

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ С ИЗБЫТКОМ ОЛОВА

Г.З.БАГИЕВА

Институт физики ИАН Азербайджана,
AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 131
bagieva-gulandam@mail.ru

Получена: 02.06.2021
Принята к печати: 17.09.2021

РЕФЕРАТ

Выращены монокристаллы твердого раствора $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ с избытком олова в количестве 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 ат.% и исследованы их электропроводность σ , коэффициенты термоэдс α и Холла R_x в интервале температур $-90 \div 300$ К. Показано, что изученные кристаллы имеют смешанную проводимость, электроны и дырки присутствуют в них в сравнимых концентрациях. Зависимости σ , α , R_x от концентрации избыточного олова и температуры, несоответствие знаков α и R_x хорошо объясняются наличием в кристаллах твердого раствора зараженных катионных вакансий и смешанной проводимости, а также сложностью валентной зоны. Фактор мощности кристаллов с 1,0 ат.% избыточного олова в -10 раз превышает фактор мощности стехиометрического состава.

Ключевые слова: твердый раствор, вакансия, валентная зона, избыточные атомы, смешанная проводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид свинца является эффективным среднетемпературным термоэлектриком, имеет сложную валентную зону и кристаллизуется со значительным отклонением от стехиометрии [1-5]. Термоэлектрическую добротность этого материала, можно увеличить путем образования твердых растворов, например, $PbTe-SnTe$. Твердые растворы систем $PbTe-SnTe$ представляют интерес и как фоточувствительный материал в инфракрасной области спектра [6]. Эта система образует непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в кубическую гранцентрированную решетку типа NaCl. Наилучшими термоэлектрическими свойствами из системы $PbTe-SnTe$ обладают сплавы, содержащие 25-30 мол.% SnTe [7]. Концентрация носителей тока в специально легированных образцах $PbTe$ и $SnTe$ определяется, в первую очередь, концентрацией вакансий в подрешетке катионов. Выяснено, что получение [8,9] образцов этих соединений

близких к стехиометрическому составу можно добиться введением в синтезируемую шихту определенного количества дополнительных катионов (Pb, Sn). Учитывая то, что твердые растворы систем $PbTe-SnTe$ кристаллизуются с одинаковой структурой с исходными соединениями, можно полагать, что и в них существуют зараженные катионные вакансии, определяющие электрические параметры материала. Поэтому, введением в твердые растворы дополнительного количества олова (или свинца) можно изменять в них концентрация носителей тока и другие электрические параметры.

Учитывая это, в данной работе с целью выяснения механизма действия катионных вакансий в подрешетке Sn (Pb) на электрические свойства твердого раствора $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$, были получены монокристаллы этого состава с избытком олова (до 1,0 ат.%) и исследованы их электропроводность σ , коэффициенты термоэдс α и Холла R_x в интервале $77 \div 300$ К.

ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез составов $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(Sn)$ осуществляли в вакуумированных до -10^{-2} Па кварцевых ампулах совместным сплавлением исходных компонентов при 1245 К. В процессе синтеза происходило непрерывное перемешивание расплава. Для синтеза использовали свинец марки С-0000, олово марки ОВЧ-000, теллур марки Т-СЧ (99,999), взятые в стехиометрическом соотношении с точностью 0,0001 г. Монокристаллы $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(Sn)$ выращивались из синтезированного материала методом Бриджмена. Внутренняя поверхность кварцевых ампул, предназначенных для синтеза и выращивания монокристаллов, предварительно графитизировалась. Однородность слитков монокристаллов проверялась измерениями электрического сопротивления на отдельных участках вдоль слитка. Из однородной части слитков на электронской установке были вырезаны образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами $3 \times 6 \times 12$ мм. Удаление нарушенного слоя, образующегося на поверхности и торцах образцов при резке, осуществлялось химическим травлением. Электропроводность σ , коэффициенты термоэдс и Холла R_x измеряли методами, описанными в [10] вдоль слитка с погрешностью, не превышающей $\sim 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости электропроводности, коэффициентов термоэдс и Холла кристаллов $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ (Sn) представлены на Рис.1. Видно, что зависимость σ от температуры для всех образцов носит металлический характер. При 0,01 ат.% сверхстехиометричного олова значения σ несколько уменьшаются ($\sim 40\%$), затем с ростом содержания Sn растут, приближаясь к значению для стехиометричного состава. Знак коэффициента термоэдс для стехиометрического состава при низких температурах (до ~ 200 К) отрицательный, а выше ~ 200 К положительный.

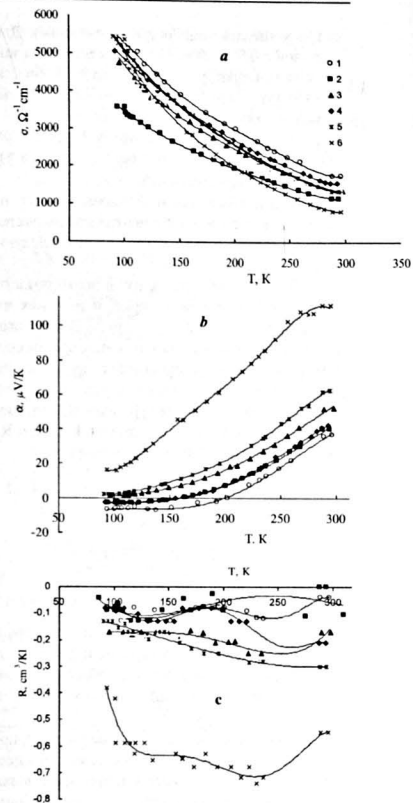


Рис.1

Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициентов термоэдс (б), Холла (в) кристаллов твердого раствора $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ с избытком олова (кривые 1-6 образцов с 1-0; 2-0,01; 3-0,05; 4-0,1; 5-0,5; 6-1,0 ат.% избыточного олова, соответственно).

