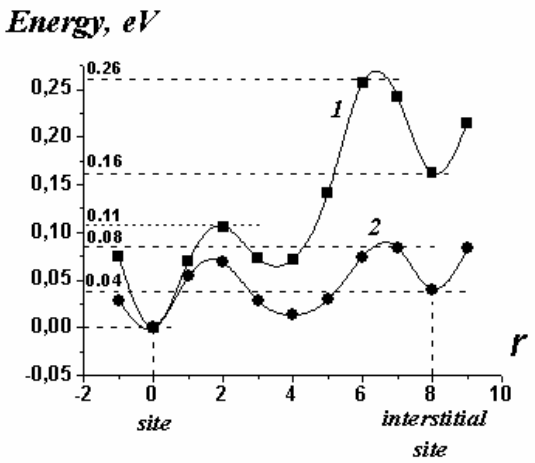


Рис. 3. Профили потенциального рельефа в "кубической" нанорешетке LaF_3 при перемещении иона F_1 из узла в междоузлие в центральной ее части: кривая *1* – ДЭ фаза ($T<T_c$), кривая *2* – СИ фаза ($T\geq T_c$).

Завершая описание барьеров на пути перемещения иона F_1, следует заметить, что однозначно не установлено точного критерия определения эффективной величины нескольких близко расположенных барьеров на пути перемещения мобильной частицы [24]. Достаточно разумным представляется положение, по которому за эффективное значение таких барьеров в первом приближении можно принять их суммарную величину. Тогда эффективная величина всех барьеров E_m на пути перемещения иона F_1, полученных квантовохимическими расчетами, для кубической решетки примерно равна их сумме, и в ДЭ фазе (кривая *1* рис. 3) составляет $E_m \approx 0.37$ eV (0.11 eV+0.26 eV). В СИ фазе (кривая *2*) эффективная величина барьеров E_m уменьшается более чем в два раза, до значения 0.15 eV (0.07 eV+0.08 eV). Тогда значения энергии E_d движения в соответствии с соотношением $E_m = E_a + E_d$ составляют 0.21 eV (0.37 eV–0.16 eV) в ДЭ фазе и 0.11 eV (0.15 eV–0.04 eV) для СИ состояния. Здесь значения 0.16 и 0.04 eV соответствуют активационным энергиям E_a разупорядочения подрешетки F_1 соответственно в ДЭ и СИ фазах LaF_3 (рис. 3). Для сравнения отметим, что по данным квазиупругого рассеяния света в LaF_3 величина барьеров E_m составляет 0.48 eV в ДЭ состоянии и 0.09 eV в СИ фазе [8, 22]. Видно, что эти значения неплохо соотносятся со значениями барьеров E_m, полученными квантовохимическими расчетами.

Заметим, что между значениями энергий E_a активации разупорядочения решеток LaF_3, полученными различными способами, соответствие также хорошее. Так, значения E_a = 0.20 eV (ДЭ фаза) и E_a = 0.04 eV (СИ фаза), полученные по данным Раман-спектров [25], хорошо согласуются соответственно со значениями E_a = 0.16 eV (ДЭ фаза) и E_a = 0.04 eV (СИ фаза), полученными квантово-химическими расчетами (рис. 3). Таким образом, для исследуемой нанорешетки LaF_3 активационные энергии E_a, E_d и E_m в ДЭ фазе составляют соответственно 0.16, 0.21 и 0.37 eV, которые в СИ состоянии уменьшаются в несколько раз, до значений 0.04, 0.11 и 0.15 eV. Такое заметное уменьшение активационных энергий определяется так называемыми кооперативными взаимодействиями в “квазижидкой” подрешетке и обуславливает возникновение СИ состояния в нанорешетке LaF_3 [23]. Следует также отметить, что если в данное междоузлие перемещать соседние ионы F_1 (расположенные по гофрированному кольцу под углом 60° друг относительно друга в плоскости *XY* (рис. 1), то вид потенциальных кривых *1* и *2* для центральной части кубической нанорешетки изменяется лишь на 2–6%.

Представляется интересным получить потенциальные профили не только при перемещении ионов F_1 в центральной части нанорешетки, но и на поверхности ее граней. Причем в одном случае перемещение иона F_1 в междоузлие будет происходить параллельно постоянной решетки *a* (параллельно кристаллографической оси *X*) в плоскости грани *XY*, параллельной анион-катионным плоскостям, а в другом случае – также параллельно постоянной решетки *a*, но в плоскости грани *XZ*, перпендикулярной анион-катионным плоскостям (рис. 4). На рис. 4 стрелки показывают направление прыжка ионов F_1 из узельных позиций решетки в межузельные в центральной части нанорешетки и на различных ее гранях. Цифры *1*, *2* и *3* соответствуют кривым *1*, *2* и *3* на рис. 5.

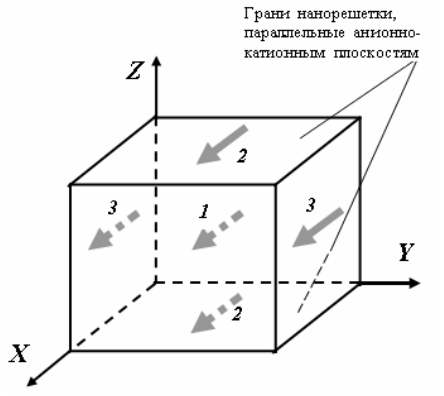


Рис. 4. Изометрическая картина движения иона F_1 в центре (стрелка 1) и в плоскости смежных граней *XY* (стрелки 2) и *XZ* (стрелки 3) нанорешетки в лабораторной системе координат.

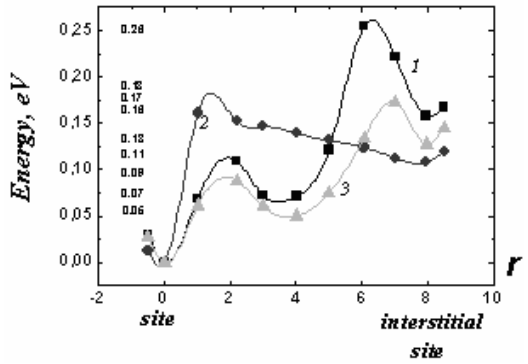


Рис. 5. Профили потенциальных рельефов в ДЭ фазе кристалла LaF_3, связанных с перемещением ионов F_1 в кубической нанорешетке: *1* – перемещение иона F_1 в междоузлие в центральной части нанорешетки, *2* и *3* – перемещение ионов F_1 в междоузлия в смежных гранях нанорешетки, параллельных и перпендикулярных анион-катионным плоскостям.

На рис. 5 показаны результаты расчетов профилей потенциальных рельефов в ДЭ фазе кристалла LaF_3, связанных с перемещением отдельных ионов F_1 в различных частях кубической нанорешетки 3.5×2.0×2.2 нм. Кривая *1*, приведенная для сравнения, описывает профиль потенциального рельефа в ДЭ фазе LaF_3 при перемещении иона F_1 в междоузлие в центральной части нанорешетки; кривые же *2* и *3* показывают профили потенциальных рельефов в ДЭ состоянии, связанные с перемещением в междоузлия отдельных поверхностных ионов F_1, расположенных на двух смежных гранях кубической нанорешетки. Поскольку противоположные грани такой решетки структурно эквивалентны, значит, потенциальные профили на них описываются одинаковыми кривыми.

Анализ кривой *2*, которая описывает профиль рельефа при движении иона F_1 в плоскости грани *XY* в направлении кристаллографической координаты *X*, параллельной анион-катионным плоскостям, показывает, что в самом начале движения ион фтора наталкивается на потенциальный барьер E_m = 0.18 eV, образуемый ближайшими ионами фтора. Преодолев барьер, ион скатывается в междоузлие по пологой кривой без заметных особенностей. Почти линейный ход кривой *2* после второго шага обусловлен тем, что по мере продвижения подвижного иона к центру междоузлия, ионы фтора, формирующие его, несколько раздвигаются (рис. 1), как бы уступая ему дорогу и определяя тем самым достаточно высокую однородность потенциальной поверхности на грани *XY* без локальных минимумов и пиков. В конечном положении (в междоузлии) энергетическое состояние иона F_1 определяется значением E_a = 0.11 eV – энергией разупорядочения подрешетки F_1 в ДЭ фазе LaF_3.

Отметим, что при перемещении иона фтора по грани *XY* потенциальный барьер E_m = 0.18 eV, ограничивающий его движение вдоль постоянной решетки *a*, в два раза меньше барьера E_m = 0.37 eV, препятствующего такому же перемещению иона F_1 в центральных областях нанорешетки. Иными словами, прыжки F_1 вдоль грани *XY* в соответствии с соотношением $\nu_i \sim \nu_0 \exp(-E_m/kT)$ для области температур $T < T_c$ реализуются более чем на три порядка чаще (при прочих равных условиях), чем в центральных областях нанорешетки (здесь ν_0 – узельная частота колебаний иона F_1, ν_i – частота его попадания на вершину барьера E_m).

Совершенно иной вид имеет потенциальный профиль при перемещении иона F_1 по грани *XZ*, перпендикулярной анион-катионным плоскостям (кривая *3*). В этом случае эффективный барьер E_m = 0.26 eV (0.09 eV+0.17 eV), а энергия E_a разупорядочения подрешетки F_1 на грани *XZ* равна 0.13 eV (рис. 5). Такой барьер E_m лишь на 30% меньше барьера E_m = 0.37 eV, ограничивающего движение иона F_1 в центральных областях решетки. Это обстоятельство позволяет прыжкам F_1 по грани *XZ* в области температур $T < T_c$ осуществляться примерно на два порядка чаще, чем в центральных областях нанорешетки. Иными словами, в ДЭ фазе перемещение отдельных поверхностных ионов F_1 в плоскости грани *XZ* кубической нанорешетки LaF_3 в несколько десятков раз эффективней, чем, например, в центральных областях нанорешетки.

Полученные результаты показывают, что наиболее активный (массовый) перенос ионов F_1 в направлении кристаллографической оси *X* для области температур $T < T_c$ наблюдается на боковых (относительно направления движения ионов F_1) гранях нанорешетки LaF_3. Из чего следует, что самые разупорядоченные (“квазижидкие”) области нанорешетки в ДЭ состоянии LaF_3 – это грани *XY* и *XZ*, а

также противоположные им грани нанорешетки. То есть, для нанорешетки LaF_3 в области температур $T < T_c$, когда разупорядочиваются отдельные ионы подрешетки F_1 [7, 13, 26], по–видимому, имеет место некоторый аналог скин-эффекта (если высокую локальную подвижность ионов фтора понимать как необходимое условие направленного переноса ионов фтора).

В нанорешетке кристалла LaF_3 этот эффект характеризуется тем, что процесс разупорядочения самой легкоплавкой подрешетки F_1 наиболее активно идет на гранях нанорешетки, параллельных направлению переноса ионов фтора вдоль кристаллографической оси *X* (рис. 4). Между тем, этот вывод можно назвать достаточно ожидаемым, поскольку число связей для поверхностных ионов, как правило, заметно меньше числа связей для ионов, расположенных во внутренних областях нанорешетки. По этой причине можно ожидать, что и при более высоких температурах ($T > T_c$, СИ фаза) перенос поверхностных ионов F_1 будет намного эффективнее переноса ионов в других областях нанорешетки. Отсюда следует интересное заключение о том, что ВП состояние, в первую очередь, наступает в поверхностных областях нанорешетки LaF_3, с ростом температуры распространяясь на весь ее объем.

Проведенные расчеты энергетических параметров движения ионов F_1 показали, что в рассматриваемом случае ионы фтора наиболее активно разупорядочиваются не в центральных областях нанорешетки, а в ее поверхностных слоях, в плоскости граней *XY* и *XZ*, параллельных направлению перемещения ионов F_1. Понятно, что этот эффект наблюдается лишь при условии, что число “эквивалентных” междоузлий в приповерхностных областях нанорешетки примерно равно числу междоузлий в ее центральной части, что для трехмерных наноструктурированных решеток выполняется практически всегда. Таким образом, для ряда СИ трифторидов (на примере кристалла LaF_3) проведены квантовохимические расчеты решеточной энергии и определены внутрикристаллические потенциальные барьеры, которые преодолевают подвижные ионы F_1 при перемещении в “эквивалентное” междоузлие в широком интервале температур.

Нами исследовались особенности перемещения только ионов F_1, поскольку именно они составляют основной массив подвижных ионов фтора, определяющих процесс “плавления” анионной подрешетки LaF_3. Следует также заметить, что в связи с невозможностью прямого теоретического расчета электропроводности ионных кристаллов (по причине трудности расчета энергетических параметров, ответственных за ионный перенос) полученные значения E_a, E_d и E_m представляются важными для адекватного описания и понимания основных закономерностей процессов переноса заряда в ионных кристаллах.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важным итогом анализа результатов квантовохимических расчетов потенциального рельефа, преодолеваемого подвижными ионами фтора как в области температур $T < T_c$, так и для $T \geq T_c$, является заключение о том, что они показывают безусловное наличие в области $T \geq T_c$ некоторого эффекта, определяемого высокой концентрацией разупорядоченных ионов. Этот эффект, как уже отмечалось, проявляется в значительном уменьшении параметров потенциального рельефа вблизи дефектов типа вакансия-межузельный ион (рис. 3), и в литературе по СИ проводникам называется кооперативным. Этот вывод получен не путем построения

соответствующих моделей и связанных с ними предположений и предпосылок, а на базе лишь двух положений. Во-первых, была построена кристаллическая решетка типа тисонита, в которой (для моделирования СИ состояния) каждый шестой ион фтора определенным образом перемещался в ближайшее междоузлие – тем самым задавалась “расплавленная” структура, соответствующая тому или иному типу разупорядочения решетки в ВП фазе. Во-вторых, для СИ кристалла LaF_3 были определены значения энергий связей для восьми точек на пути перемещения различных ионов F_1 из узлов в соответствующие междоузлия. Эти два положения позволили достаточно надежно установить, что при переходе из ДЭ состояния в СИ фазу энергетический рельеф на пути движения иона фтора претерпевает значительные изменения.

Достаточно интересным итогом анализа потенциального рельефа, преодолеваемого подвижными ионами фтора в области температур $T < T_c$, представляются следующие заключения, вытекающие из квантовохимических расчетов параметров внутриячеечного потенциального рельефа: 1) для наноразмерных кластеров в полной мере сохраняются основные особенности СИ материалов, и для них можно применять понятия ДЭ и ВП состояний со всеми свойственными им закономерностями; 2) для нанорешеток размером ≈3×3×3 нм установлено, что в плоскости граней *XY* и *XZ* (рис. 4) эффективность переноса ионов F_1 в направлении постоянной решетки *a* в сотни раз превосходит эффективность ионного переноса в других частях нанорешетки кристалла LaF_3. Оба эти вывода, очевидно, применимы ко всем СИ трифторидам структурного типа LaF_3, поскольку основное различие в их строении – это некоторое (около 1–2%) уменьшение постоянных решетки *a*, *b* и *c* вдоль лантаноидного ряда.

Приведенные выше выводы могут оказаться важными при выборе формы рабочих элементов на основе наноструктурированных ионопроводящих материалов в различных технических устройствах. В частности, при проектировании энергоемких аккумуляторов и батарей, работающих в области комнатных температур, вместо цилиндрических и прямоугольных проводящих элементов, по-видимому, можно (в целях экономии ионопроводящего материала и уменьшения веса устройства) использовать трубчатые конструкции, ориентированные вдоль постоянной решетки *a* (или *b*), без заметной потери плотности ионного потока.

Таким образом, результаты, получаемые посредством квантовохимических расчетов когезийной энергии нанорешеток СИ материалов, заметно расширяют спектр физических процессов, исследуемых методом компьютерного моделирования. А сами результаты исследований могут быть использованы для оптимизации формы рабочих модулей в процессе создания, например, современных вторичных источников электрической энергии на основе наноструктурированных СИ материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы фундаментальных исследований АН Республики Узбекистан (грант ФА-Ф2-Ф081) и Узбекско-Российского гранта МР-30-2008.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионные проводники (Москва, Наука, 1992).
2. T. Tarahashi, K. Kuwabara. Physics and Chemistry of Solid Electrolytes. Ed. I. Yokota (Niigata (Japan), Niigata University, 1990).

3. В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. Химические источники тока (Москва, Энергия, 1981).
4. А.А. Потанин, Российский хим. журн. **XLV**, № 5-6, 58 (2001).
5. W. Moritz, V.I. Filippov, A.A. Vasiliev, et al. In: 12-th Europ. Symp. Fluorine Chemistry (Germany, Berlin, Aug. 29– Sept. 2, 1998).
6. А.А. Нефедов, С. Сбитнев, С. Фанченко, Письма в ЖЭТФ **24**, № 14, 31 (1998).
7. A.F. Privalov, H.-M. Vieth, and I.V. Murin, J. Phys. Chem. Solids **50**, № 4, 395 (1989).
8. В.Ф. Криворотов, А.А. Фридман, Е.В. Чарная, Узбек. физич. журн. **13**, № 2, 104 (2011).
9. В.Ф. Криворотов, Г.С. Нуждов, А.А. Фридман и др., Электрохимия **49**, № 12, 1285 (2013).
10. C. Tien, E.V. Charnaya, A.B. Sherman, ФТТ **46**, № 9, 1578 (2004).
11. Mohamed El Omari, Jean Sénegas, Jean-Maurice Réau, Solid State Ionics **107**, 293 (1998).
12. A.F. Privalov, O. Lips, and F. Fujara, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 4515 (2002).
13. A. Rhandour, J.M. Reau, S.F. Matar, et al., Mat. Res. Bull. **20**, 1309 (1985).
14. V. Trnovcova, L.S. Garashina, A. Skubla, et al., Solid State Ionics **157**, 195 (2003).
15. В.Ф. Криворотов, Г.С. Нуждов, Журн. технической физики **82**, № 12, 58 (2012).
16. П.К. Хабибуллаев, Л.Н. Ферштат, А.Э. Алиев, Докл. АН СССР **281**, № 2, 320 (1985).
17. W. Moritz, V.I. Filippov, A.A. Vasiliev, et al. In: 12th Europ. Symp. Fluorine Chemistry (Germany, Berlin, Aug. 29– Sept. 2, 1998).
18. В.С. Урусов. Теоретическая кристаллохимия (Москва, Изд. МГУ, 1987).
19. Physics of Superionic Conductors. Ed. M.B. Salamon (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1979).
20. MOPAC 2012, James J.P. Stewart (Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA), http://openmopac.net.
21. В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев, А.А. Фридман и др., Неорган. материалы **46**, № 10, 1263 (2010).
22. Валерий Криворотов. Внутреннее движение и кооперативные явления в суперионных трифторидах (Эксперименты, модели, расчеты) (LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Deutschland 2013).
23. В.Ф. Криворотов, Журн. технич. физики **83**, № 5, 82 (2013).
24. John Manning. Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals (Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1968).
25. В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев, А.А. Фридман и др., Неорган. материалы **46**, № 7, 875 (2010).
26. В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев, А.А. Фридман и др., Неорган. материалы **46**, № 11, 1387 (2010).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.90-97

МЕДЬ-КИСЛОРОДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

М.Ю. Ташметов, М. Каланов, Ш. Махкамов, Ф.Т. Умарова, А.Р. Саттиев, М.Н. Эрдонов, Х.М. Холмедов

Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, 100214, Узбекистан
sattiev@inp.uz
(Получена 22.03.2018)

Рентген диффракцияси усулида мис-кислород нанокристаллитлари ҳосил бўлиши ва кремнийнинг легирланган монокристалларида мис атомлари уч хил ҳолатда: матрица панжарасида тугунлараро ҳолатда, Cu_2O ва CuO нанокристаллитлари таркибида, бўлиши кўрсатиб берилди. Легирланган кремнийдаги миснинг кислород билан биргаликдаги ҳар бир наноҳолати мос равишда чуқур дискрет сатҳлар ҳосил қилади, сатҳларнинг миқдори эса диффузия режимлари ва намуналарнинг совутилиш тезлиги билан боғлиқдир.

Методом рентгеновской дифракции показано образование медь-кислородных нанокристаллитов, а также нахождение в легированных монокристаллах кремния атомов меди в трех видах: в междоузельном положении в решетке матрицы и в составе нанокристаллитов Cu_2O и CuO. Предполагается, что каждое наносостояние меди с кислородом формирует соответствующие дискретные глубокие уровни в легированном кремнии, количество которых определяется режимом диффузии и скоростью охлаждения образцов.

By the X-ray diffraction method, the formation of copper-oxygen nanocrystallites and the locations of copper atoms in three positions in doped silicon single crystals (in the interstitial position in the lattice matrix and in the composition of Cu_2O and CuO nanocrystallites) were shown. It is assumed that each nanostate of copper with oxygen forms the corresponding discrete deep level in doped silicon, the number of levels are determined by the diffusion regimes and the cooling rate of the samples.

Введение. Медь в кремнии как быстро диффундирующая примесь привлекает не только академическим интересом к таким необычным свойствам, как большая растворимость, аномальная диффузия, формирование глубоких центров, склонность к комплексообразованию и т.п., но и практической важностью, поскольку, образуя структурные фрагменты, влияет на электрические параметры изделий твердотельной микроэлектроники [1]. Анализ литературных данных показывает, что до настоящего времени достаточно хорошо изучены свойства только изолированных атомов меди в кремнии, находящихся в междоузлии (Cu_i) и в положении замещения (Cu_s), тогда как надежная идентификация, даже простейших структурных агрегатов меди с фоновыми и другими легирующими примесями, отсутствует [2-4].

В настоящей работе приводятся результаты рентгеновской дифрактометрии об образовании наноструктурных фрагментов меди с фоновыми примесями и их видов, а также возможности формирования ими энергетических уровней в запрещенной зоне монокристаллов кремния.

Образцы и методика исследования. Исходными объектами исследования являются ростовые (Чохральского) и нейтронно-трансмутационные монокристаллы кремния *n*-типа с удельным сопротивлением $\rho \approx (3–10)$ Ohm·cm, плотностью

дислокаций $N_D \approx 10^1$–10^3 cm^{-2}, концентрацией кислорода $N_O \approx 2$–4×10^{17} cm^{-3}. Образцы имели рабочую поверхность (111). Легирование как ростовых, так и нейтронно-трансмутационных (NDS) образцов медью, *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS), осуществляли в интервале температур 1373–1473 K из нанесенного на поверхность образца слоя меди. Концентрация электрически активной меди в образцах составляла $N_{Cu} \approx 10^{14}$ cm^{-3}. Фазовые и структурные состояния нанокристаллитов исследованы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α, λ = 0.15418 нм) с усовершенствованной оптической системой по схеме Θ–2Θ в режиме пошагового сканирования при 300 K. Ошибка в определении интенсивности селективных рефлексов на превышала 1%, а диффузного отражения около 10%.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Контроль содержания меди в легированных образцах проводили методом ёмкостной спектроскопии (DLTS). На рис. 1 приведены спектры DLTS Si, легированного медью. Из рисунка видно, в *p*-Si<Cu> наблюдаются глубокие уровни $E_1=E_V+0.15$ эВ, $E_2=E_V+0.20$ эВ, $E_3=E_V+0.24$ эВ и $E_4=E_V+0.32$ эВ, а в *n*-Si<Cu> $E_1=E_C-0.15$ эВ, $E_2=E_C-0.22$ эВ, концентрация которых повышается с ростом температуры диффузии меди, а их энергия залегания и электрически активная составляющая определяются скоростью охлаждения после термодиффузии [4] и типом проводимости исходного кристалла.

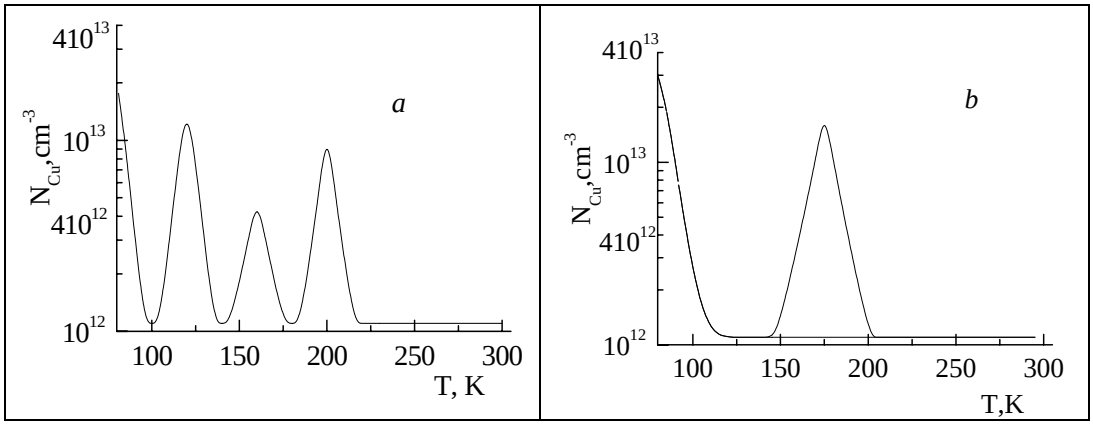


Рис. 1. Спектры DLTS. (*a*) – *p*-Si<B,Cu>: $E_1= E_V+0.15$ эВ; $E_2=E_V+0.20$ эВ; $E_3=E_V+0.24$ эВ и $E_4=E_V+0.32$ эВ ($T_{диф.}$= 1275°C); (*b*) – *n*-Si<P,Cu>: $E_1 = E_C-0.15$ эВ; $E_2 = E_C-0.22$ эВ ($T_{диф.}$= 1170°C).

В работах [5-6] в результате анализа многочисленных экспериментальных работ о поведении меди в монокристалле кремния показано, что медь в кремнии в основном формирует три глубоких энергетических уровня $E_1 = E_V+0.24$ эВ, $E_2 = E_V+0.40$ эВ и $E_3 = E_V+0.53$ эВ акцепторного характера.

Для выяснения структурных характеристик сформированных примесных энергетических уровней в монокристалле кремния были исследованы фазовые и структурные фрагменты меди в легированных и контрольных образцах методом рентгеновской дифракции.

На рис. 2 представлены рентгенограммы нелегированного ростового и нейтронно-трансмутационного монокристаллического кремния *n*-типа проводимости. Необходимо отметить, что рентгенограммы образцов *n*-Si и *n*-Si(NDS) почти

полностью совпадают между собой, за исключением образцов с завышенным значением интенсивности диффузного отражения в малых углах рассеяния на 67%, уровня неупругого фона на 75% и заниженным значением структурного рефлекса (110) на 12% для *n*-Si(NDS).

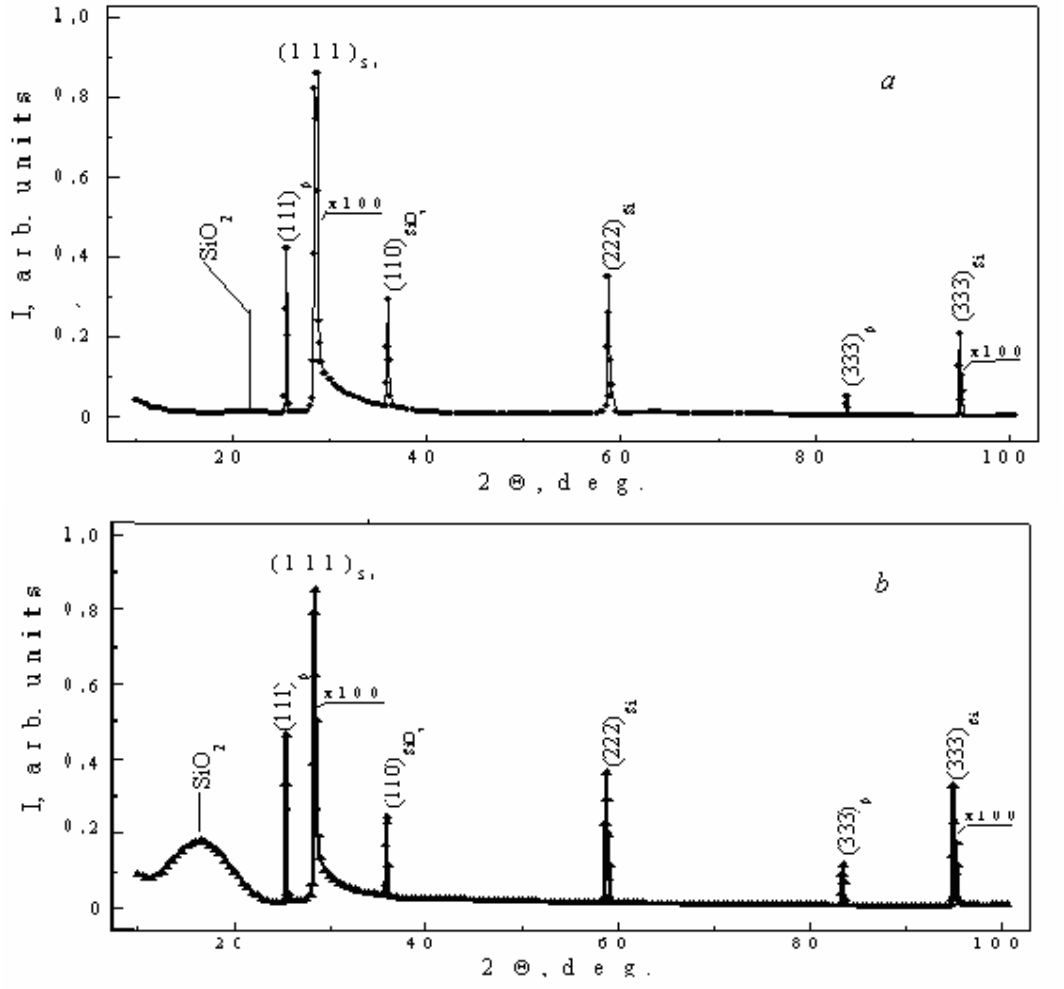


Рис. 2. Рентгенограммы ростового *n*-Si (*a*) и нейтронно-трансмутационного *n*-Si(NDS) (*b*) монокристаллического кремния.

Из рис. 2 видно, что на дифракционных картинах присутствуют несколько структурных рефлексов селективного характера с различной интенсивностью и диффузным отражением в малых углах рассеяния. Анализ показал, что поверхность монокристалла кремния соответствует кристаллографической плоскости (111), что подтверждается присутствием на рентгенограммах интенсивных структурных линий различного порядка от решетки кремния: линии $(111)_{Si}$ с d/n = 0.3121 (2θ = 28.7º), $(222)_{Si}$ с d/n = 0.1568 (2θ = 58.9º) и $(333)_{Si}$ с d/n = 0.1046 нм (2θ = 94.9º).

Бета (β)-составляющая структурной линии первого порядка $(111)_{Si}$ проявляется при угле рассеяния 2θ=25.8º, а третьего порядка $(333)_{Si}$ при угле 2θ=83.7º. Большая

интенсивность и узкая ширина дифракционного отражения $(111)_{Si}$ и $(333)_{Si}$ свидетельствуют о высоком совершенстве кристаллической решетки исходных монокристаллов. Экспериментальное значение параметра решетки монокристаллов составило для (*n*-Si) a_s=0.54265 нм и (*n*-Si(NDS)) a_s=0.54377 нм, что сравнимо с табличным значением a_{Si}=0.54307 нм [7].

Присутствие запрещенного отражения $(222)_{Si}$ в дифракционной картине возможно связано с возникновением локального микроискажения, обусловленного неоднородным распределением кислорода в решетке кремния. Это предположение подтверждается также разницей отношения интенсивности запрещенного отражения $(222)_{Si}$ к интенсивности основного пика $(111)_{Si}$: $I(222)/I(111)=1.94\times10^{-2}$, т.е. это значение значительно больше, чем 10^{-4}, соответствующее равномерному распределению кислорода в решетке кремния [8]. Такое неоднородное распределение может быть обусловлено большой разницей ионного радиуса кислорода (r_O^{2-}=0.140 нм) по сравнению с кремниевым (r_{Si}^{4+}=0.042 нм), при этом ионы кислорода энергетически предпочтительно размещаются в дефектоспособных областях (ДСО) решетки монокристалла, то есть на дислокациях, границах раздела и стыках. Поэтому в этих местах не исключено образование пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии с последующим образованием преципитатов кислорода [8].

В ДСО химические связи между атомами могут быть не насыщенными, узлы имеют высокие потенциалы, и часть узлов может находиться в несколько смещенном от их идеальных положении по сравнению с аналогичными узлами в объеме кремния соответствующей кубической симметрии. Эти факторы способствуют формированию структурных фрагментов с низкой симметрией (в данном случае SiO_2) в приповерхностных и приграничных слоях раздела монокристалла, состоящих из собственных кремниевых и кислородных атомов. Об этом свидетельствует присутствие на рентгенограмме с заметной интенсивностью селективного рефлекса (110) с d/n=0.2495 нм ($2\theta=36.0^o$), вызванного примесной фазой, SiO_2, кремния. Селективность этого рефлекса указывает об образовании кристаллического состояния фазы диоксида кремния SiO_2 (см. рис. 2*a*,*b*). Характерные размеры структурных фрагментов примесной фазы составляют ~80±3 нм, то есть они являются нанокристаллитами. Плоскости (110) нанокристаллитов примесной фазы оказались более сопряженными с плоскостями (111) монокристаллического кремния.

Заниженное значение интенсивности структурного рефлекса (110) на 12% в случае *n*-Si(NDS) по сравнению с интенсивностью этой же линии для ростового кристалла, видимо, связано с двумя причинами: либо недостаточным образованием пересыщенного твердого раствора кислорода в трансмутационном кремнии, либо частичным распадом пересыщенного твердого раствора. Как следствие этих факторов, основная доля кислорода остается в междоузлиях матричной решетки, повышая уровень неупругого фона на рентгенограммах образцов *n*-Si(NDS), что и наблюдается в эксперименте.

Кроме того, на рентгенограммах нелегированных монокристаллов *n*-Si и *n*-Si(NDS) в малых углах рассеяния соответственно $2\theta\approx17.6^o$ и $2\theta\approx16.7^o$ наблюдается широкое диффузное отражение (см. рис. 2). Слишком широкая ширина этого отражения свидетельствует, что вызванные структурные фрагменты имеют малые размеры, химические связи между ними не насыщены и в их

расположении отсутствует дальний порядок. Характерные размеры этих фрагментов составляют ~1±0.1 нм для *n*-Si и для *n*-Si(NDS).

На рис. 3 представлены рентгенограммы легированного медью ростового *n*-Si<Cu> и нейтронно-трансмутационного *n*-Si<Cu>(NDS). Из рис. 3 видно, что рентгенограммы образцов *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) почти полностью совпадают между собой, за исключением образцов с несколько завышенным значением интенсивности диффузного отражения в средних углах рассеяния и уровнем неупругого фона для *n*-Si<Cu>(NDS).

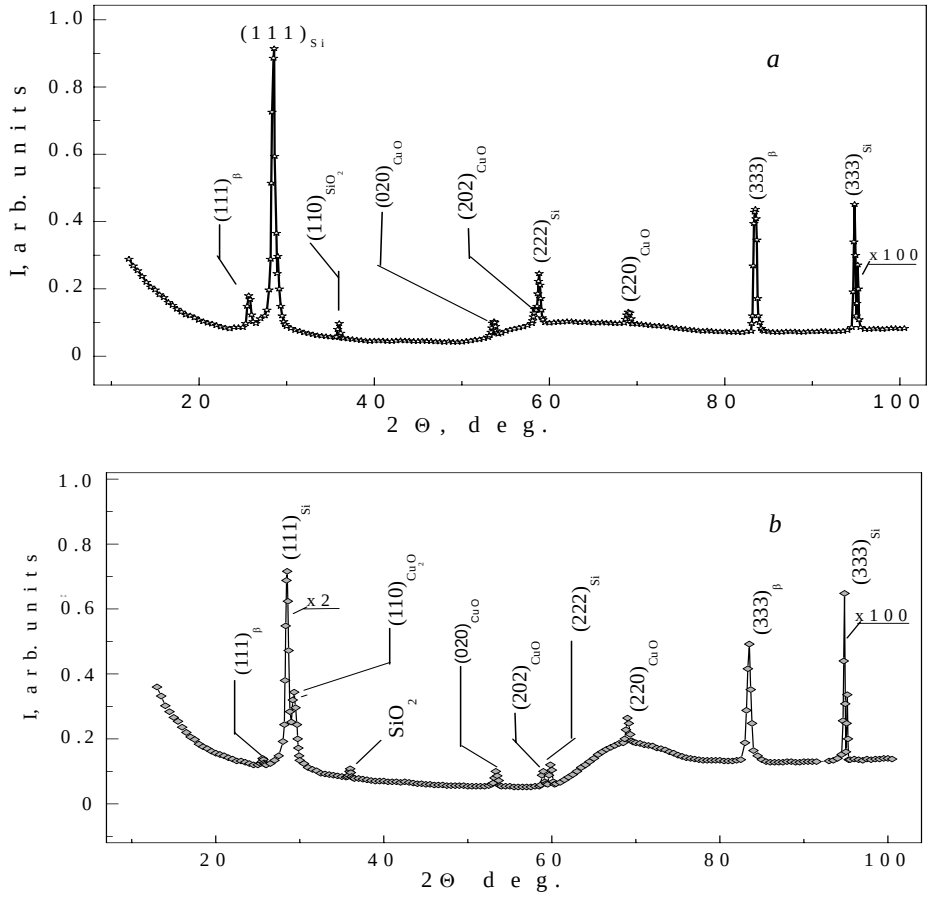


Рис. 3. Рентгенограммы легированного медью ростового *n*-Si<Cu> (*a*) и нейтронно-трасмутационного *n*-Si <Cu>(NDS) (*b*) монокристаллического кремния.

Сравнение рентгенограмм легированных медью образцов (рис. 3*a*,*b*) с рентгенограммами нелегированных (рис. 2*a*,*b*) показало следующие отличия: в образцах *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) наблюдалось уменьшение интенсивности рефлекса (110) примесной фазы кристаллического кварца SiO_2, более чем в 6 раз, по сравнению с интенсивностью этого рефлекса в нелегированных образцах. Аналогичная картина наблюдается и для интенсивности запрещенного отражения $(222)_{Si}$ в образце *n*-Si(NDS) по сравнению с интенсивностью этого рефлекса в образцах *n*-Si. Средний уровень неупругого фона в образцах *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>

(NDS) более высокий и имеет немонотонный характер относительно ровного уровня фона в нелегированных образцах. В средних углах рассеяния ($2\theta \approx 50–80^{o}$) на рентгенограммах *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) наблюдается широкое диффузное отражение и четко выделяются три селективных рефлекса со слабой интенсивностью при углах рассеяния $2\theta=53.4°$ (d/n=0.1658 нм), $2\theta=58.9°$ (d/n= 0.1568 нм), $2\theta=69.0°$ (d/n=0.1361 нм). Кроме того, еще одна селективная структурная линия при $2\theta = 29.0°$ (d/n=0.3079 нм) наблюдается рядом с основным отражением $(111)_{Si}$ матричной решетки со стороны большого угла рассеяния.

Селективный характер основных структурных рефлексов типа {HHH} (где H =1, 2, 3) показывает достаточную степень совершенства кристаллической решетки легированных образцов *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS). Немонотонный характер уровня неупругого фона и наличие диффузных отражений в средних углах рассеяния на рентгенограммах легированных образцов свидетельствуют о неоднородном распределении легированных (медных) и фоновых (кислородных) примесей в матричной решетке кремния. Наличие существенной разницы ионных радиусов атомов кремния, кислорода и меди (r^{2+}_{Cu} =0.072 нм) с учетом значительной химической активности меди к кислороду [9] позволяет предположить, что часть атомов кремния замещается на атомы меди в ДСО решетки кремния. Уменьшение интенсивности дифракционного отражения (110) примесной фазы SiO_2 также связано с искажением ее решетки вследствие частичного замещения молекулы SiO молекулами CuO. С другой стороны, все эти факторы, связанные с образованием нестабильных пересыщенных твердых растворов в приповерхностных и приграничных слоях раздела монокристалла в процессе легирования и частичным распадом их с формированием новых структурных фрагментов (Cu_2O и CuO), состоящих из легированных и фоновых атомов примесей (см. рис. 3), должны привести к повышению уровня неупругого фона на рентгенограммах легированных образцов.

Известно, что преципитаты кислорода в кремнии вокруг себя могут создавать локальные упругие напряжения, величина которых достаточна для того, чтобы притягивать быстродиффундирующие примеси, в частности, медь, при температурах диффузии и инициировать процессы их выделения в виде кластеров или наночастиц в сочетании с другими примесями [2-4, 10-12]. Свидетельством этого служит присутствие широкого диффузного отражения со слабой интенсивностью в средних углах рассеяния при $2\Theta \approx 63.4°$ ($d/n \approx 0.1467$ нм) для образцов *n*-Si<Cu> (рис. 3*a*). В образцах *n*-Si<Cu>(NDS) этот диффузный максимум проявляется более интенсивно и наблюдается при $2\Theta \approx 69.0°$ ($d/n \approx 0.1361$ нм) (рис. 3*b*). Характерные размеры этих структурных фрагментов составляют 0.5±0.1 нм для *n*-Si<Cu> и 0.9±0.1 нм для *n*-Si<Cu>(NDS). Кроме того, над уровнем этого широкого максимума четко выделяются три сравнительно узких структурных рефлекса со слабой интенсивностью (рис. 3*a*,*b*). Анализ природы этих структурных линий показал, что все эти рефлексы вызваны медь-кислородными преципитатами (нанокристаллитами) в кремнии в форме CuO в моноклинной симметрии со средним характерным размером $L_{CuO} \approx 14 \pm 1.5$ нм в случае *n*-Si<Cu> и $L_{CuO} \approx 18 \pm 1.5$ нм для *n*-Si<Cu>(NDS). Эти селективные рефлексы имеют дифракционные индексы соответственно $(020)_{CuO}$, $(202)_{CuO}$ и $(220)_{CuO}$. Экспериментальные значения параметров решетки нанокристаллитов CuO в двух типах легированных образцов

составляют a_{exp}=0.4573, b_{exp}=0.3413, c_{exp}=0.5239 нм и β=98.9°, что несколько отличается от табличных (a_{tab}=0.4662, b_{tab}=0.3417, c_{tab}=0.5118 нм и β=99.85° [7]). Удельный объем примесной фазы CuO составляет V_{CuO}≈0.0808 нм^3, что в два раза меньше, чем удельный объем кремния V_{Si}≈0.160 нм^3. Видимо, разница в величине удельного объема является одним из стимулирующих факторов формирования наночастицы оксида меди в кремниевой среде.

На рентгенограммах легированных образцов (рис. 3*b*) на правых плечах структурной линии (111) четко выделяется селективный рефлекс с заметной интенсивностью при 2Θ=28.95° (*d*/*n*=0.3045 нм). Анализ показал, что этот рефлекс имеет дифракционный индекс (110) и вызван медь-кислородными преципитатами в кремнии в форме Cu_2O кубической симметрии со средним характерным размером L_{Cu_2O}≈17.5±1.5 нм. Экспериментальное значение параметра решетки нанокристаллитов Cu_2O в легированных *n*-Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) составляет a_{exp}≈0.4306 нм, что несколько меньше, чем табличные a_{tab}=0.4263 нм [7].

Кроме того, на рентгенограммах легированных медью образцов Si<Cu> и *n*-Si<Cu>(NDS) не наблюдается диффузного отражения в малых углах рассеяния (2Θ≈21.6°) (рис. 3*a*,*b*), характерного для нелегированных монокристаллов кремния (рис. 2*a*,*b*). Причиной этого может быть удаление кислорода из поверхностного слоя кристалла наружу в виде газообразного монооксида кремния SiO в результате химической реакции SiO_2+Si=2SiO в процессе высокотемпературной диффузии [12].

Заключение. Таким образом, в зависимости от процесса легирования и скорости охлаждения медь в монокристалле кремния присутствует в трех формах: в виде междоузельных атомов в решетке кремния и в составе двух медь-кислородных нанокристаллитов типа Cu_2O и CuO. Как показало изучение энергетических спектров легированных образцов, они образуют глубокие центры, то есть их спектр имеет дискретный характер [13]. При этом не исключено, что формированные примесные уровни в *n*-Si<Cu> обусловлены медь-кислородными нанокристаллитами в запрещенной зоне монокристалла кремния, подобно междоузельным атомам меди. Такое предположение хорошо согласуется с экспериментальными результатами двух независимых методик: рентгеноструктурного анализа и измерения параметра примесного центра меди методом DLTS.

Из литературных данных известно, что в решетке кремния междоузельные атомы меди обычно находятся в тетраэдрических порах и окружены четырьмя атомами кремния, но не связаны химически ни с одним из них. Из-за отсутствия химической связи между атомами кремния и меди для ионизации атомов меди в таком окружении необходима небольшая дополнительная энергия. Поэтому можно приписать 0.24 эВ примесного уровня в запрещенной зоне кремния к междоузельному атому меди. Медь-кислородные нанокристаллиты типа Cu_2O (куприт) имеют кубическую симметрию, параметр решетки a_{exp}≈0.4306 нм. Cu_2O представляет собой полупроводник *p*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны в диапазоне 1.81–2.23 эВ [14]. В куприте каждый атом меди химически связан с двумя атомами кислорода (координационное число КЧ=2), а каждый атом кислорода с четырьмя атомами меди (КЧ=4). Другой модификацией оксида меди является узкозонный (E_g=1.2 эВ) полупроводник тоже *p*-типа проводимости CuO (тенорит) [15], кристаллическая решетка которого моноклинная, низко симметричная по сравнению с кубической. Параметры решетки a_{exp}=0.4573, b_{exp}=

0.3413, c_{exp}=0.5239 нм и β=98.9°. В тенорите каждый атом меди окружен четырьмя атомами кислорода, образующими плоский прямоугольник с размерами 0.262 и 0.288 нм. Расстояние Cu-O=0.1954 нм. Каждый атом кислорода также окружен четырьмя атомами меди (КЧ=4), образующими искаженный тетраэдр с теми же расстояниями Cu-O. Согласно работе [16], если ширина запрещенных зон примесных соединений $E_{g,\mathrm{I}}$ меньше, чем ширина запрещенной зоны базового монокристалла $E_{g,\mathrm{Si}}$, то их уровни находятся в пределах $E_{g,\mathrm{Si}}$. Если $E_{g,i}>E_{g,\mathrm{Si}}$, то их уровни располагаются в валентной зоне, и они являются валентно-зонными примесями. В силу перечисленных причин, обнаруженные методом DLTS два акцепторных глубоких энергетических уровня меди 0.4 и 0.53 эВ в монокристалле кремния можно отнести к двум нанокристаллическим модификациям оксида меди.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных показано образование медь-кислородных нанокристаллитов в легированных монокристаллах кремния и возможность формирования ими примесных уровней в запрещенной зоне кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Герасименко, Ю. Пархоменко. Кремний – материал наноэлектроники. Мир материалов и технологий (Москва, Техносфера, 2007).
2. Н.А. Ярыкин, J. Weber, ФТП **47**, № 2, 239 (2013).
3. О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов, ФТП **49**, № 6, 732 (2015).
4. М. Каримов, Ш. Махкамов, Н.А. Турсунов, С.А. Бакиев, Ш.А. Махмудов, А.Р. Саттиев, Ф.С. Акрамов, Известия ВУЗов, физика **57**, № 1, 57 (2014).
5. В.И. Фистуль. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение) (Москва, Физматлит, 2004).
6. М.К. Бахадирханов, И.Б. Ортиков. Малый энциклопедический справочник по полупроводниковым материалам (Ташкент, ТашГУ, 2006).
7. С.С. Горелик, Л.Н. Росторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ. Приложения (Москва, Металлургия, 1970).
8. P.I. Baranski, V.M. Babich, N.P. Baran, Yu.P. Dotsenko, V.B. Kovalchuk, V.A. Sherschel, Phys. Stat. Sol. (a) **78**, № 2, 733 (1983).
9. М. Фримантл. Химия в действии. В 2-х частях. Пер. с англ. (Москва, Мир, 1998).
10. R.S. Newman, M.J. Binns, W.P. Brown, F.M. Livingston, S. Messoloras, R.J. Stewart, J.G. Wilkes, Physica B **116**, № 1-3, 264 (1983).
11. М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев, ФТП **32**, № 5, 513 (1998).
12. P. Gaworzewski, G. Ritter, Phys. Stat. Sol. (a) **67**, № 2, 511 (1981).
13. И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е (Москва, Физматлит, 2009).
14. J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Progress in Material Science **57**, № 4, 724 (2012).
15. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gares, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Advanced Materials **15**, № 5, 353 (2003).
16. М.С. Саидов, Гелиотехника № 4, 48 (2006).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.98-104

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОАГРЕГАТОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В РАСТВОРАХ

А.М. Коххаров, С.А. Бахрамов, У.К. Махманов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, 100125, Ташкент, ул. Дурмон йули, 33, Узбекистан; kokham@yandex.com

(Получена 26.02.2018)

C_{60} фуллеренни молекулаларининг бензолда ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнларининг асосий физик қонуниятлари ўрганилди. Мувозанатсиз эритмаларда фрактал наноўлчамли C_{60} агрегатлари бошқариладиган синтезининг физикавий механизми таклиф этилди.

Установлены основные физические закономерности процессов самоорганизации молекул фуллерена C_{60} в бензоле. Предложен физический механизм управляемого селективного синтеза фрактальных наноразмерных агрегатов C_{60} в неравновесных растворах.

The main physical regularities of self-organization of fullerene C_{60} molecules in benzene are established. Physical mechanism of controlled synthesis of fractal nanosized aggregates of C_{60} in nonequilibrium solutions was proposed.

I. ВВЕДЕНИЕ

Ещё до получения первых реальных наноразмерных объектов (н-р, фуллеренов C_{60} и C_{70}, металлических наночастиц, нанотрубок и др.) теоретическое обоснование концепции фрактальности материалов [1], а также анализ фрактальных свойств исследуемых объектов [2-5], н-р, плёнок металлов, пористых структур полупроводников и диэлектриков, сводились к простому сравнению и установлению присущих им геометрических особенностей и структурных иерархий. Считалось, что твердотельные кристаллические материалы обладают фрактальными свойствами только в том случае, если общие физические закономерности строения внутренней структуры синтезированного макроскопического материала подобны строению внутренней элементарной ячейки кристалла [5].

В последние годы в связи с широким распространением уникальных просвечивающих электронных и зондовых микроскопов атомарного разрешения, а также устройств для высокоскоростного (более 10^3 °С/сек) замораживания тончайших слоев растворов наноразмерных частиц в научных лабораториях вновь возродился интерес к исследованию ранее не изученных физико-химических свойств фуллеренов C_{60}, C_{70} и их производных в различных органических и неорганических растворителях [6-11]. Результаты этих исследований оказались полезными для синтеза более сложных наноразмерных материалов нового поколения с новыми физико-химическими свойствами [12-15].

Фрактальные твердотельные структуры, синтезированные путём самоорганизации наноразмерных частиц (н-р, фуллеренов C_{60} и C_{70}), находящихся в объеме неравновесных растворов, обладают целым рядом необычных физико-химических свойств (наличие самоподобия, структурной иерархии, масштабной

инвариантности, пористости в нанометровом масштабе, фрактальной размерности, и др.), которые не наблюдаются в случае использования равновесных растворов [16-20]. В то же время процессы синтеза наноагрегатов фуллеренов C_{60} и C_{70}, обладающих ярко выраженными фрактальными свойствами, все ещё остаются слабо изученными.

Целью данной работы является установление наиболее общих закономерностей самоорганизации молекул фуллерена C_{60} в бензольном растворе, а также определение конкретных физических механизмов управляемого синтеза фрактальных наноагрегатов $(C_{60})_n$, содержащих *n*-ое количество молекул C_{60}.

II. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИСХОДНЫХ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

В ходе проведения экспериментов для приготовления исходных растворов были использованы фуллерит C_{60} (чистота ≥99.7%, SES Research, США) и бензол марки «особо чистый» от «Sigma Aldrich», США. При приготовлении исследуемых растворов заданных концентраций фуллерена в стеклянную колбу с заранее подготовленной навеской порошка фуллерита C_{60} добавлялся бензол. Далее, смесь бензола и C_{60}, находящаяся в герметично закрытой стеклянной колбе, растворялась путем простого периодического перемешивания обычным лабораторным ротатором марки «Multi RS-60» (BioSan, Латвия) с частотой f = 0.25 Гц в течение трёх суток при комнатной температуре (~25°C). Использование в наших экспериментах именно неравновесных растворов C_{60} в органическом растворителе позволило нам получить ценную информацию о межмолекулярных взаимодействиях «фуллерен-фуллерен» в растворах. При прямом внешнем механическом воздействии на раствор фуллерена в бензоле адгезия поверхности индивидуальной сферической молекулы C_{60} претерпевает значительные изменения и становится «лиофильной». В результате капля использованного органического растворителя (бензола), находящаяся в контакте с лиофильной поверхностью макромолекулы C_{60}, будет обладать склонностью к растеканию и образованию тонкой жидкой плёнки вокруг молекулы C_{60}.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления особенностей поведения молекул фуллерена C_{60}, находящихся в слабополярном растворителе (бензоле), нами были зарегистрированы спектры электронных поглощений молекул C_{60} в диапазоне 300–900 нм при различных исходных концентрациях C_{60} в растворе (рис. 1). Спектры электронного поглощения растворов C_{60}, находящихся в кварцевых кюветах «К-10» шириной 1 см, регистрировались автоматизированным цифровым спектрометром марки ASP-150TF (производитель ООО «Авеста», Россия) со спектральным разрешением $\Delta\lambda$~0.2 нм. Все спектры были получены сразу после приготовления растворов путем вычитания спектров поглощения растворителя (т.е. чистого бензола) из спектров поглощения растворов C_{60}. Видно, что спектры электронных поглощений C_{60}, находящихся в растворителе (бензоле), становятся зависящими от исходных концентраций растворенного вещества. При относительно низких концентрациях C_{60} (≤0.08 г/л) в коротковолновой части спектра поглощения фуллерена наблюдаются три ярко выраженных максимума соответственно на длинах волн $\lambda_1 \approx 330$ нм, $\lambda_2 \approx 350$ нм и $\lambda_3 \approx 407$ нм (см. спектр *1*). Однако с ростом концентрации C_{60} в

растворах (область 0.16–0.64 г/л) амплитуда коротковолнового максимума электронного поглощения на $\lambda_2 \approx 350$ нм медленно растёт и становится сравнимой с амплитудой пика поглощения на $\lambda_1 \approx 330$ нм. Последнее, как будет показано далее, объясняется образованием крупных наноразмерных агрегатов $(C_{60})_n$ в растворах непосредственно в процессе их приготовления.

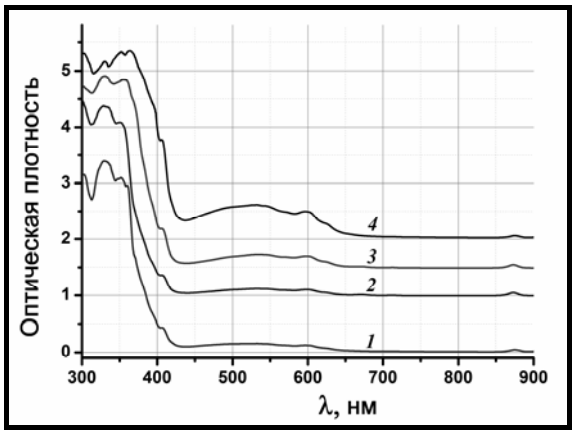


Рис. 1. Спектры электронных поглощений фуллерена C_{60}, растворённого в бензоле при различных исходных концентрациях C_{60}: *1* – 0.08 г/л, *2*– 0.16, *3* – 0.32 и *4* – 0.64 г/л.

Известно, что закон Бугера-Ламберта-Бера

$$\rho_{опт} = \varepsilon C L \qquad (1)$$

идеально выполняется только в случае истинных молекулярных растворов. Здесь $\rho_{опт}$ и ε – оптическая плотность и коэффициент экстинкции [л/моль·см] раствора, C – концентрация фуллерена в растворе [моль/л] и L – толщина исследуемого образца [см]. Для проверки выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера в исследованных растворах C_{60} нами была изучена также зависимость оптической плотности растворов от объемной концентрации фуллерена в бензоле при фиксированной толщине раствора (L=1.0 см) и длине волны $\lambda = 330$ нм (рис. 2).

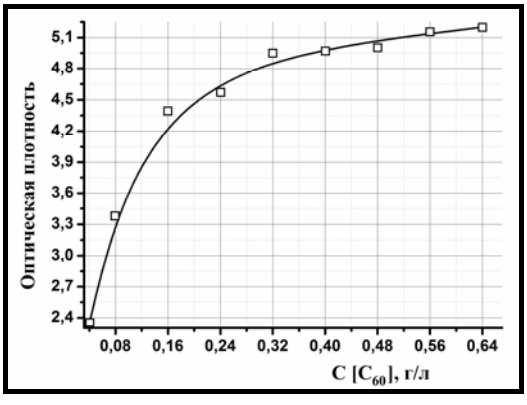


Рис. 2. Зависимость оптической плотности фуллерена C_{60}, растворенного в бензоле, от концентрации C_{60} при фиксированной длине волны λ = 330 нм.

Видно, что зависимость $\rho_{опт}(C)$ раствора C_{60} нелинейна в интервале концентраций фуллерена $C \approx 0.08–0.64$ г/л. По нашему мнению, наблюдаемое отклонение зависимости $\rho_{опт}(C)$ от линейной с ростом концентрации C_{60} обусловлено значительным усилением межмолекулярных взаимодействий «фуллерен-фуллерен» в растворах. Последнее, как будет показано далее, связано с существенным усилением процессов самоагрегации молекул C_{60} в растворах, приводящих в конечном итоге к образованию фрактальных наноагрегатов фуллерена $(C_{60})_n$.

Дополнительная информация о процессах формирования наноагрегатов фуллерена C_{60} в растворе получена на основании данных атомно-силовой микроскопии высокого разрешения. Для изучения особенностей микрорельефа, а также локальных характеристик поверхности синтезированных в растворах наноагрегатов фуллерена C_{60} различных размеров и форм, нами использован атомно-силовой микроскоп (АСМ) марки «Solver Next» (NT-MDT, Зеленоград, Россия) с атомарным разрешением. В экспериментах визуализация поверхностных слоев наноагрегатов $(C_{60})_n$ осуществлялась в полуконтактном режиме АСМ. Установлено, что для синтеза наноагрегатов $(C_{60})_n$, обладающих ярко выраженными фрактальными свойствами, необходимо использовать неравновесные условия приготовления исходных растворов фуллерена. На рис. 3 представлено АСМ-изображение наноагрегатов $(C_{60})_n$, синтезированных в бензольном растворе фуллерена, приготовленном неравновесным способом.

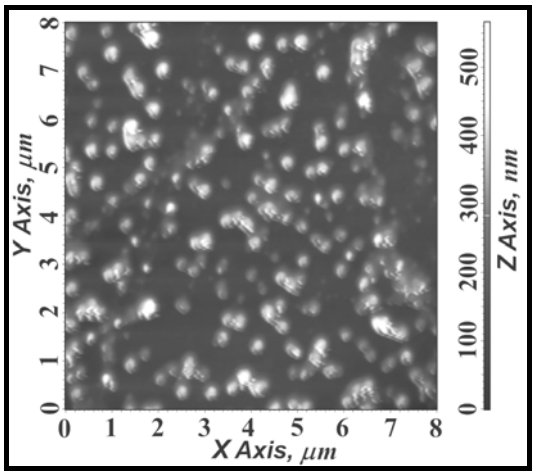


Рис. 3. АСМ-изображение фрактальных наноагрегатов фуллерена $(C_{60})_n$, синтезированных в бензольном растворе C_{60}. Снимок получен после полного теплового испарения органического растворителя (бензола) с поверхности стеклянной подложки при комнатной температуре. Исходная концентрация C_{60} в растворе составляла ~0.48 г/л.

Отметим, что процессы самоорганизации молекул C_{60} в растворах начинаются сразу же после их приготовления, а дальнейший рост размеров синтезируемых наноагрегатов $(C_{60})_n$ в зависимости от исходной концентрации фуллерена может продолжаться от нескольких дней до нескольких месяцев. При этом в растворе C_{60} синтезируются достаточно крупные фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_n$, имеющие квазисферическую форму, с размерами в диаметре от ~50 нм вплоть до ~550 нм. Фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_n$, синтезированные в течение более длительного

промежутка времени, обладают большей устойчивостью к внешним механическим и температурным воздействиям. Точные измерения структурных особенностей крупных фрактальных наноагрегатов $(C_{60})_n$ с помощью АСМ высокого разрешения позволили нам установить, что основными структурообразующими элементами синтезируемых наноагрегатов являются более мелкие «дискретные» агрегаты с размерами в диаметре ~20–30 нм.

В условиях наших экспериментов синтез наноагрегатов $(C_{60})_n$ в растворах обусловлен как обычным хаотическим диффузионным движением молекул C_{60} в растворе, так и дополнительным влиянием на них вращательной диффузии. Рост вращательной диффузии молекул фуллерена C_{60} и их промежуточных агрегатов за счет оказываемых на них внешних механических воздействий приводит к дальнейшему усилению процессов самоорганизации молекул C_{60} и образованию все более и более крупных по размерам наноагрегатов $(C_{60})_n$.

По нашему мнению, в исходном молекулярном растворе C_{60} сначала вокруг одной центральной молекулы фуллерена синтезируется т.н. первичная макромолекулярная структура $(C_{60})_n$, имеющая гексагональную форму и содержащая в своем составе n = 13 молекул фуллерена. Далее, синтезированные аналогичным образом макромолекулы $(C_{60})_{13}$ становятся уже как исходные, и процедура самоорганизации в растворе повторяется многократно. В результате в растворе образуются фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_{169}$, содержащие в трехмерном пространстве до n = 169 молекул C_{60}. При этом после k-той итерации самоорганизации молекул C_{60} в растворе синтезируются крупные фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_n$ квазисферической формы с диаметром $d \approx 3^k d_0$, содержащие в своем составе до $n \approx 13^k$ индивидуальных молекул C_{60}. Здесь d_0 – диаметр индивидуальной молекулы C_{60}, который ~0.714 нм.

Таким образом, общая физическая закономерность зарождения и дальнейшего роста наноагрегатов фуллерена $(C_{60})_n$ в растворе остается неизменной на всех этапах самоорганизации молекул C_{60}. Это обеспечивает предсказуемость как размерных и весовых характеристик, так и структурных свойств синтезируемых в экспериментах наноагрегатов $(C_{60})_n$. При этом такой важнейший параметр как масса синтезированного фрактального наноагрегата $(C_{60})_n$ может быть определена по формуле

$$M = m_0 \left(d / d_0 \right)^D , \qquad (2)$$

где D – фрактальная размерность наноагрегата $(C_{60})_n$, m_0 = 1.2×10^{-18} мг – масса индивидуальной молекулы фуллерена C_{60}.

На рис. 4 представлен АСМ-снимок наноагрегатов $(C_{60})_n$, синтезированных в исходном молекулярном растворе фуллерена C_{60} в бензоле, приготовленном неравновесным способом при комнатной температуре (~25°C). Видно, что синтезируются крупные фрактальные наноагрегаты, геометрические размеры которых изменяются в достаточно широком диапазоне $d \approx$ 300–500 нм. Расчеты, проведенные по формуле $n = 13^{\log_3 (d/d_0)}$, позволили нам установить, что один крупный фрактальный наноагрегат $(C_{60})_n$, имеющий диаметр $d \approx$ 500 нм, может содержать до $n \approx$ 4111863 индивидуальных молекул C_{60}. При этом значение фрактальной размерности наноагрегата $(C_{60})_n$ с диаметром ~500 нм оказалось равным $D \approx 2.32$.

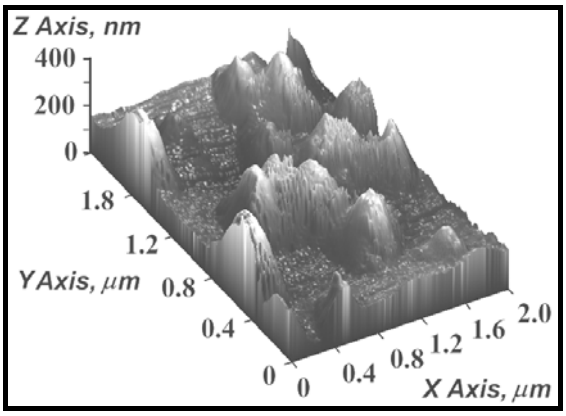


Рис. 4. АСМ-изображение «высокого разрешения» крупных фрактальных наноагрегатов $(C_{60})_n$, синтезированных в бензольном молекулярном растворе фуллерена C_{60}. Снимок получен после полного теплового испарения бензола с поверхности стеклянной подложки АСМ. Исходная концентрация C_{60} в растворе составляла ~0.48 г/л.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом оптической спектроскопии установлено, что как форма, так и особенности спектров электронных поглощений растворов фуллерена C_{60} в чистом однокомпонентном органическом растворителе (бензоле), приготовленном неравновесным способом, определяются только исходной концентрацией растворенного вещества. С ростом концентрации C_{60} в растворе амплитуда максимума электронного поглощения на длине волны $\lambda_2 \approx 350$ нм медленно растёт и становится сравнимой с амплитудой характерного пика поглощения на $\lambda_1 \approx$ 330 нм. Наблюдаемые особенности спектров поглощения растворов объясняются образованием крупных наноразмерных агрегатов $(C_{60})_n$ в растворах непосредственно в процессе их приготовления.

Нарушение линейной зависимости оптической плотности с ростом концентрации C_{60} в растворах, наблюдаемое на рис. 2, вероятнее всего связано с усилением межмолекулярных взаимодействий C_{60}–C_{60} в растворах и образованием наноразмерных агрегатов $(C_{60})_n$.

Методом атомно-силовой микроскопии высокого разрешения впервые показано, что в растворах C_{60}, приготовленных неравновесным способом, преимущественно синтезируются крупные фрактальные наноагрегаты $(C_{60})_n$ квазисферической формы с размерами в диаметре $d \approx 50$–550 нм. При этом расчётное значение фрактальной размерности наноагрегатов $(C_{60})_n$ составляет $D \approx 2.32$.

Полученные экспериментальные результаты могут быть востребованны для широкого круга практических применений фрактальных наноагрегатов фуллерена $(C_{60})_n$ – в нанотехнологиях, современной медицине, и других отраслях науки и техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований РУз (проект № ОТ-Ф2-51 на тему «Фундаментальные основы синтеза новых функциональных наноматериалов для оптоэлектроники и солнечной энергетики на основе фуллеренов и их производных»).

ЛИТЕРАТУРА

1. B.B. Mandelbrot. Fractals: Form, Chance, and Dimension (San-Francisco, Freeman, 1977).
2. Я.Б. Зельдович, УФН **146**, №3, 493 (1985).
3. Г. Висман. Свойства лапласовских фракталов при пробое диэлектриков в двух и трех измерениях (Москва, Мир, 1988).
4. B. Bowman, Phys. Rev. B **40**, 4641 (1989).
5. Б.М. Смирнов. Физика фрактальных кластеров (Москва, Наука, 1991).
6. S. Deguchi, R.G. Alargova, K. Tsujii, Langmuir **17**, №19, 6013 (2001).
7. A.D. Darwish, Ann. Rep. Prog. Chem. A **106**, 356 (2010).
8. A.M. Kokhkharov, S.A. Bakhramov, U.K. Makhmanov, E.A. Zakhidov, Sh.P. Gofurov, International Journal of Nanoscience **12**, No.4, 1350027 (2013).
9. N.O. Mchedlov-Petrossyan, Chem. Rev. **113**, №7, 5149 (2013).
10. S.A. Bakhramov, A.M. Kokhkharov, E.A. Zakhidov, U.K. Makhmanov, S.P. Gofurov, Journal of the Korean Physical Society **64**, №10, 1494 (2014).
11. A. Toerpe, D.J. Belton, Analytical Sciences **31**, №2, 125 (2015).
12. C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger, K. Lips, Phys. Status Solidi **233**, 462 (2002).
13. B.C. Thompson, J. M. J. Fréchet, Chem. Int. Ed. **47**, №1, 58 (2008).
14. S.A. Bakhramov, A.M. Kokhkharov, U.K. Makhmanov, R. Kokhkharov, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering **7993**, 79930B (2011).
15. F. Ferdousi, M. Jamil, H. Liu, S. Kaur, D. Ferrer, L. Colombo, S.K. Banerjee, IEEE Transactions on Nanotechnology **10**, №3, 572 (2011).
16. И.В. Золотухин, Л.И. Янченко, Е.К. Белоногов, Письма в ЖТЭФ **65**, №9, 684 (1998).
17. T. Rudalevige, A.H. Francis, R. Zand, J. Phys. Chem. A **102**, №48, 9797 (1998).
18. U.K. Makhmanov, O.B. Ismailova, A.M. Kokhkharov, E.A. Zakhidov, S.A. Bakhramov, Physics Letters A **380**, №24, 2081 (2016).
19. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, T.V. Tropin, Russian Journal of Physical Chemistry A **84**, №8, 1273 (2010).
20. G. Torok, V.T. Lebedev, L. Cser, Phys. Solid State **44**, 572 (2002).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.105-111

ВЛИЯНИЕ γ-РАДИАЦИИ НА РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ

С.З. Зайнабидинов, А.О. Курбанов

Андижанский государственный университет, Андижан, Узбекистан
(Получена 28.11.2017)

p-Si<B,Ni> намуналарнинг рекомбинациявий хусусиятлари нурланишни ~1×10^8 Р дозасигача, легирланмаган кремний намуналарга нисбатан, нурланишга барқарорлиги аниқланди. Бу ҳолат легирланган кремнийда микробиржинслимаслик даражасини турлича бўлиши билан боғлиқ бўлиши мумкин. Кремнийда никел киришма атомлари концентрациясининг ортиши билан заряд ташувчилар яшаш вақтини радиацияга барқарорлиги яхшиланиб бориши кўрсатилди. Бу никель-кислород туридаги киришмалар жуфтини миқдори ортиб кетиши билан тушинтирилди. Легирланган кремнийда киришма атомлари ва кристал панжарасидаги нуқсонлар орасида бўлиши мумкин бўлган квазикимёвий реакциялар схемаси таклиф этилди. *p*-Si<P,Ni> намуналарда γ-нурланишнинг бошланғич даврида (5×10^8 Р дозагача) фотосезгирлик ортиши, сўнгра нурланишнинг дозаси ортиши билан фотосезгирликнинг камайиши кузатилди. Солиштирма интеграл сезгирликнинг ортиши намунадаги кичик ва катта Омли қаршиликка эга бўлган соҳалар орасидаги тўсиқни ортиши билан, камайиши эса бундай соҳалар орасидаги тўсиқ баландлигини кичрайиши билан тушинтирилди.

Установлено, что до дозы ~1×10^8 Р рекомбинационные свойства в *p*-Si<B,Ni> являются более стабильными, чем в контрольном кремнии, что возможно связано с различной степенью микронеоднородности проводимости в легированном кремнии. Показано, что с ростом концентрации атомов никеля радиационная стабильность τ кремния улучшается. Это объясняется увеличением количества примесных пар типа никель-кислород. Предложена возможная схема квазихимических реакций примесных атомов и дефектов кристаллической решетки в легированном кремнии. Показано, что на начальном этапе γ-облучения (до дозы 5×10^8 Р) в перекомпенсированном *p*-Si<P,Ni> наблюдается увеличение, а в дальнейшем с ростом дозы снижение фоточувствительности. Увеличение удельной интегральной чувствительности связано с возрастанием, а снижение, наоборот, с уменьшением барьера между высокоомными и низкоомными областями, что приводит к увеличению роли рекомбинационных центров.

It was found that recombination properties of the *p*-Si<B,Ni> at the doses up to~1×10^8 R are more stable than in the control silicon. It is possible, this fact is connected with the different degree of the microinhomogeneity of conduction in the doped silicon. It is shown that with increasing concentration of nickel atoms radiation stability τ has improved in the doped silicon. This is due to the increase in the number of impurity pairs such as a nickel-oxygen. A possible scheme of quasi-chemical reactions of impurity atoms and lattice defects in the doped silicon has been presented. It is shown that in the initial phase of γ-radiation (up to 5×10^8 R) in overcompensated *p*-Si<P,Ni> the photosensitivity increases, and with further increase of dose it reduces. Increase of the specific integrated sensitivity is connected with growth of the barrier between the high-resistance and low-resistance areas, and, on the contrary, with reduction of that barrier. As a result, role of recombination centers increases.

Разработка методов повышения радиационной стойкости полупроводниковых материалов и приборов является одной из важных задач радиационной физики. Собственные междоузельные атомы (*I*), вакансии (*V*) и примеси с глубокими

уровнями в кремнии становятся существенными при высоких уровнях легирования кремния или больших дозах облучения и определяют электрофизические, фотоэлектрические и рекомбинационные свойства материала. Известно, что время жизни носителей заряда (τ) наиболее чувствительно к облучению и изменяется даже при столь малых дозах, когда другие электрофизические параметры облучаемого материала практически не меняются. Принято считать, что такого рода изменения происходят из-за образования в процессе облучения рекомбинационных радиационных дефектов [1].

В работе [2] наблюдаемое возрастание и последующий спад τ при наборе дозы (Ф) в *n*-Si объясняется уменьшением числа рекомбинационных центров (РЦ) химической природы (Au, Cu, Ni и др.) за счет перехода их в процессе облучения в межузельное положение, а также увеличением числа радиационно введенных РЦ и обратного растворения электрически активной части примеси в неравновесных вакансиях при больших Ф. Наблюдаемое увеличение τ от 20 до 70 мкс в кристаллах *p*-Si, полученных методом зонной плавки, при изменении Ф в интервале 2×10^{14}–8×10^{15} см$^{-2}$ авторы работы [3] объяснили уменьшением концентрации свободных носителей тока. В образцах *p*-Si, полученных методом Чохральского, восстановления τ не наблюдалось даже после облучения дозами, при которых концентрация носителей заряда снижалась до 10^{11} см$^{-3}$. В [4] показано, что τ уменьшается даже при Ф≈10^{10}–10^{13} см$^{-2}$, когда удельное сопротивление ρ практически не изменяется. Уменьшение τ от 90 до ~20 мкс объясняется непрерывным увеличением концентрации рекомбинационно-активных радиационных дефектов (РД).

В работе [5] исследованы образцы *p*-Si, облученные электронами с энергией 8 МэВ. На основе анализа зависимостей $\tau(T_{отж})$, $\rho(T_{отж})$, $p(T_{отж})$ и $\mu_H(T_{отж})$ высказано предположение, что многокомпонентные комплексы V_3+O или V_2+O_2 не являются рекомбинационными центрами. Глубокие доноры с энергетическими уровнями $\Delta E_i=E_v$+0.40 эВ, комплексы типа V_3+O_3 или V_3+O_2 заметно влияют на величины μ_H и τ.

В то же время влияние атомов никеля на эффективность образования радиационных центров, а также радиационной стабильности параметров кремния, изучено недостаточно, количественная оценка этих процессов могла бы расширить функциональные возможности легированного кремния и приборов на его основе.

В связи с этим нами исследовано влияние атомов никеля на механизмы и возникновение неосновных носителей заряда и радиационную стабильность рекомбинационных и фотоэлектрических свойств кремния *p*-типа в широком интервале температур.

В работе использованы методы измерения удельного сопротивления, коэффициента Холла, τ методом стационарной фотопроводимости. Для изучения влияния γ-радиации на τ в легированных и контрольных образцах в качестве исходного материала использовали кремний *p*-типа, полученный методом Чохральского, с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Плотность дислокаций ~10^4 см$^{-2}$. При исследовании влияния γ-радиации на фоточувствительность компенсированного кремния в качестве исходного материала использовали кремний *n*-типа с исходным удельным сопротивлением 3000 Ом·см. При введении никеля произошла конверсия типа проводимости кремния из *n*- в *p*-тип. Легирование кремния никелем проводили в интервале температур 1075–1285°C в

течение 5 часов с последующим охлаждением со скоростью ~40 град/мин (I тип) и со скоростью ~250 град/мин (II тип). Паралельно исследованы образцы *p*-Si<B>, проходившие аналогичную термообработку, но без примеси никеля (контрольный кремний). Радиационную обработку кремниевых образцов проводили облучением γ-лучами с интенсивностью 200 $Р \cdot с^{-1}$ в интервале 10^7–10^9 Р. При облучении температура не превышала ~50°С.

На рис. 1 приведена зависимость времени жизни носителей заряда от дозы γ-облучения в образцах *p*-Si<Ni>. Как видно из рисунка, относительное снижение времени жизни носителей заряда (τ/τ_0) в кремнии, легированном никелем, медленнее, чем в контрольном кремнии, и заметно отличается в быстро охлажденных образцах от медленно охлажденных.

Затем мы определяли коэффициент радиационного изменения (K_τ) времени жизни носителей заряда в легированном и контрольном кремнии (рис. 2). В эксперименте величина K_τ определяется наклоном участков дозовых зависимостей.

На начальном этапе облучения (до дозы 4×10^{17} $см^{-2}$) изменение времени жизни носителей заряда в легированном и контрольном кремнии удовлетворительно описывается следующим выражением (рис. 2):

$$1/\tau = 1/\tau_0 + K_\tau \Phi, \qquad (1)$$

где τ_0, τ – времена жизни носителей заряда соответственно до и после облучения, Ф – флюенс γ-радиации, K_τ – коэффициент радиационного изменения времени жизни носителей заряда, значения которого приведены в таблице.

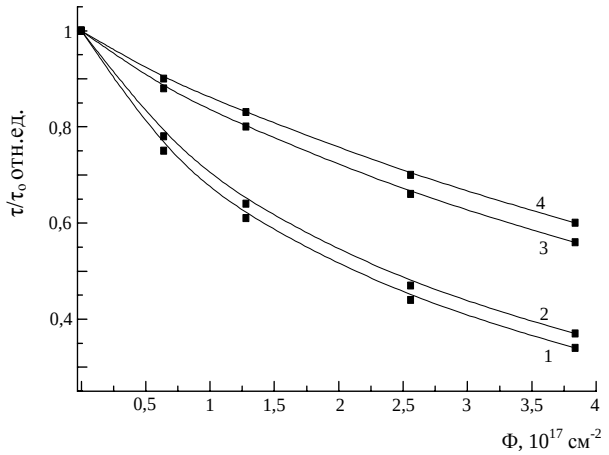


Рис. 1. Зависимость τ/τ_0 от дозы γ-облучения в *p*-Si<B> (*1*, *2*) и *p*-Si<B,Ni> (*3*, *4*) в быстро (*2*, *4*) и медленно (*1*, *3*) охлажденных образцах, $T_{диф}$= 1275°С.

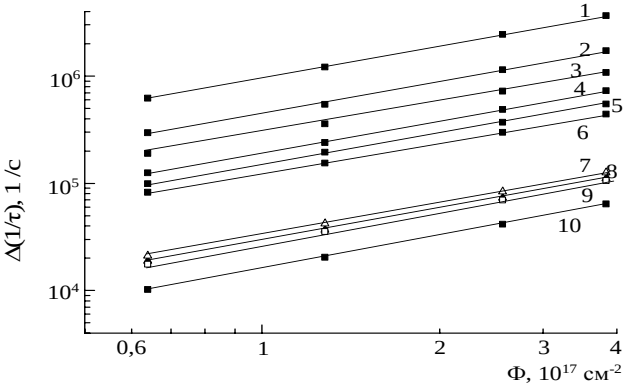


Рис. 2. Зависимость величины Δ(1/τ) в *p*-Si<B> (*1*, *2*) и *p*-Si<B,Ni> (*3*–*8*), а также в *p*-Si<P,Ni> (*9*, *10*) в быстро (*2*, *4*, *6*, *8*, *10*) и медленно (*1*, *3*, *5*, *7*, *9*) охлажденных образцах от дозы γ-облучения при различных температурах диффузии: 1075°С (*1*, *2*, *3*, *4*); 1175°С (*5*, *6*); 1275°С (*7*, *8*); 1285°С (*9*, *10*).

Таблица. Параметры легированного и контрольного кремния *p*-типа до и после γ-облучения.

Тип образцов	ρ, Ом·см	$T_{диф}$,°С	Скорость охлаждения, град/мин	N_{Ni}, см$^{-3}$		τ_0, с	K_τ, см^2/с
				$N_{общ.}$	$N_{акт.}$		
p-Si<B>	10.2		250 (II тип)			6×10^{-7}	4.5×10^{-12}
p-Si<B>	10		40 (I тип)			4.8×10^{-7}	9.5×10^{-12}
p-Si<Ni>	9.7	1075	250 (II тип)	3×10^{17}	1×10^{13}	1.2×10^{-6}	1.4×10^{-12}
p-Si<Ni>	9.6		40 (I тип)		$\le10^{12}$	1×10^{-6}	2.8×10^{-12}
p-Si<B>	12		250 (II тип)			8.4×10^{-7}	3.9×10^{-12}
p-Si<B>	10		40 (I тип)			4.8×10^{-7}	9.1×10^{-12}
p-Si<Ni>	9.1	1175	250 (II тип)	7×10^{17}	4×10^{13}	1.7×10^{-6}	1.2×10^{-12}
p-Si<Ni>	8		40 (I тип)		$\le10^{12}$	1.05×10^{-6}	1.9×10^{-12}
p-Si<B>	10.7		250 (II тип)			1.6×10^{-6}	3.1×10^{-12}
p-Si<B>	11		40 (I тип)			9.7×10^{-7}	4.5×10^{-12}
p-Si<Ni>	9.8	1275	250 (II тип)	1×10^{18}	7×10^{13}	6.9×10^{-6}	2.9×10^{-13}
p-Si<Ni>	9.6		40 (I тип)		$\le10^{12}$	5.8×10^{-6}	3.3×10^{-13}
p-Si<P,Ni>	67		250 (II тип)		4×10^{14}	1.8×10^{-5}	1.5×10^{-13}
p-Si<P,Ni>	35	1285	40 (I тип)	1.4×10^{18}	6×10^{14}	7×10^{-6}	2.7×10^{-13}

Как видно из таблицы, во-первых, с ростом концентрации никеля в легированном кремнии K_τ снижается; во-вторых, значение K_τ в легированном кремнии меньше, чем в контрольном кремнии. Суть этих явлений, на наш взгляд, заключается в следующем. На основе анализа результатов работ [1, 6-11] схему квазихимических реакций, протекающих под действием термического и радиационного воздействия в легированном кремнии, можно представить в виде (рис. 3):

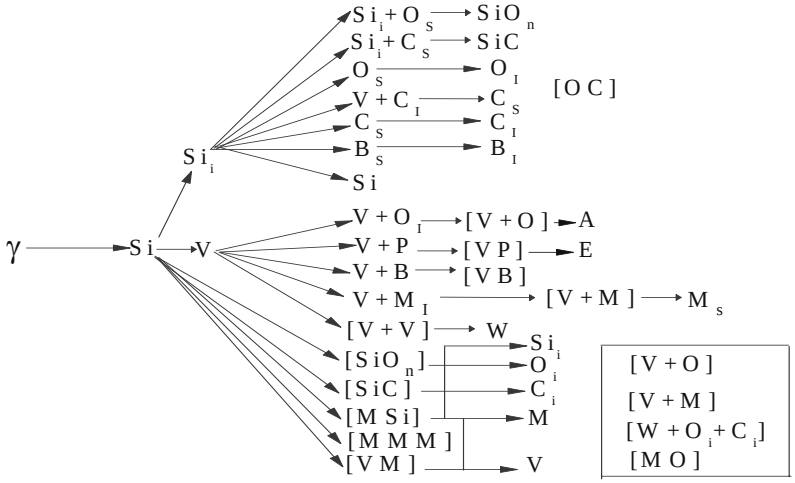


Рис. 3. Квазихимические реакции дефектообразования в легированном Si: X_s, X_i – примесные атомы в узле и междоузлии; MMM – кластеры; Si_i – атомы кремния в междоузлии; W – дивакансия; MSi, SiC – силициды; M – примесь, создающая глубокие энергетические уровни; [W+O+C] – *K*-центры.

Как показывают квазихимические реакции, в легированном и контрольном кремнии после воздействия проникающей радиации концентрация примесных [VM] и радиационных (типа *A* [VO] и *K* [WOC])-центров, а также соединений типа [MO] растет в результате радиационного распада кластеров [MMM], силицидов [IM] и соединений типа SiO_n, возникших в процессе высокотемпературной обработки. Это приводит к повышению степени микронеоднородности по проводимости в легированных образцах (рис. 4) по сравнению с контрольными, поэтому в легированных образцах значения K_τ меньше, чем в контрольных.

В состав термодефектов входит от двух до четырех атомов кислорода. Взаимодействие этих дефектов с вакансиями увеличивает концентрацию *A*-центров при облучении. Это можно описать следующей схемой реакций [12]:

$$\begin{aligned} &SiO_4 + V \rightarrow SiO_3 + A\text{-центр}, \\ &SiO_3 + V \rightarrow SiO_2 + A\text{-центр}, \\ &SiO_2 + V \rightarrow X\text{-центр}. \end{aligned} \qquad (2)$$

В процессе облучения дефекты в легированном кремнии (кластеры, силициды) переходят к более равномерному распределению, чему способствуют как радиационно-стимулированная диффузия примесей, так и образование большого количества вакансий и междоузельных атомов. В результате увеличивается вероятность образования примесных пар типа NiO_3, NiO_4 (рис. 3). Во-первых, эти электрически неактивные дефекты в свою очередь уменьшают концентрацию кислорода, в результате снижается эффективность образования *A*- и *K*-центров в легированном кремнии, по сравнению с контрольным. Во-вторых, с ростом концентрации атомов никеля исходная микронеоднородность по проводимости кремния повышается. В результате этих двух факторов значение K_τ эффективно снижается в легированном никелем кремнии по сравнению с контрольным. При облучении γ-радиацией увеличивается микронеоднородность по проводимости (рис. 4) и концентрация рекомбинационных центров.

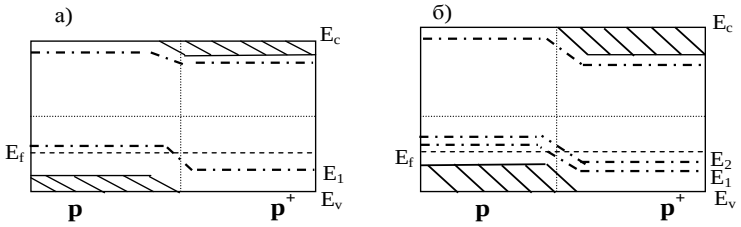


Рис. 4. Модели неоднородной p^+-*p*-структуры, образовавшейся в кремнии после легирования примесями с глубокими уровнями: *а*) до облучения, *б*) после облучения.

В общем случае время жизни носителей заряда ограничивается двумя каналами рекомбинации [13]: обычным через рекомбинационный центр (в данном случае это радиационные центры) и "барьерным" с вероятностью соответственно $1/\tau_\gamma^{ро}$ и $1/\tau_b$; поэтому $1/\tau_{рц} = \alpha\Phi$ [14], т.е. пропорциональна дозе облучения (Ф). Но влияния рекомбинационных центров с ростом Ф не наблюдается до тех пор, пока не установится равенство $1/\tau_{рц}=1/\tau_b$ [13],

Далее нами определен коэффициент радиационного изменения удельной интегральной токовой фоточувствительности изготовленных структур на основе легированного и контрольного кремния. Фотоэлектрические свойства образцов

контролировали путем измерения удельной интегральной токовой фоточувствительности изготовленных структур, которую вычисляли по формуле [15]

$$K = I_{\Phi} / ESV\,, \qquad (3)$$

где $I_{\Phi}=(I_{св}–I_m)$ – фототок и I_m – темновой ток, (А); E – освещенность (200 люкс), S – эффективная площадь, см^2; V – напряжение, приложенное к образцу, (В).

На рис. 5 приведены кривые относительного изменения удельной интегральной фоточувствительности исследованных структур.

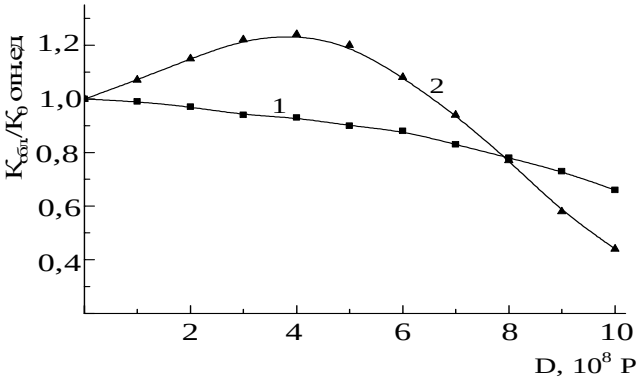


Рис. 5. Зависимость относительного изменения удельной интегральной фоточувствительности исследованных p^+-p-структур от дозы γ-облучения: *1 – p*-Si<B>; *2 – p*-Si<P,Ni>.

При этом абсолютное значение K_0 для *p*-Si<P,Ni> равно ~0.7 А/лм·В. Как видно из рисунка, до определенной дозы облучения K растет, а в дальнейшем, наоборот, уменьшается. Увеличение K объясняется следующим образом. При диффузии никеля в кремний одновременно вводятся рекомбинационные центры. С ростом концентрации атомов никеля исходная микронеоднородность по проводимости кремния повышается (рис. 4). γ-облучение увеличивает концентрацию рекомбинационных центров и повышает микронеоднородность по проводимости кремния. На начальном этапе облучения, когда уровень Ферми незначительно меняется в низкоомных областях, барьер между высокоомными и низкоомными областями влияет на рекомбинационные свойства материала. С дальнейшим ростом дозы облучения, когда уровень Ферми в низкоомных областях изменяется, т.е. барьерная рекомбинация уменьшается, основную роль играют рекомбинационные центры. При $1/\tau_b = 1/\tau_{рек}$, τ_p в *p*-Si<P,Ni> стабилизируется в определенном интервале дозы облучения.

Известно, что с ростом степени компенсации в легированном материале растет флуктуационный барьер из-за неравномерной компенсации проводимости по объему образца. Неравномерное распределение атомов примесей дополнительно усиливает разброс концентрации носителей заряда. Это, в конечном итоге, приводит к гофрированности границ зоны проводимости и валентной зоны. Дальше основную роль играет барьер (Δ) между *p*- и p^+-областями (рис. 4). В этой области фоточувствительность образцов кремния, легированных никелем, возрастает по сравнению с контрольным кремнием (рис. 5). В дальнейшем, с ростом времени облучения в образцах *p*-Si<P,Ni>, на наш взгляд, во-первых, благодаря большому коэффициенту диффузии и растворимости Ni, увеличивается концентрация

электрически активных центров примесей в легированном кремнии, во-вторых, в результате возрастания концентрации РД с ростом дозы облучения низкоомная область становится высокоомной, т.е. барьер между высокоомными и низкоомными областями понижается и роль рекомбинационных центров увеличивается. В результате фоточувствительность образцов снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.И. Болтакс, М.К. Бахадырханов, С.М. Городецкий, Г.С. Куликов. Компенсированный кремний (Ленинград, Наука, 1972).
2. В.В. Болотов, В.А. Коротченко, А.П. Мамонтов и др., ФТП **14**, 2257 (1980).
3. В.С. Гарнык, З.В. Башелейшвили, ФТП **24**, 1485 (1990).
4. G. Tsintsadze, Z. Bashaleishvili, T. Pagava et al., Bull. Georgian Acad. Sci. **162**, (1) (2000).
5. Т.А. Пагава, ФТП **38**, 665 (2004).
6. О.В. Феклисова, Д. Янг, Е.Б. Якимов, ФТП **47**, 195 (2013).
7. М. Каримов, А.О. Курбанов, С. Зайнабидинов, А.К. Караходжаев, Известия вузов. Физика **2**, 57 (2006).
8. Ш. Махкамов, М. Каримов, А.О. Курбанов и др., Известия вузов. Физика **12**, 80 (2005).
9. А.С. Лошаченко, О.Ф. Вывенко, Е.И. Шек, Н.А. Соболев, ФТП **47**, 251 (2013).
10. А.А. Лебедев, В.В. Козловский, ФТП **48**, 1329 (2014).
11. Л.Ф. Макаренко, Ф.П. Коршунов, С.Б. Ластовский, Л.И. Мурин, М. Молл, И. Пинтилие, ФТП **48**, 1492 (2014).
12. В.И. Панов, Л.С. Смирнов, Е.Г. Тишковский, ФТП **9**, 1580 (1975).
13. М. Каримов, А.К. Караходжаев, Известия вузов. Физика **7**, 3 (2000).
14. В.В. Болотов, А.В. Васильев, А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Н.Б. Придачин, Л.С. Смирнов, В.Ф. Стась. Вопросы радиационной технологии полупроводников (Новосибирск, Наука, 1980).
15. А.Н. Марченко. Управляемые полупроводниковые резисторы (Москва, Энергия, 1978).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.112-120

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2,6-ДИМЕТИЛПИРИДИНА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

К.Б. Эгамбердиев, С.З. Мирзаев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули, 33, Ташкент, Узбекистан, kegamberdiev@yandex.ru

(Получена 21.06.2017)

Ушбу ишда ишқор галогенлар қўшилган, критик концентрацияга эга бўлган сувли 2,6-диметилпиридин аралашмасининг диффузия коэффициенти ва ультратовуш ютилиш коэффициенти ўлчанган. Корреляция узунлигининг ва флуктуация релаксация тезлигининг критик даражалари аниқланиб, ажралиш критик нуқтаси яқинида учинчи компонентнинг хосса параметрларига сезиларли таъсири кўрсатилган.

Коэффициенты диффузии и поглощения ультразвука критического состава водных растворов 2,6-диметилпиридина с критической концентрацией были измерены без и с добавлением солей. Определены критический показатель длины корреляции флуктуации и скорость релаксации флуктуации, показано существенное влияние третьего компонента на поведение параметров вблизи критической точки расслаивания.

The diffusion coefficient and ultrasonic attenuation of 2,6-dimethylpyridine-water mixtures of critical composition have been measured without and with alkali halides added. The critical exponent of the fluctuation correlation length and the critical exponent of the relaxation rate of the fluctuations have been evaluated to show noticeable influences from the third components.

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание в исследованиях свойств жидкостей было уделено критическим явлениям. Это обусловлено тем, что вблизи критической точки расслаивания бинарных жидкостей локальные флуктуации концентрации вызывают аномалии в термодинамических и транспортных параметрах. На основе концепции универсальности скейлинга (масштабирования) и перенормировки [1] были предложены теоретические модели критической динамики [2, 3], в частности, для описания поведения жидкости в области критической точки подходит модель динамического скейлинга [4, 5] и связанных мод [6, 7]. Современные модели включают функцию кроссовера, представляющую переход от универсального изинговского поведения (асимптотически близкого к критической точке) к неуниверсальному поведению среднего поля вдали от критической области.

Эффект кроссовера может отражать элементарные химические реакции, такие как структурная изомеризация молекул, димеризация и образование мицелл. Теоретические модели позволяют утверждать, что химические реакции между двумя компонентами бинарных жидкостей замедляются при приближении к критической точке [8, 9], но при этом рассматривается только система мономер-димер. Как было показано в [10], спектры ультразвукового поглощения критическим составом изомасляной кислоты и воды показывают существенные

эффекты замедления вблизи критической температуры не только в равновесии мономера с линейным димером карбоновой кислоты, но также и в системе линейный димер-циклический димер, причем последний по существу является мономолекулярным. Поэтому в настоящее время не существует единого взгляда на взаимосвязь между критическими флуктуациями концентрации и стехиометрически определенными элементарными реакциями.

В работе [11] было показано, что при проведении ультразвукового спектроскопического исследования критической системы 2,6-диметилпиридин-вода (2,6-ДМП-H_2O) наблюдалась более низкая критическая точка расслаивания при T_c = 306.83 К с критической массовой долей 2,6-ДМП Y_c = 0.2913 [12]. Кроме того, поскольку 2,6-ДМП является слабым основанием, протолиз может иметь место в водных растворах, и по аналогии с упаковкой стопки (стекинг) циклических пуриновых оснований может быть предложено образование агрегатов 2,6-ДМП. Изучение диэлектрической и ультразвуковой релаксации, а также деполяризованное рэлеевское рассеяние и ЯМР-исследования подтвердили идею агрегатов 2,6-ДМП, включая воду [13-15]. Следовательно, ультразвуковые спектры смесей 2,6-ДМП-H_2O, кроме вкладов от флуктуаций концентрации, должны обладать богатым спектром, обусловленным элементарными химическими равновесиями. Другим преимуществом системы 2,6-ДМП-H_2O для исследования является наличие данных по теплоемкости, сдвиговой вязкости и динамическому рассеянию света [12], которые значительно облегчают оценку флуктуационного вклада в спектрах ультразвукового поглощения. В этой работе коэффициент поглощения ультразвука в широком частотном диапазоне и коэффициенты диффузии критического состава водных растворов 2,6-ДМП с критической концентрацией были измерены без и с добавлением галогенидов щелочных металлов. Данные были проанализированы с точки зрения поведения степенного закона.

II. МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТ

Коэффициенты диффузии D смесей критического состава были определены с помощью метода динамического рассеяния света – фотонной корреляционной спектроскопии [16]. Сущность метода состоит в том, что свет, рассеянный исследуемым участком образца, направляется на фотокатод квадратичного по полю фотоприемника. На катоде возникают биения между различными частотными компонентами спектра падающего света. При этом освещенность фотокатода и, следовательно, фототок оказываются промодулированы по амплитуде частотами биений (от нуля до ширины спектра рассеяния). Образцы освещали удвоенной частотой Nd YAG лазера (λ_0 = 532 нм, Coherent, SantaClara, CA, США; λ_0 – длина волны в вакууме). Часть рассеянного света при угле $\pi/2$ была зарегистрирована с помощью ФЭУ (Hamamatsu R647P, Хамамацу, Япония) и проанализирована в реальном времени платой цифровой корреляции (ALV-5000/E, Langen, Германия). Плата была способна обеспечить нормированную интенсивность фотонов для автокорреляционной функции $S(q_r, t)$ в течение периода от 2×10^{-7} до 3.4×10^{3} с [17, 18]. Здесь

$$q_r = \frac{4\pi n}{\lambda_0}\sin\left(\Theta/2\right) \qquad (1)$$

абсолютное значение волнового вектора при выбранном угле рассеяния $\Theta=\Theta_r=\pi/2$. В ур-ии (1) параметр n является оптическим показателем преломления, который измерен с помощью рефрактометра (Zeiss, Obercochem, Германия).

Коэффициенты диффузии

$$D(T)=\left[q_r^2\tau_c(q_r,T)\right]^{-1} \tag{2}$$

были получены из времен корреляции τ_c функции автокорреляции фотона $g^{(1)}$ рассеянного света. Самобиение частот рассеянного света связано с нормированной автокорреляционной функцией $g^{(2)}(\tau_c)$ интенсивности в соответствии с соотношением

$$\left|g^{(1)}(\tau_c)\right|^2=g^{(2)}(\tau_c)-1. \tag{3}$$

Рэлеевское рассеяние света в жидкостях дает форму лоренциана, показывающую экспоненциальное затухание функции корреляции времени в соответствующей частотной области

$$S(q_r,t)\left(g^{(2)}(\tau_c)-1\right)=\exp\left[-t/\tau_c(q_r,T)\right]. \tag{4}$$

Уравнение (4) представляет собой мономодальную, строго экспоненциально спадающую корреляционную функцию. Отклонения от строго экспоненциального поведения преимущественно наблюдались вдали и в области, близкой к критической температуре T_c. Коэффициенты диффузии, таким образом, рассчитывались из основных времён затухания τ_c функции распределения.

В экспериментах по квазиупругому рассеянию света ячейка с исследуемым образцом была снабжена оболочкой для циркуляции термостатирующей жидкости. Спектрометр был установлен на закрепленном вибрационно-демпфированном оптическом столе. Ячейка с исследуемым образцом помещена в дополнительную термостатирующую систему, где циркулировала жидкость с постоянной температурой, что обеспечивало высокую стабильность температуры во время измерений. Колебания и градиенты температуры внутри ячейки были меньше, чем 0.01 К. С помощью термометра Pt-100, расположенного в измеряемой ячейке, T измерена с точностью 0.01 К. Небольшие изменения в температуре и разброс времен корреляции τ_c привели к экспериментальной погрешности $\Delta D/D\leq 5\%$ в измерениях коэффициента взаимной диффузии.

III. КОЭФФИЦИЕНТ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ

Коэффициенты диффузии D для смесей критического состава приведены в зависимости от приведенной температуры ε на рис. 1. Значения D рассчитаны в соответствии с формулой (2) из времени корреляции τ_c, как следует из экспериментов по квазиупругому рассеянию света. На рис. 1 в двойном логарифмическом представлении каждая серия данных отображает линейную часть, отражающую поведение степенного закона, и она показывает изгиб при приближении к критической температуре, т.е. когда ε стремится к 0. Значения D смеси 2,6-ДМП+H_2O без соли также отклоняются при $\varepsilon>0.03$. Было зафиксировано заметное отклонение данных параметров при более высоком содержании соли [19].

Пренебрегая корректировкой кроссовера при $\varepsilon>10^{-3}$, линейная часть соотношения $\log(D)$ в зависимости от $\log(\varepsilon)$ может быть представлена выражением для критического вклада [20, 21]:

$$D_c = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s \xi} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_b Q_0^{Z_\eta} \xi_0^{1+Z_\eta} \varepsilon^{-\nu(1+Z_\eta)}} = D_0^{\nu^*} \tag{5}$$

к коэффициенту диффузии. В этом уравнении k_B – постоянная Больцмана, ν^* – критический показатель, η_s – общая вязкость, η_b – фоновая вязкость вдали от критической точки.

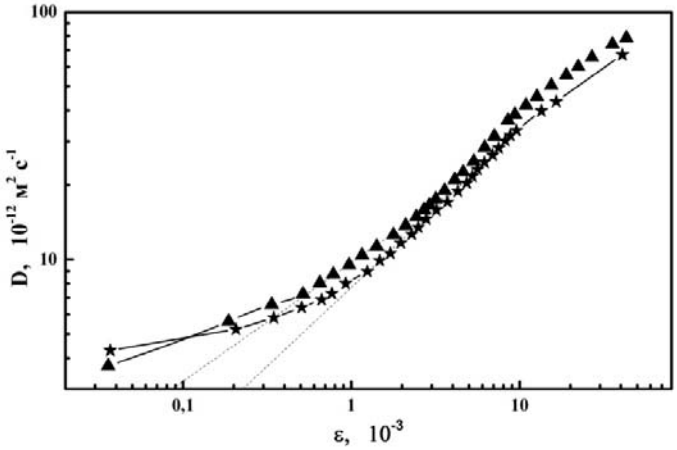


Рис. 1. График в двойном логарифмическом масштабе коэффициента взаимной диффузии D (ур-ие 5) в зависимости от приведенной температуры ε для двух смесей 2,6-ДМП+H_2O критического состава с 1% (вес/вес) добавленной соли: KBr (▲), NaBr (★). Пунктирные линии обозначают продолжение линейных частей на графиках.

Часто подобная зависимость D_c от T, а также температурная зависимость в фоновой вязкости не рассматриваются, так как интерес представляет только небольшой диапазон температур вблизи T_c, где доминирует поведение степенного закона. В этом случае

$$\nu^* = \left(1 + Z_\eta\right)\nu \tag{6}$$

принимается как сочетание универсального показателя Z_η сдвиговой вязкости и критического показателя ν длины корреляции флуктуации. Значения ν^*, полученные из данных коэффициента диффузии, приведены в табл. 1.

Общие характеристики зависимостей коэффициента диффузии при приведённой температуре напоминают теоретическую масштабную функцию [22]

$$D = D_c \left[R_D K(q\xi) \left\{ 1 + \frac{q\xi}{4} \right\}^{Z_\eta} + \left\{ \frac{3\pi}{8} \frac{\eta_s}{\eta_b} \right\} \left\{ 1 + (q\xi)^2 \right\} / (q_c \xi) \right], \tag{7}$$

которая включает в себя эффекты кроссовера. В уравнении (7) D_c является выражением Кавасаки-Феррелл для коэффициента диффузии (ур-ние 5), R_D = 1.05 [23, 24]) – отношение универсальных амплитуд, $K(q\xi)$ – функция Кавасаки [25], ξ – длина корреляции флуктуации, $q=q_r$ – волновое число (ур-ние 1) и q_c – критическое волновое число как в уравнении (1). Несмотря на общее согласие экспериментальных данных для D с формой теоретического отношения, мы предполагаем, что их изгиб при приближении к $T_c(\varepsilon\to 0)$, также как в случае сдвиговой вязкости, отражает некритические процессы.

Таблица 1. Показатели оптического преломления n, критические показатели y_η и ν^* (ур-ие 5) для 2,6-ДМП+H_2O+соль смеси критического состава.

Соль	$Y_{соль}$	n	y_η ±0.006	ν*±0.03
-	0	1.407	0.044	0.66
NaF	0.005	1,393	0.039	0.57
NaCl	0.003	1.391 [3]	0.045	0.60
NaCl	0.004	1.387	0.044	0.58
NaCl	0.005	1.381 [32]	0.042	0.53
NaBr	0.005	1.419	0.049	0.53
NaBr	0.01	1.389	0.053	0.52
NaBr [19]	0.015	1.404	0.035	0.49
NaBr [19]	0.03	1.409	0.029	0.48
NaI	0.005	1.390	0.052	0.60
NaI	0.01	1.389	0.059	0.58
LiBr	0.01	1.388	0.043	0.58
NaBr	0.01	1.389	0.053	0.52
KBr	0.01	1.389	0.044	0.61

Для подтверждения этого спектры избыточного поглощения ультразвука

$$(\alpha\lambda)_{изб}(f) = \alpha\lambda - Bf \qquad (8)$$

системы 2,6-ДМП+H_2O представлены на рис. 2. В ур-нии (8) α является коэффици-

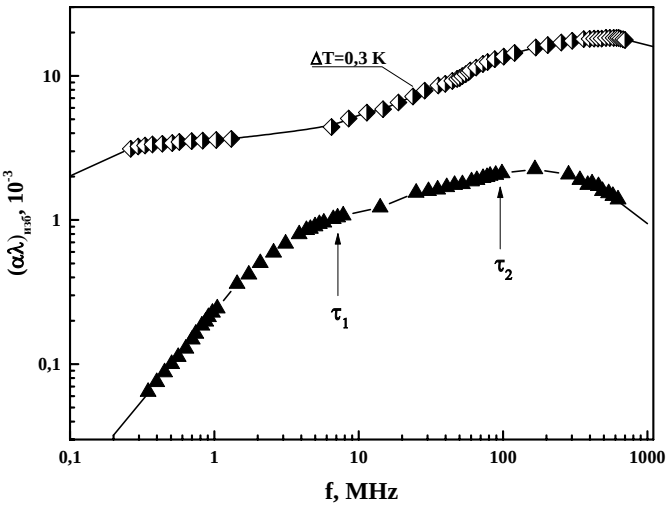


Рис. 2. Спектры избыточного поглощения ультразвука для смеси критического состава 2,6-диметилпиридин-вода (открытые символы) при $\Delta T=T_c-T$=0.3 K (◆) [28]. Также показаны спектры избыточного поглощения для 2,6-ДМП+H_2O в смесях некритического состава $Y_{2,6\text{-ДМП}}$=0.148 (▲) при 25°C [11]. Стрелками показаны времена релаксации.

ентом поглощения ультразвука, λ – длина волны звука в жидкости, коэффициент B – асимптотический член высокой частоты, который здесь не представляет интереса и вычтен из поглощения на единицу длины волны. Спектр для смеси критического состава диметилпиридин-вода при температуре, близкой к T_c (ΔT =0.3 K) показывает значительный вклад критической флуктуации в широком диапазоне

частот (рис. 2). На значительном расстоянии от T_c в результате уменьшения влияния эффекта от критических флуктуаций [19, 26, 27] существенно уменьшается поглощение при низких частотах (f < 5 МГц). Однако на высоких частотах (f > 5 МГц) значения $\alpha\lambda$ мало меняются, что указывает на заметный вклад некритических релаксационных процессов в этом частотном диапазоне. Соответственно, избыточное поглощение присутствует также в высокочастотной части спектра для смеси некритического состава (▲, рис. 2; $Y_{2,6\text{-ДМП}}=0.148\approx 0.5Y_{c;2,6\text{-ДМП}}$). Этот спектр может быть проанализирован с точки зрения спектральных функций типа двух кривых дебаевской релаксации с временами релаксации, обозначенными стрелками на рис. 2. Вариацией pH некритического состава четко показано, что высокочастотный дебаевский вклад отражает реакцию протолиза. Некритический вклад при более низких частотах с частотой релаксации около 10 МГц в спектре рис. 2 соответствует равновесию мезоскопических агрегатов 2,6-диметилпиридина, вероятно, по схеме реакции

$$(2,6\text{-ДМП})_n+2,6\text{-ДМП}\leftrightarrow(2,6\text{-ДМП})_{n+1}, \qquad n = 1, 2, 3,...$$

Агрегация диметилпиридина может привести к уменьшению гидрофобного взаимодействия с водой. Возможно, она также сопровождается связыванием двух молекул диметилпиридина с помощью молекулы воды через водородные связи между неподеленной парой электронов диметилпиридина, азота и положительно заряженного участка водорода воды.

Отметим, что агрегация молекул также играет существенную роль в критических составах 3-метилпиридина (таких как 3-МП+H_2O+NaBr [29, 30] и 3-МП+D_2O+$NaBPh_4$) [31]. В этих смесях были зарегистрированы стабильные мезоскопические капли размером порядка 0.1 мкм [23]. Таким образом, образование агрегатов способствует предотвращению дальнейшего роста локальных флуктуаций концентрации при приближении к критической температуре и тем самым задержке увеличения вязкости, а также уменьшению коэффициента диффузии.

Несмотря на наши ожидания изингоподобного критического поведения в расслаивании для смесей, в данном исследовании только система 2,6-ДМП+H_2O без добавления соли (табл. 1) показывает критическое показатели близкие к $\nu^* = (1+Z_\eta)\nu=0.673$ и $y_\eta=\nu Z_\eta=0.0435$, совпадающие с общепринятыми теоретическими значениями для ν и Z_η. Значение ν^* для смесей с добавлением соли меньше, чем $\nu^*(Y_{\text{соль}}=0)=0.66$ (табл. 2). Значения y_η смесей с добавлением NaCl, NaBr, NaI, увеличиваются с концентрацией соли, но, как правило, уменьшается y_η ($Y_{\text{соль}}=0$), равное 0.044 при более высоких $Y_{\text{соль}}$. С примесью фторида натрия $y_\eta(Y_{\text{NaF}}=0.005) < 0.044$, а в системах, содержащих LiBr и KBr, значение $y_\eta\approx0.044$ ($Y_{\text{соль}}=0.01$).

Критический показатель длины корреляции и показатель сдвиговой вязкости выражается как:

$$\nu = \nu^* - y_\eta \,, \tag{9}$$

а также

$$Z_\eta = y_\eta / \nu \,, \tag{10}$$

соответственно, что представлено в табл. 2. Для всех галогенидов щелочных металлов наблюдалось сначала уменьшение значений ν с $Y_{\text{соль}}$. Начальные наклоны практически идентичны с растворами, содержащими NaCl и NaBr. Они меньше для растворов, содержащих NaF и NaI. По мере увеличения содержания NaBr, ν падает

до значения 0.45, которое является наименьшим для критических составов в данном исследовании. В смеси 2,6-диметилпиридин-вода, содержащей ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата (M=419.36 г/моль) в качестве добавки, было отмечено падение критического показателя длины корреляции до ν= 0.39 при массовой доле ионной жидкости $Y_{ижс}$=0.015, но с дальнейшим ростом до значений: ν=0.59 при $Y_{ижс}$=0.03 и ν=0.69 при $Y_{ижс}$=0.06 [19]. Это различное поведение может быть связано со значительным размером органических ионов, которые влияют на критические флуктуации из-за их большого объема.

Таблица 2. Критический показатель ν (в уравнении 9), флуктуации длины корреляции и показатель вязкости Z_η (в уравнении 10), $\tilde{\nu}$ – показатель скорости релаксации флуктуаций (в уравнении 11) для 2,6-ДМП+H_2O+смеси солей критических составов.

Соль	$Y_{соль}$	ν±0.04	Z_η±0.015	$\tilde{\nu}$ ± 0.15
-	0	0.62	0.071	1.90
NaF	0.005	0.53	0.074	1.73
NaCl	0.003	0.55	0.082	1,92
NaCl	0.004	0.54	0.081	1,71
NaCl	0.005	0.49	0.086	1,76
NaBr	0.005	0.48	0.102	1.74
NaBr	0.01	0.47	0.113	1.79
NaBr [19]	0.015	0.45	0.078	1.77
NaBr [19]	0.03	0.45	0.064	1.74
NaI	0.005	0.55	0.095	1.85
NaI	0.01	0.52	0.113	1.62
LiBr	0.01	0.54	0.080	2.07
NaBr	0.01	0.47	0.117	1.79
KBr	0.01	0.57	0.078	1.82

Во всех щелочно-галоидных смесях критический показатель вязкости возрастает с увеличением содержания соли до Z_η=0.115±0.015 при Y_{NaBr} и Y_{NaI}=0.01. Сначала их показатель для вязкости аналогичным образом увеличивается до Z_η=0.090 при $Y_{иж}$=0.015, а затем, при более высоком содержании соли, он показывает почти постоянное значение (Z_η=0.088 при $Y_{ижс}$=0.06 [19]), что еще раз доказывает существование определенной роли объема ионов в дополнение к напряженности электрического поля, что необходимо учитывать в их взаимовлиянии с критической динамикой.

Критические показатели ν и Z_η можно рассматривать комбинированными в зависимости:

$$\Gamma = \Gamma_0 \varepsilon^{\tilde{\nu}}, \tag{11}$$

где скорость релаксации флуктуаций параметра порядка

$$\Gamma = 2D\xi^{-2} \tag{12}$$

при приведённой температуре. Сосредоточивая внимание на температурном диапазоне, в котором эффекты кроссовера незначительны, можно D заменить на D_c, и таким образом в формуле (5) исключить длину корреляции флуктуаций

$$\Gamma = 72\pi^2 \eta_b^2 D_0^3 \left(Q_0 \xi_0\right)^{2Z_\eta} \varepsilon^{\nu\left(3+Z_\eta\right)} / \left(k_B T\right)^2 = \Gamma_0 \varepsilon^{\tilde{\nu}} \tag{13}$$

с $\tilde{\nu} = \nu(3+Z_\eta)$. Это соотношение с амплитудой Γ_0 не зависит от температуры и соблюдается лишь в небольшом диапазоне температур вблизи T_c. Для измерений в более широком температурном диапазоне существенна явная зависимость скорости релаксации от ε (рис. 3), а также значительная температурная зависимость фоновой вязкости (рис. 3, вставка). Таким образом, на рис. 3 приведены экспериментальные данные для Γ в зависимости от состава смеси, и мы определяем из экспериментальных данных η_s и D значения расчетных критических показателей Γ различных составов.

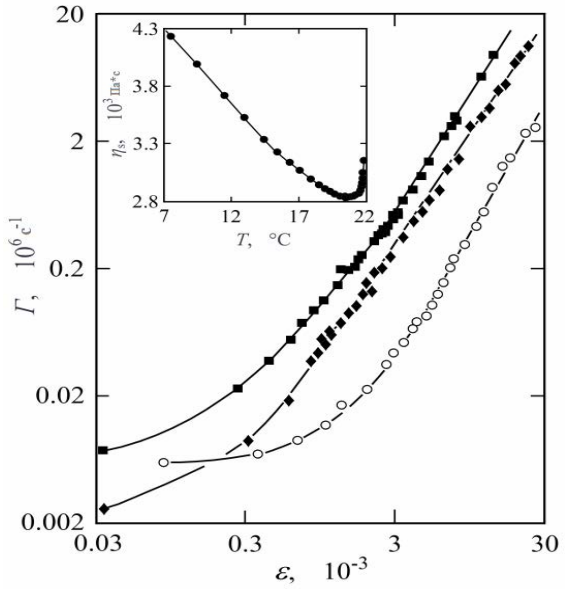


Рис. 3. Скорость релаксации Γ флуктуаций концентрации в зависимости от приведённой температуры ε для 2,6-ДМП+H_2O смесей критического состава, содержащих некоторые ионные добавки: NaBr (■), $Y_{соль}$ = 0.1; NaF (◆), $Y_{соль}$= 0.005; ионная жидкость 1-бутил-3-метилимидазоли бис (трифторметил-сульфонил) имид (○) [19]. На вставке показана сдвиговая вязкость η_s для одной из смесей, Y_{NaF} = 0.005 (●), как функция температуры T.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критический показатель длины корреляции флуктуации ν и критический показатель скорости релаксации флуктуаций $\tilde{\nu}$ для смесей критического состава 2,6-диметилпиридин-вода хорошо согласуются с их теоретическими предсказаниями значений 0.63, 0.069 и 1.3 соответственно. Однако добавление щелочных галогенидов изменяет значения критических показателей, то есть при добавлении солей критический показатель длины корреляции флуктуации уменьшается до 25%, а критический показатель скорости релаксации флуктуаций уменьшается до 10%. Изменения критических показателей особенно сильны при малых массовых долях $Y_{соль}$ соли. При $Y_{соль}$ > 0.005 критический показатель стремится к постоянному значению. Такое поведение соответствует изменению критических показателей системы 2,6-ДМП+H_2O, когда добавляется более 1.5 массовой доли ионной жидкости [19].

Исследования динамического рассеяния света были проведены в физическом факультете Гёттингенского университета (Германия), и авторы выражают благодарность У. Каатце за участие в обсуждении результатов, а также международным фондам ДААД (Бонн, Германия) и Александра фон Гумбольдта за поддержку.

Работа выполнялась в рамках гранта № МУ-Ф3-2017101937 программы фундаментальных исследований Академии наук Узбекистана.

ЛИТЕРАТУРА

1. H.E. Stanley, Rev. Mod. Phys. **71**, 5358(1999).
2. M.A. Anisimov, Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals, Gordon and Breach, London (1991).
3. A. Onuki, Phase Transition Dynamics, Cambridge University Press, Cambridge (2002).
4. R.A. Ferrell, J.K. Bhattacharjee, Phys. Rev. A **31**, 788 (1985).
5. J.K. Bhattacharjee, R.A. Ferrell, Phys. Rev. A **250**, 83 (1998).
6. R. Folk, G. Moser, Phys. Rev. E **57**, 705 (1998).
7. R. Folk, G. Moser, Phys. Rev. E **58**, 6246 (1998).
8. I. Procaccia, M. Gittermann, Phys. Rev. Lett. **46**, 1163 (1981).
9. H.G.E. Hentschel, I. Procaccia, J. Chem. Phys. **76**, 666 (1982).
10. U. Kaatze, S.Z. Mirzaev, J. Phys. Chem. A **104**, 5430 (2000).
11. S.Z. Mirzaev, I. Iwanowski, M. Zaitdinov, U. Kaatze, Chem. Phys. Lett. **431**, 308 (2006).
12. S.Z. Mirzaev, R. Behrends, T. Heimburg, J. Haller, U. Kaatze, J. Chem. Phys. **124**, 144517 (2006).
13. U. Kaatze, D. Woermann, J. Phys. Chem. **88**, 284 (1984).
14. N. Ito, T. Kato, J. Phys. Chem. **88**, 801 (1984).
15. U. Kaatze, U. Schreiber, Chem. Phys. Lett. **148**, 241 (1988).
16. C. Trachimow, L. De Maeyer, U. Kaatze, J. Phys. Chem. B **2**, 4483 (1998).
17. K. Schätzel, Appl. Phys. B **42**, 193 (1987).
18. K. Schätzel, M. Drewel, S. Stimac, J. Mod. Opt. **35**, 711 (1988).
19. D. Truszkowska, M. Dzida, U. Kaatze, Chem. Phys. Lett. **604**, 53 (2014).
20. K. Kawasaki, Ann. Phys. (N.Y.) **61**, 1 (1970).
21. R.A. Ferrell, Phys. Rev. Lett. **24**, 1169 (1970).
22. H.C. Burstyn, J.V. Sengers, J.K. Bhattacharjee, R.A. Ferrell, Phys. Rev. A **28**, 1567 (1983).
23. J. Leys, D. Subramanian, E. Rodezno, B. Hammouda, M.A. Anisimov, Soft Matter **9**, 9326 (2013).
24. S. Das, J.V.M.E. Sengers, J. Chem. Phys. **127**, 144506 (2007).
25. C. Domb; M.S. Green. Phase Transitions and Critical Phenomena (Academic Press, New York, **6**, 1976).
26. M.A. Anisimov. Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals (Gordon and Breach, London, 1991).
27. J.K. Bhattacharjee, U. Kaatze, S.Z. Mirzaev, Rep. Prog. Phys. **73**, 066601 (2010).
28. U. Kaatze, U. Schreiber, Chem. Phys. Lett. **148**, 241 (1988).
29. A.F. Kostko, M.A. Anisimov, J.V. Sengers, Phys. Rev. E **70**, 026118 (2004).
30. M.-P. Hernández, F. Monroy, F. Ortega, R.G. Rubio. J. Chem. Phys. **122**, 104501 (2005).
31. J. Leys, D. Subramanian, E. Rodezno, B. Hammouda, M.A. Anisimov, Soft Matter **9**, 9326 (2013).
32. K.G. Wilson, Rev. Mod. Phys. **55**, 583 (1983).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.121-125

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ИЗОБУТАНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

С.З. Мирзаев, Ф.Р. Ахмеджанов, В.Н. Авдиевич, О.З. Султанов, С.К.Теляев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистон
akhmedzhanov.f@gmail.com
(Получена 19.01.2018)

Изобутанол ва циклогексаноллarда 293–363 K диапазонида иссиқлик ўтказувчанлик коэффициентининг температуравий боғлиқлиги тадқиқ қилинган. Иссиқлик ўтказувчанликнинг температурага чизиқли боғланиши кўрсатилди ва температуравий коэффициенти 1.83×10^{-3} град$^{-1}$ га тенг бўлганлиги аниқланди. Иссиқлик ўтказувчанлиги, товуш тезлиги ва солиштирма иссиқлик сиғими бир бирига боғлиқлигини характероловчи ўзаро муносабат катталиги ҳисобланди.

Исследована температурная зависимость коэффициента теплопроводности циклогексанола и изобутилового спирта в диапазоне 293–363 K. Показано, что наблюдается линейная зависимость теплопроводности от температуры с отрицательным температурным коэффициентом, равным 1.83×10^{-3} град$^{-1}$. Рассчитано соотношение между теплопроводностью и скоростью звука и удельной теплоемкостью, которое характеризует взаимосвязь тепловых и упругих свойств жидкостей.

The temperature dependence of the coefficient of thermal conductivity of cyclohexanol and isobutyl alcohol in the range 293–363 K was studied. It is shown that a linear dependence of the thermal conductivity on temperature with a negative temperature coefficient equal to 1.83×10^{-3} deg^{-1} is observed. The dependence between the thermal conductivity and the speed of sound and the specific heat which characterizes the relationship between the thermal and elastic properties of liquids has been calculated.

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучению теплового движения молекул жидкости и их взаимосвязи посвящены активно развивающиеся в последнее время экспериментальные исследования различными методами, такими как релеевское рассеяние света, рассеяние медленных нейтронов и другими. Необходимым элементом этих исследований является выявление основных закономерностей поведения теплопроводности жидкостей и сопоставление с выводами теоретических работ на основе определенных концепций и моделей. Такой подход позволяет получить информацию о природе теплового движения и о характере процессов переноса тепла в жидкостях.

Помимо чисто научного интереса, исследования теплопроводности жидкостей существенным образом стимулируются интенсивным развитием таких областей техники, как ракетная техника, современная химия, металлургия, атомная энергетика. Использование жидкостей в качестве горючего, окислителей, смазочных масел, хладоагентов и теплоносителей требует знания их основных свойств, к числу которых принадлежит и теплопроводность. Так, в связи с использованием жидких металлов в качестве высокотемпературных теплоносителей в атомной энергетике, экспериментальное изучение тепловых

свойств жидких металлов стало одной из актуальных задач теплофизики высоких температур [1-3]. Также большое внимание уделяется изучению теплопроводности широкого круга неметаллических жидкостей, включая органические жидкости разной природы [4]. Несмотря на ряд работ в этом направлении, выявление основных закономерностей, относящихся к температурной зависимости теплопроводности и связи теплопроводности с другими физико-химическими характеристиками вещества, остается одной из востребованных задач теплофизики.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Известно, что определение теплопроводности материалов является одним из наиболее сложных экспериментов. Обусловлено это трудностью создания условий совершенной теплоизоляции, необходимой, чтобы направить тепловой поток только сквозь исследуемый образец и предотвратить утечку тепла по другим направлениям. При исследовании жидкости к этой основной трудности добавляются такие, как конвективное перемешивание и перенос тепла излучением.

Применительно к неметаллическим жидкостям широкое распространение получили относительные методы измерения [1, 5]. Использование относительных методов определения теплопроводности позволяет существенно упростить измерительную схему и конструкцию рабочей части установки, сделать процесс измерения доступным и для условий лабораторий промышленных предприятий. В то же время можно добиться достаточно хорошей точности результатов, поскольку имеются достоверные экспериментальные значения теплопроводности ряда жидкостей, которые могут быть использованы в качестве эталонных.

Для определения коэффициента теплопроводности органических жидкостей нами использован метод коаксиальных цилиндров, который детально описан в работах [1, 6]. Конструкция измерительной ячейки, изготовленной нами из стекла, показана на рис. 1. Исследуемая жидкость заполняет зазор (1) между тонкостенными внутренней (2) и наружной (3) трубками. Толщина зазора равна 0.7±0.2 мм, внутренний диаметр трубки составляет 4.5 мм. Внутренняя трубка (сердечник) наполняется ртутью, в которую погружен нагревательный элемент (4) и один спай дифференциальной термопары (5). Изолированный конец термопары (медь-константан) находится на 30 мм выше дна трубки. Второй спай термопары располагается внутри термостатирующей жидкости, циркулирующей в теплоизоляционной рубашке (6).

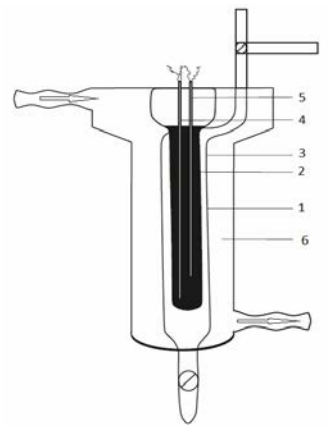


Рис. 1. Устройство измерительной ячейки для определения теплопроводности жидкостей методом коаксиальных цилиндров.

Термостат, подключенный к измерительной ячейке, позволяет устанавливать необходимую температуру наружной трубки. В результате величина разности температур ΔT в двух выбранных точках этой системы, одна из которых находится на наружной трубке, другая в сердечнике, зависит при прочих равных условиях только от теплопроводности вещества, заполняющего слой.

Величину термоЭДС, возникающей на дифференциальной термопаре, и падение напряжения постоянного тока на нагревательном элементе ячейки определяли с помощью раздельных высокоточных цифровых вольтметров. Величина тока через нагреватель ограничивалась с помощью реостата, включенного последовательно с источником постоянного тока. Схема позволяла проводить измерения при различных постоянных напряжениях на нагревателе (в диапазоне от 4 до 8 В). В качестве термостатирующей жидкости использовали дистиллированную воду. Измерения проводили в диапазоне температур 293–363 К.

Результатами измерений являются две величины: e – термоЭДС термопары и U – напряжение на нагревателе. При этом рассчитываемая величина $\kappa = e/U^2$ не должна зависеть от напряжения на нагревателе [1]. Постоянство величины κ может рассматриваться как критерий отсутствия конвекции и, следовательно, независимости коэффициента теплопроводности λ от ΔT. Строго говоря, на величину κ оказывает влияние зависимость сопротивления нагревателя и величины de/dT от температуры. Однако соответствующими поправками для малых ΔT можно пренебречь [5].

Соотношение между получаемой из измерений величиной κ и теплопроводностью среды записывается в виде [1]

$$(\kappa - \beta)\lambda = C. \qquad (1)$$

Формула (1) содержит коэффициенты β и C, которые определяются при помощи двух эталонных веществ с известной теплопроводностью и уравнений (1) для каждого из этих веществ. В общем случае величины этих коэффициентов могут зависеть от температуры. Поэтому проведены калибровочные измерения во всем диапазоне исследуемых температур. В качестве эталонных жидкостей использованы бидистиллированная вода и толуол, для которых значения коэффициента теплопроводности получены из [4]. Бидистиллированную воду получали на перегонном устройстве, изготовленном из специального стекла “Rathoterm”. Циклогексанол (99.8%) и изобутиловый спирт (99%) были использованы без дополнительной очистки. Температура плавления циклогексанола составляла 23°C.

На рис. 2 представлен градуировочный график зависимости значений β и C от температуры, построенный по результатам калибровочных измерений.

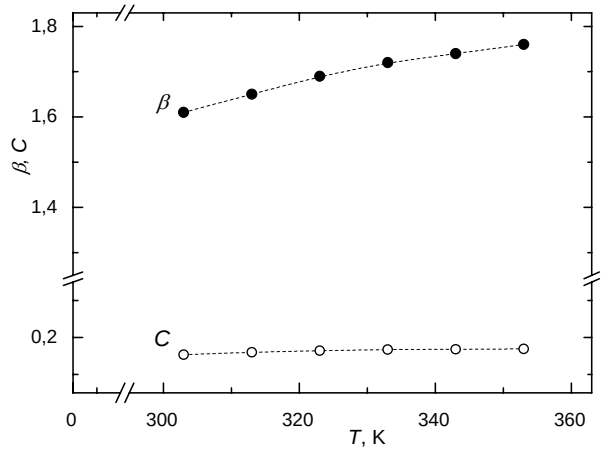


Рис. 2. Градуировочный график зависимости коэффициентов β и C от температуры.

Отметим, что высокая чувствительность установки обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов измерений и достаточно высокую точность определения коэффициента теплопроводности жидких сред. Знание конкретных значений коэффициентов β и *C* при температурах, на которых производятся измерения теплопроводности, позволяет существенно повысить точность ее определения. Случайная ошибка измерений составляет обычно доли процента. Систематическая погрешность, связанная с погрешностью значений коэффициента теплопроводности жидкостей, используемых в качестве эталона, составляет ~3% [3, 4].

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные значения β и *C* были использованы для определения температурной зависимости коэффициента теплопроводности циклогексанола и изобутилового спирта, литературные данные для которых сильно различаются. Следует отметить, что вопрос о зависимости теплопроводности от температуры интересен и с точки зрения механизмов взаимосвязи теплопроводности с другими физическими и физико-химическими характеристиками жидкостей [1, 7]. Результаты измерений и расчета приведены на рис. 3. Прямая линия проведена в предположении линейной зависимости с отрицательным температурным коэффициентом теплопроводности, определяемым соотношением:

$$\lambda = \lambda_0(1-\alpha\Delta T), \qquad (2)$$

где λ_0 – значение теплопроводности при более низкой (например, комнатной) температуре, α – температурный коэффициент теплопроводности жидкости. Расчеты показали, что этот коэффициент практически одинаков для исследованных жидкостей и равен по абсолютной величине 1.83×10^{-3} град$^{-1}$.

Таким образом, полученные нами результаты подтверждают вывод экспериментальных и теоретических работ о линейном характере убывания теплопроводности с температурой, за исключением лишь многоосновных спиртов, таких как глицерин и этиленгликоль [1-4].

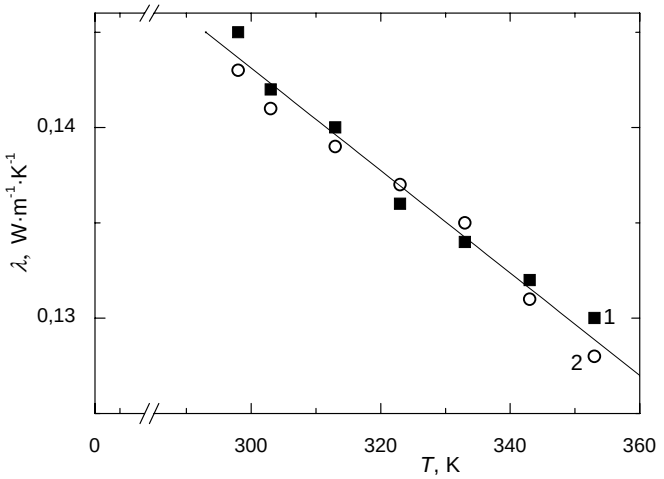


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности циклогексанола (*1*) и изобутилового спирта (*2*). Прямая линия проведена в предположении линейной зависимости.

Интерес представляет проверка взаимозависимости величин теплопроводности, скорости звука и удельной теплоемкости в исследованных нами жидкостях. Согласно работам [1-3], можно говорить не просто о зависимости теплопроводности жидкости от скорости звука и теплоемкости, а о прямой пропорциональности этих величин. Существование закономерности такого рода может быть полезной для предсказания значений теплопроводности жидкостей, для которых нет таких экспериментальных данных. Кроме того, корреляция теплопроводности со скоростью звука может являться аргументом в пользу представления о дебаевском механизме переноса тепла в жидкостях. В таблице представлены соответствующие рассчитанные соотношения между величинами при температуре 293 K. Значения скорости звука и удельной объемной теплоемкости исследованных жидкостей, необходимые для расчетов, брались из работ [8-10].

Таблица. Связь теплопроводности изобутанола и циклогексанола со скоростью звука и удельной теплоемкостью при T=293 K

Жидкость	λ, Вт м$^{-1}$K^{-1}	u, 10^3 м/с	C_V, 10^6 Дж/м^{3}K	λ/u, 10^{-4}	$(\lambda/u)/C_V$, 10^{-10}
Изобутанол	0.140	1.24	1.92	1.14	0.594
Циклогексанол	0.145	1.45	2.01	1.01	0.502

Видно, что прослеживается определенная пропорциональность между коэффициентом теплопроводности и скоростью звука. Соотношение $(\lambda/u)/C_V$ может быть использовано в качестве параметра, характеризующего взаимосвязь тепловых и упругих свойств жидкостей. Для более полного вывода необходимо проведение дополнительных исследований на более сложных жидкостях с различными связями и структурами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.П. Филиппов. Исследование теплопроводности жидкостей (Москва, МГУ, 1970).
2. А. Миснар. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций (Москва, Мир, 1968).
3. А.Г. Коротких. Теплопроводность материалов: учебное пособие (Томск, ТПУ, 2011).
4. Н.Б. Варгафтик, Л.П. Филиппов, А.А. Тарзиманов, Е.Е. Тоцкий. Теплопроводность жидкостей и газов. Справочные данные (Москва, Изд. стандартов, 1978).
5. О.А. Сергеев. Метрологические основы теплофизических измерений (Москва, Изд. стандартов, 1972).
6. M.M. Bashirov, Ya.M. Naziev, High Temperature **41**, № 4, 459 (2003).
7. А.Б. Мазо. Основы теории и методы расчета теплопередачи (Казань, КазГУ, 2013).
8. Handbook of Chemistry and Physics. Editor in Chief Haynes. 93rd Edition (CRC Press, 2012-2013).
9. S.Z. Mirzaev, P.K. Khabibullaev, A.A. Saidov, V.S. Kononenko, J. Acoust. Soc. Am. **107**, 585 (1998).
10. В.Ф. Ноздрев, Акустический журнал **1**, вып. 3, 234 (1955).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.126-130

ПРИРОДА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОМ 1,4-БУТАНДИОЛЕ И ЕГО РАСТВОРАХ С ПОЗИЦИЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Т. Жумаев, С. Умарова

Каршинский государственный университет, Карши, Узбекистан
(Получена 23.12.2016)

Мақолада биринчи бўлиб 1,4-бутандиол ва унинг сувдаги ҳамда Н-бутанолдаги аралашмалари учун олинган акустик спектрлар 293°К дан 333°К температура интервалида, 1 МГц дан 7.16 ГГц частота оралиғидаги эксприментал натижалар анализ қилинган. Акустик спектроскопия методи ёрдамида олинган эксприментал натижаларга асосланиб, икки атомли диолларнинг молекуляр механизми ўрганилган.

Впервые изучены акустические спектры 1,4-бутандиола и его растворов в воде и Н-бутаноле в диапазоне частот от 1 МГц до 7.16 ГГц и интервале температур от 283 К до 333 К. Найдены термодинамические параметры сверхбыстрых процессов, активных в акустических спектрах. Рассмотрены вероятные молекулярные механизмы акустической релаксации в двухатомных спиртах.

Experimental results of acoustic spectra of 1,4-butandiol and its mixtures in water and in H-butanes are presented in temperature from 293°K to 333°K and frequencies from 1 MHz to 7.16 GHz. Possible molecular mechanisms of acoustic relaxation in two atomic diols are considered.

Актуальность проблемы вызвана необходимостью получения информации о молекулярных механизмах быстрых и сверхбыстрых процессов, протекающих при тепловом движении молекул сильновязких жидкостей. Объект исследования – 1,4-бутандиол, имеющий две гидроксильные группы, способные образовывать как внутримолекулярные, так и межмолекулярные связи О-Н…О. Кинетика реакций образования и разрывы внутри межмолекулярных Н-связей в этих жидкостях изучены недостаточно. Для исследования неравновесных процессов нами использованы методы акустической спектроскопии.

Цель работы – экспериментальное исследование акустических спектров 1,4-бутандиола и его растворов в воде и Н-бутаноле; определение релаксационных характеристик наблюдаемых областей акустической релаксации в этих жидкостях; анализ возможного молекулярного механизма быстрых и сверхбыстрых процессов, протекающих в ходе теплового движения молекул исследуемых жидкостей, с использованием термодинамики неравновесных процессов.

Экспериментальные данные об акустических свойствах двухатомных спиртов и их растворов могут быть использованы при подборе насадок в смазочные масла и при составлении мицелярных растворов для повышения нефтеотдачи пластов с помощью поверхностно-активных веществ

Акустические спектры 1,4-бутандиола в воде и Н-бутаноле изучены впервые. Акустические эксперименты проводили в диапазоне частот от 1 МГц до 7.16 ГГц в интервале температур 283–333 К. Определены релаксационные параметры, проанализированы природа и молекулярные механизмы акустической релаксации в

жидких бутандиолах и их растворах с позиций неравновесной термодинамики. Найдены кинетические и термодинамические характеристики реакций образования и распада меж- и внутримолекулярных водородных связей O-H…O [1]. Найденные релаксационные параметры исследуемых объектов приведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1. Релаксационные параметры 1,4-бутандиола.

Параметры	Температура, К		
	293	313	333
$A\times10^{15}$, $м^{-1}с^2$	790	360	145
ε_{PS}	0.3	0.2	0.1
$\tau_{PS}\times10^{10}$, с	2.5	2.0	1.5
$B\times10^{15}$, $м^{-1}/с^2$	40	40	55
V_0, м/с	1625	1556	1505
V_Γ, м/с	1814	1673	1566
η_v/η_s	0.71	0.81	0.6

Таблица 2. Релаксационные параметры водных растворов 1,4-бутандиола.

Параметры	Температура, К (с=0.8 м.д. 1,4-бутандиола)			Температура, К (с=0.475 м.д. 1,4-бутандиола)		
	293	313	333	293	313	333
$A\times10^{15}$, $м^{-1}с^2$	630	260	110	270	115	-
ε_{PS}	0.25	0.17	0.08	0.2	0.1	-
$\tau_{PS}\times10^{10}$, с	1.8	1.2	0.8	1.2	0.9	-
$B\times10^{15}$, $м^{-1}/с^2$	25	55	50	40	40	-
V_0, м/с	1637	1557	1520	1690	1636	1598
V_r, м/с	1941	1668	1574	1898	1687	1625
η_v/η_s	0.7	0.7	0.9	1.0	1.4	1.4

Таблица 3. Релаксационные параметры спиртовых растворов 1,4-бутандиола (c=0.8 м.д. 1,4-бутандиола).

Параметры	Температура, К		
	283	293	313
$A\times10^{15}$, $м^{-1}с^2$	840	520	245
ε_{PS}	0.15	0.10	0.85
$\tau_{PS}\times10^{10}$, с	5.3	4.1	3.7
$B\times10^{15}$, $м^{-1}/с^2$	40	55	55
V_0, м/с	1557	1523	1489
V_r, м/с	1887	1775	1588

Как следует из табл. 1-3, релаксационный параметр A и релаксационная сила ε_{PS} в этих жидкостях с ростом температуры уменьшаются. Величины $\eta_v/\eta_s \approx 1$ слабо зависят от температуры. Время релаксации τ_{PS} с ростом температуры уменьшается. Релаксационные величины τ_{PS} и ε_{PS} для растворов 1,4-бутандиола зависят от концентрации. Согласно исследованиям, выполненным Шахпароновым [1], уменьшение ε_{PS} с ростом температуры жидкого спирта характерно для процессов, сопровождающихся изменением числа межмолекулярных водородных связей

O-H…O Это может иметь место и в диолах. С ростом температуры число реакций разрыва межмолекулярных водородных связей O-H…O уменьшается и, следовательно, снижается релаксационная сила процесса. Поэтому можно полагать, что акустическая релаксация в 1,4-бутандиоле и его растворах обусловлена реакциями разрыва межмолекулярных водородных связей O-H…O Эти реакции могут сопровождаться процессами изменения конформации диола [1].

Рассмотрим молекулярные механизмы этих реакций. Молекулы диолов содержат две группы O-H. Каждая группа может образовать две межмолекулярные связи O-H…O Мономерные звенья молекул [$CH_2(OH)CH_2CH_2CH_2(OH)$, $CH_2(OH)CH_2CH_2(OH)CH_2$], как правило, имеют до четырех межмолекулярных водородных связей O-H…O с соседними молекулами. Также молекулы диолов образуют межмолекулярные связи C-H…C, C-H…O. В ходе теплового движения молекул происходит образование, разрыв, перенос указанных H-связей. Структура в целом сложна и полное описание механизма ее вариации с помощью представлений об ассоциатах вряд ли возможно. Как показывают результаты многочисленных исследований механизма теплового движения молекул таких жидкостей, как алифатические [2, 3] и ароматические спирты, для описания акустических, диэлектрических, релеевских свойств достаточно ограничиться учетом межмолекулярных связи O-H…O Такой способ возможен по той причине, что межмолекулярные связи O-H…O значительно прочнее, чем связи C-H…C, C-H…O. Уменьшение энтальпии системы ($\Delta H_{\text{МВС}}$) в результате реакций образования межмолекулярных связей O-H…O порядка 20 кДж/моль, а ($\Delta H_{\text{ВВС}}$) внутримолекулярных связей O-H…O составляет 6–10 кДж/моль, межмолекулярных связей C-H…C, C-H…O – около 2–6 кДж/моль. Поэтому рассматривая МВС O-H…O относительно независимой, можно описать молекулярный механизм акустической релаксации в рамках представления об ассоциатах.

Чистые жидкие бутандиолы можно рассматривать как макромолекулы, у которых мономеры $C_4H_8(OH)$ соединены друг с другом связями O-H…O, образуя неупорядоченную трехмерную сетку. При тепловом движении возникают флуктуации энергии молекулярных колебаний, достаточные для того, чтобы разрушить одну или даже две связи O-H…O. Процессы образования и разрыва межмолекулярных водородных связей O-H…O можно рассматривать как мономолекулярные реакции вида [3]

$$M_{m-1} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} M_m, \tag{1}$$

где M_m – макромолекулярный образец диола до разрыва одной связи O-H…O, M_{m-1} – тот же образец диола после разрыва одной межмолекулярной связи O-H…O, k_1 и k_{-1} – константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно. Элементарные события реакции протекают следующим образом. В каждой макромолекуле, строение которой в данном случае уточнять нет необходимости, происходит разрыв одной межмолекулярной связи O-H…O В результате разрыва одной связи O-H…O макромолекула M_m изменяет свою структуру, превращаясь в макромолекулу M_{m-1}. В макромолекуле может происходить разрыв двух и более межмолекулярных связей O-H…O В этом случае распад каждой связи O-H…O в отдельности описывается реакцией (1), поскольку эти реакции кинетически и термодинамически неразличимы.

Согласно теории релаксационных процессов [1], связь времени релаксации τ и константы скорости реакции в этом случае дается соотношением:

$$\tau_{PT}^{-1} = k_1 + k_{-1} = k_{-1}(1+K)\,, \tag{3}$$

$$\tau_{PT} = \tau_{PS}(1+\varepsilon_{PS})\,, \tag{4}$$

где константа равновесия процесса (1)

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{МВС}} - T\Delta S_{\text{МВС}}}{RT}\right), \tag{5}$$

$\Delta H_{\text{МВС}}$ и $\Delta S_{\text{МВС}}$ – энтальпия и энтропия реакции образования одной межмолекулярной связи О-Н…О Для вычисления k_1 и k_{-1} необходимо знать величины K или $\Delta H_{\text{МВС}}$,. Согласно [2], в чистых бутандиолах $\Delta H_{\text{МВС}}$= –22 кДЖ/моль и $\Delta S_{\text{МВС}}$= –28 кДЖ/моль. Эти величины определены по результатам ИК спектроскопического исследования чистых бутандиолов в интервале температур от 293 до 573 К.

Из (3), (4) и (5) следует, что константы скоростей прямой и обратной реакции (2) в жидком бутандиоле равны

$$k_1 = \tau_{PT}^{-1}\frac{\exp\left[\left(-\Delta H_{\text{МВС}} - T\Delta S_{\text{МВС}}\right)\right]}{1+\exp\left[\left(-\Delta H_{\text{МВС}} - T\Delta S_{\text{МВС}}\right)/RT\right]}, \tag{6}$$

$$k_{-1} = \tau_{PT}^{-1}\left\{1+\exp\left[\left(-\Delta H_{\text{МВС}} - T\Delta S_{\text{МВС}}\right)/RT\right]\right\}^{-1}. \tag{7}$$

Результаты расчетов k_1 и k_{-1} приведены в табл. 4 и-5.

Таблица 4. Константы скоростей образования ($k_1\times10^{-9}$, c^{-1}) реакции (2) в 1,4-бутандиоле и его растворах.

М.д. 1,4-бутандиола	Температура, К			
	283	293	313	333
1.0	-	3.3	4.6	6.0
0.8 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	-	4.4	6.9	11.2
0.475 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	-	6.9	10.0	-
0.8 м.д. 1,4-бутандиола в H-C_4H_8OH	1.6	2.2	2.6	-

Таблица 5. Константы скоростей разрыва ($k_{-1}\times10^{-6}$, c^{-1}) реакции (2) в 1,4-бутандиоле и его растворах.

М.д. 1.4-бутандиола	Температура, К			
	283	293	313	333
1.0	-	10.6	28.4	61.6
0.8 м.д. 1,.4-бутандиола в H_2O	-	15.4	42.6	115
0.475 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	-	24.0	62.0	-
0.8 м.д. 1,4-бутандиола в H-C_4H_8OH	4.1	7.7	15.8	-

Используя формулу

$$\Delta H_{\alpha}^{и} = -K\partial \ln(k/T)/\partial(1/T), \quad (8)$$

определены энтальпии активации перестройки структуры в 1,4-бутандиоле и его водных и спиртовых растворах. Значения $\Delta H^{и}$ представлены в табл. (6) [3].

Таблица 6. Энтальпии активации разрыва и образования связи О-Н…О в растворах 1,4-бутандиола.

М.д. 1,.4-бутандиола		0.8 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	0.475 м.д. 1,4-бутандиола в H_2O	0.8 м.д. 1,4-бутандиола в $H\text{-}C_4H_8OH$
$\Delta H_{-1}^{и}$, кДж/моль	31±3	39±4	36±4	29±3
$\Delta H_{1}^{и}$, кДж/моль	10±1	17±2	16±2	10±1

Итак, впервые изучены акустические спектры 1,4-бутандиола и его растворов в воде и Н-бутоноле в диапазоне частот от 1 МГц до 7.16 ГГц в интервале температур от 283 до 333 К. Проведен анализ механизмов сверхбыстрых процессов по результатам акустической спектроскопии с позиций неравновесной термодинамики и с применением теории констант скоростей реакций в неидеальных системах.

Определены константы скоростей и энтальпии активации реакций разрыва и образования одной связи О-Н…О в ассоциатах исследованных нами двухатомных спиртов и в их растворах. Найдены термодинамические параметры сверхбыстрых процессов, активных в акустических спектрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.И. Шахпаронов. Механизмы быстрых процессов в жидкостях (Москва, Высшая школа, 1980).
2. Физическая акустика. Под ред. У. Мезона (Москва, Мир, 1982).
3. Современные проблемы физической химии, том 12. Неравновесная термодинамика жидких фаз (Москва, Изд. МГУ, 1980).

Uzbek Journal of Physics
Vol.20(№2) 2018 PP.131-133

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВЛИЯНИИ ДИСПРОЗИЯ НА ПРОЦЕССЫ РАДИАЦИОННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В КРЕМНИИ

Х.С. Далиев, Ш.Б. Утамурадова, Ш.Х. Далиев, М.Ш. Дехканов, Ш.Б. Норкулов

Национальный университет РУз им. М. Улугбека, Ташкент, Узбекистан
dalievkhs@yandex.ru
(Получена 01.2018)

Мақолада чуқур сатҳлар ностационар сиғимли спектроскопия усули ёрдамида γ-квант ^{60}Co билан нурлантирилган *n*-Si<Dy> да радиацион нуқсонларнинг ҳосил бўлиш эффективлигига диспрозий атомларининг таъсири тадқиқ этилган. Кислородли кремнийда *A*-марказларнинг ҳосил бўлиш эффективлиги каттароқ, кислородсиз кремнийда эса *E*-марказларнинг эффективлиги каттароқ. Диспрозийнинг кремний ҳажмида бўлиши радиацион нуқсонларнинг камайишига олиб келиши аниқланган. *A*- ва *E*-марказларнинг *n*-Si<Dy> намуналарда назорат намуналарга нисбатан концентрацияси 2–4 баробар кам экан.

В работе методом DLTS исследовано влияние атомов диспрозия на эффективность образования радиационных дефектов в *n*-Si<Dy>, облученном γ-квантами ^{60}Co. Показано, что в присутствии кислорода в кремнии доминирует образование *A*-центров, а в «бескислородном» кремнии преобладают *E*-центры. Установлено, что наличие Dy в объёме кремния приводит к замедлению процесса радиационного дефектообразования: Концентрация *A*-центров и *E*-центров в образцах *n*-Si<Dy> в 2-4 раза меньше по сравнению с контрольными образцами.

In the paper, the DLTS method is used to study the effect of dysprosium atoms on the efficiency of radiation defects formation in *n*-Si <Dy> irradiated with γ-quanta ^{60}Co. It is shown that formation of *A*-centers dominates in silicon with oxygen, and in oxygen-free silicon *E*-centers dominate. It was found that the presence of Dy in the volume of silicon leads to a slowdown in the process of radiation defect formation. The concentration of *A*-centers and *E*-centers in the *n*-Si<Dy> samples 2-4 times less than the control samples.

Известно, что эффективность образования радиационных дефектов (РД) в кремнии и кинетика их отжига зависят от наличия различных неконтролируемых примесей, их содержания и состояния в решетке Si, присутствия одновременно нескольких примесей и многих других факторов [1-5]. Среди перечисленных факторов наибольший интерес представляют нетрадиционные примеси, специально введенные в Si перед облучением.

Целью данной работы является исследование влияния диспрозия на процессы образования радиационных дефектов в *n*-Si<Dy>, облученном γ-квантами ^{60}Co методами нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS).

В качестве исследуемых образцов использовали монокристаллический кремний *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением ρ = 10–65 Ом·см и содержанием междоузельного оптически активного кислорода $N_O^{опт}$ в интервале $(5\times10^{16}–7\times10^{17})$ см$^{-3}$. Легирование кремния редкоземельной примесью, диспрозием, производили в процессе выращивания из расплава.

Облучение образцов производилось γ-квантами ^{60}Co при 300 К с интенсивностью потока 3.1-10^{12} квант/см^2·с. Одновременно облучали и исходные образцы кремния без примеси диспрозия с таким же содержанием $N_O^{опт}$, что и легированные образцы. Процессы радиационного дефектообразования в образцах *n*-Si<Dy> с разным содержанием кислорода и диспрозия изучали с помощью DLTS на барьерах Шоттки, созданных путем напыления золота на поверхность *n*-Si в высоком вакууме. В качестве омического контакта химически осаждали никель, иногда напыляли сурьму или алюминий. Спектры DLTS измеряли в режимах постоянной емкости [6] и постоянного напряжения [7].

Ниже приведены результаты исследования процессов образования РД в образцах *n*-Si, легированных диспрозием.

Анализ спектров DLTS показывает, что введение диспрозия в кремний в процессе выращивания Si из расплава не приводит к образованию каких-либо глубоких уровней в запрещенной зоне кремния в заметной концентрации. Следует добавить, что по данным нейтронно-активационного анализа атомы диспрозия присутствуют в объеме кремния в довольно высокой концентрации (3×10^{16}–4×10^{18}) см$^{-3}$. Этот факт свидетельствует о том, что атомы диспрозия, введенные при выращивании, электрически нейтральны.

Из измерений спектров DLTS образцов Si, легированных диспрозием в процессе выращивания из расплава, и контрольных нелегированных образцов до и после каждого этапа облучения определен энергетический спектр образуемых глубоких уровней. Отметим, что в образцах без кислорода $N_O^{опт}$ составляет 5×10^{16} см$^{-3}$ и 7×10^{17} см$^{-3}$ в присутствии кислорода в кремнии.

Анализ спектров DLTS показал, что в результате гамма-облучения образцов *n*-Si<Dy> в присутствии кислорода вводится новый глубокий уровень с энергией ионизации E_c–0.17 эВ (пик А) и сечением захвата электронов $\sigma_n=1\times10^{-14}$ см^2 (рис. 1). Параметры этого ГУ совпадают с данными работ [3-5] и относятся к комплексу кислород-вакансия (*A*-центр).

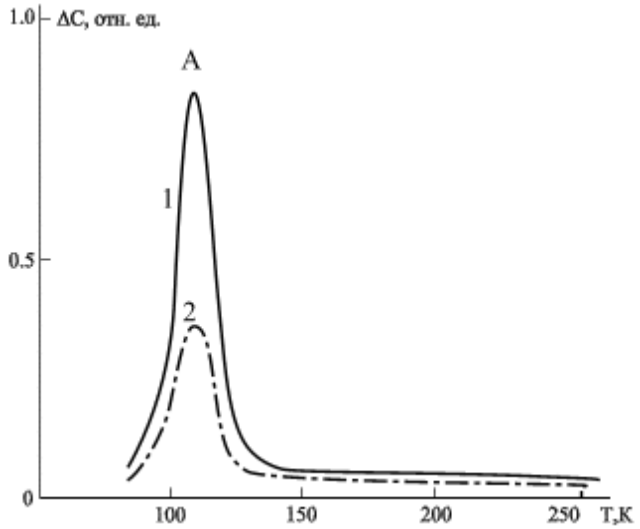


Рис. 1. Типичные спектры DLTS контрольных образцов *n*-Si (*1*) и *n*-Si<Dy> (*2*) после γ-облучения, $N_O^{опт} = 7\times10^{17}$ см$^{-3}$.

В облученных контрольных образцах *n*-Si с кислородом также обнаружен А-центр, но дозовая зависимость его концентрации линейна в отличие от аналогичной зависимости в легированных образцах. Кроме того, концентрация А-центра в контрольных образцах больше, чем в легированных (рис. 1).

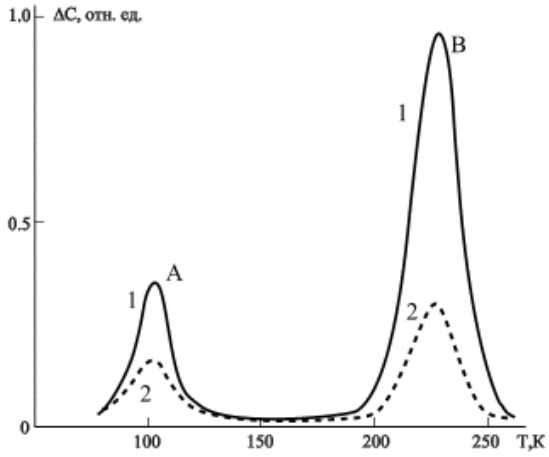


Рис. 2. Типичные спектры DLTS контрольных образцов *n*-Si (*1*) и *n*-Si<Dy> (*2*) после γ-облучения, $N_o^{опт} = 5\times10^{16}$ см$^{-3}$.

Анализ спектров DLTS контрольных образцов Si без кислорода показал, что облучение вводит в них еще один радиационный дефект – *E*-центр с энергией ионизации E_c–0.43 эВ и сечением захвата электронов 1.8×10^{-15} см^2. Отметим, что в легированных образцах концентрация *E*-центров почти на порядок меньше, чем в контрольных образцах (рис. 2, кривые 1 и 2).

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что введение одной из примесей редкоземельных элементов (диспрозия) в кремний, приводит к снижению эффективности введения радиационных дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич. Радиационное эффекты в твердых телах (Киев, Наукова думка, 1977), с.88-102.
2. Физические процессы в облученных полупроводниках. Под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1977).
3. С.А. Смагулова, И.В. Антонова, Е.П.Неустроев, В.А. Скуратов, ФТП **37**, №5, 565 (2003).
4. Вопросы радиационной технологии полупроводников. Под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1980).
5. Л.С. Берман, А.А. Лебедев. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках (Ленинград, Наука, 1981).
6. D.V. Lang, J. Appl. Phys. **45**, №7, 3023 (1974).
7. G.L. Miller, D.V. Lang, L.C. Kimerling, Ann. Rev. Mater. Sci. **7**, 377 (1977).

Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№2) 2018 PP.134-136

ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

А.А. Мустафакулов, И. Нуритдинов, М.Х. Самадов, Б. Астанов, Н.А. Тайланов, М.Х. Суярова, Н. Джураева, Б.А. Наримонов,

Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, Узбекистан
Джизакский политехнический институт, Джизак, Узбекистан
(Получена 21.01.2016)

Ушбу мақоланинг асосий мақсади кварц кристалл структурасини малум дозали протонлар флюенслари билан нурлантирилишда аморфланиш ҳодисасини тажрибада ўрганишдан иборат. Протонлар 4×10^{14} см$^{-2}$ ва γ-квантлар 10^{10} Р флюенс дозаси билан нурлантирилган кристалл қатламида нуқтавий дефектлар билан бир қаторда ҳар хил ўлчамга эга бўлган аморф фазали куртаклар ҳосил бўлади деб ҳисоблаймиз.

Целью данной работы является экспериментальное исследование аморфизации структуры кристаллов кварца при облучении флюенсами протонов определенной дозы. Показано, что в поврежденном слое кристалла, подвергнутого последовательному воздействию флюенса протонов 4×10^{14} см$^{-2}$ и дозы γ-квантов 10^{10} Р, наряду с точечными дефектами, возникают отдельные зародыши аморфной фазы разных размеров.

The purpose of this paper is experimental study of amorphization of the quartz crystal structure by irradiation of protons of certain doses. It has been shown that in the damaged layer of the crystal subjected to consecutive influence of proton fluencies of 4×10^{14} cm^{-2} and γ-quanta dose 10^{10} P, the separate germs of AF having the different sizes are appeared along with point defects,.

В настоящее время при изучении аморфизации структуры кристаллов кварца под воздействием облучения изменение интенсивности полосы фото-люминесценции (ФЛ) с максимумом при 660 нм, обусловленной свечением немостиковых атомов кислорода (НАК), стабильно существующих только в аморфных областях, используется в качестве зонда. При этом следует отметить, что в спектре люминесценции кристаллов кварца, содержащих отдельные зародыши аморфной фазы (АФ) и квазиаморфный слой, наблюдается одна полоса люминесценции 660 нм. Это не позволяет определить, при каких флюенсах излучений в поврежденном слое образуется квазиаморфный слой.

Целью данной работы является экспериментальное исследование аморфизации структуры кристаллов кварца при облучении флюенсами протонов.

Согласно [1], термическая стабильность отдельных зародышей АФ и квазиаморфного слоя, следовательно, и термическая стабильность находящихся в их объеме НАК, является различной. В данной работе в качестве зонда также использовано изменение термической стабильности дефектных центров, ответственных за полосу 660 нм. Исследованы кристаллы кварца, подвергнутые последовательному воздействию флюенса протонов 4×10^{14} см$^{-2}$ и дозы γ-квантов 10^{10} Р (образец I типа), а также кристаллы, подвергнутые последовательному воздействию флюенса протонов 10^{15} см$^{-2}$, дозы γ-квантов 10^{10} Р и флюенса нейтронов 10^{16} см$^{-2}$ (образец II типа).

Исследования показали, что в спектре ФЛ образцов, облученных флюенсами протонов 4×10^{14} и 10^{15} $см^{-2}$, как и в нейтронно-облученных кристаллах [2], существуют полосы с максимумами при 550 и 660 нм. Дополнительное воздействие γ-квантов вплоть до дозы 10^{10} Р приводит к росту их интенсивностей. После отжига в интервале 200–600°С в образцах I типа с ростом температуры отжига интенсивности полос 550 и 660 нм уменьшаются и при 500°С полосы исчезают. В образцах II типа после отжига при 200 и 300°С интенсивности полос 550 и 660 нм увеличиваются, а затем уменьшаются и при 500°С также исчезают (см. рисунок).

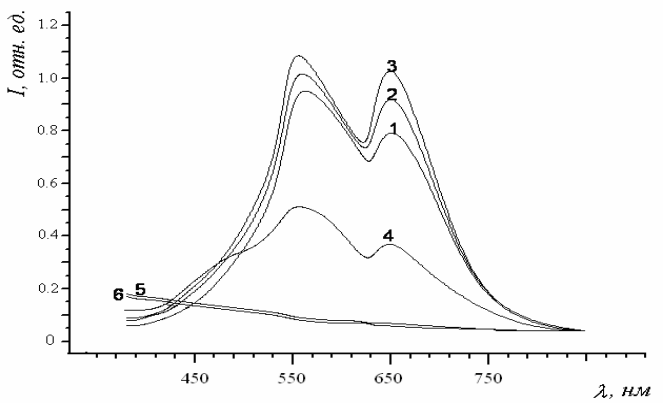


Рисунок. Спектры ФЛ образцов II типа до (*1*) и после отжига при: 200°С (*2*), 300 (*3*), 400 (*4*), 500 (*5*), 600°С (*6*).

В настоящее время природа дефектного центра, ответственного за появление полосы 550 нм, не установлена. Это не входит в задачу данной работы и является предметом дальнейших исследований. Поэтому в дальнейшем мы для обсуждения полученных результатов используем только зависимость параметров полосы 660 нм от флюенса облучения и температуры отжига.

В [2] показано, что изменение интенсивности полосы 3640 $см^{-1}$, приписываемой β-фазе SiO_2, после нагрева в интервале 200–900°С имеет ступенчатый характер. После термообработки при 200 и 300°С интенсивность полос 550, 660 нм увеличивается, а затем уменьшается. Можно предположить, что наблюдаемые процессы происходят следующим образом. Стабильность зародышей других фаз, возникающих при нейтронном облучении, имеет различные размеры. Повышение флюенса нейтронов приводит к увеличению концентрации и размеров зародышей. Снятие напряжения за счет взаимодействия зародышей между собой или термическим путем приводит к их распаду. Поэтому существуют интервалы температур, в пределах которых происходит увеличение размеров и термический распад зародышей.

На основе приведенных данных считаем, что в поврежденном слое кристалла, подвергнутого последовательному воздействию флюенса протонов 4×10^{14} $см^{-2}$ и дозы γ-квантов 10^{10} Р, наряду с точечными дефектами, возникают отдельные зародыши АФ с разными размерами. При отжиге в интервале 200–600°С происходит постепенный распад зародышей, что обуславливает уменьшение интенсивностей полос 550 и 660 нм с ростом температуры. Согласно данным [3], в образцах II типа возникает и квазиаморфный слой. Поскольку термическая

стабильность квазиаморфного слоя больше, чем термическая стабильность отдельных зародышей АФ [1], то при 200 и 300°С наблюдается увеличение, а при больших температурах уменьшение размеров отдельных зародышей АФ и квазиаморфного слоя, что соответственно обуславливает увеличение и уменьшение интенсивностей полос 550 и 660 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fischer, G. Gots, H. Karge, Phys. St. Sol. (a) **76**, 493 (1983).
2. Sh.A. Vakhidov, E.M. Gasanov, J.D. Ibragimov, A.A. Mustafakulov, P.K. Khabibullaev, Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. **13**, No 3-4, 241 (1987).
3. Ш.Г. Бобоярова, Ж.Д. Ибрагимов, И. Нуритдинов, Э.Т. Рахимов. В сборнике научных трудов XIX Международного совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 2009), с.523-529.

ISSN 1025-8817

O‘ZBEKISTON FIZIKA JURNALI

1957 yilda tashkil topgan
Yilda 6 marta chiqadi

UZBEK JOURNAL OF PHYSICS

УЗБЕКСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Founded in 1957
Published 6 times a year

Основан в 1957 г.
Выходит 6 раз в год

Volume 20 **Number 2** **March-April 2018**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Э.А. ЗАХИДОВ (главный редактор),
Д.Т. АЛИМОВ, М.Х. АШУРОВ, Х. Б. АШУРОВ (зам. гл. редактора),
С.А. БАХРАМОВ, Э.М. ИБРАГИМОВА, С.Л. ЛУТПУЛЛАЕВ,
Р.А. МУМИНОВ (зам. гл. редактора), Г.И. МУХАМЕДОВ, У.Х. РАСУЛЕВ,
У.С. САЛИХБАЕВ, Ф.Т. УМАРОВА (ответственный секретарь),
У.Н. ТАШКЕНБАЕВ, Ш.А. ЭГАМБЕРДЫЕВ

Адрес редколлегии:
100125 Ташкент, Мирзо Улугбекский р-н, ул. Дўрмон йўли, 33
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз
Тел.: 998-71-262-31-69, 998-90-325-15-31; Fax: 998-71-262-32-54

O‘zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi
Академия наук Республики Узбекистан

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2018