При введении в состав дополнительного олова до 0,1 ат.%, абсолютные значения α падают, а температура перехода знака α от отрицательного к положительному смещается в

сторону низких температур (до ~ 150К). Для составов с 0,5 и 1,0 ат.% Sn знак α во всем интервале температур положительный. В области температур, в котором знак α положительный, с увеличением температуры α растет.

Знак коэффициента Холла R_H для всех образцов во всем интервале температур (~90+300К) отрицательный.

Совместный анализ зависимостей σ , α , R_H от температуры и концентрации сверхстехиометрического олова показывает следующее.

В изученных кристаллах в проводимости участвуют электроны и дырки, и значения их концентрации близки друг к другу. Ввиду того, что подвижность электронов в этих кристаллах примерно в 2 раза превышает подвижность дырок, при низких температурах знак α во всем интервале температур знак R_H отрицательный. Это следует из выражений для α и R_H в случае смешанной проводимости [11]

$$\alpha = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p};$$

$$R_H = \frac{1}{ec} \frac{A_p \mu_p^2 p - A_n \mu_n^2 n}{(\mu_p p + \mu_n n)^2},$$

здесь $\sigma_n = e n \mu_n$, $\sigma_p = e p \mu_p$, n и p - концентрация, а μ_n и μ_p - подвижность электронов и дырок, α_n и α_p - коэффициенты термоэд, обусловленные электронами и дырками, соответственно, в изученных образцах.

С ростом температуры уменьшение подвижности электронов происходит сильнее, чем дырок, что приводит к изменению знака коэффициента термоэд для некоторых образцов с отрицательного к положительному.

Малые концентрации олова (до 0,01ат.%), заполняя катионные вакансии в кристаллах, приводят к уменьшению концентрации дырок, что заканчивается уменьшением значения σ и абсолютного значения α . При больших концентрациях избыточные атомы олова, создавая новые примесные уровни в кристаллах, увеличивают концентрацию носителей тока, что приводит к росту σ и положительному знаку коэффициента термоэд (образцы с 0,5 и 1,0 ат.% Sn) во всей исследованной области температур.

Халькогенидные элементы IV группы и их твердые растворы, в том числе, твердый раствор $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ имеют сложную валентную зону [1-3,12,13]. Валентная зона этих материалов состоит из двух подзон, разделенных энергетическим зазором. Тяжелые дырки имеют в несколько раз превышающую эффективную массу легких дырок. С ростом температуры зона легких дырок смещается в сторону тяжелых дырок и поэтому участие в проводимости последних растет. Это и способствует росту коэффициента термоэд с температурой в твердом растворе $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ (Sn).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выяснено, что монокристаллы твердого раствора $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ имеют смешанную проводимость в интервале ~90+300К. При этом концентрация электронов и дырок, участвующих в проводимости, сравнимы. Из-за того, что подвижность электронов больше, чем подвижность дырок, коэффициент термоэд твердого раствора в области температур ниже ~200К имеет отрицательный знак. При добавлении в состав сверхстехиометричного олова в количестве 0,5 ат.% за счет роста концентрации дырок знак α образцов становится положительным в интервале 90+300К. Коэффициент Холла всех составов имеет отрицательный знак во всем интервале температур.

Зависимости σ и α образцов от концентрации избыточного олова и температуры удовлетворительно объясняются наличием в кристаллах твердого раствора электроактивных катионных вакансий и моделью двух валентных зон, разделенных энергетическим зазором.

Фактор мощности кристаллов с 1,0 ат.% избыточного олова в ~10 раз превышает фактор мощности стехиометрического состава.

1. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. *Методы исследования полупроводников в приложении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS, Mn, Наука*, (1968) 384.
2. В.И.Кайданов, И.А.Черник, Б.А.Ефимова. *Исследование зонной структуры и механизма рассеяния носителей тока в теллуриде олова, ФТП*, 1 (1967) 869-879.
3. R.F.Vrebrick, A.J.Strauss. *Anomalous Thermoelectric Power as Evidence for Two-Valence Bands in SnTe, Phys. Rev.*, 131 (1963) 104-110.
4. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с избытком теллура, ФТП*, 47 (2013) 289-292.
5. Г.А.Ахмедова, Г.Д.Абдинова, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов PbTe легированных теллуром, ФТП*, 45 (2011) 149-151.
6. Ч.Р.Аигина, П.А.Богомол, В.И.Сидоров. *Новое поколение фототрионных устройств ИК диапазона, Зарубежная электронная техника*, 5 (1982) 3-81.
7. А.С.Охотин, А.А.Ефимов, В.С.Охотин, А.С.Пушкарский. *Термоэлектрические генераторы, М. Атомиздат*, (1976) 320.
8. Г.З.Багиева, Н.Б.Мустафаев, С.З.Джафарова, Г.Д.Абдинова. *Электрические свойства монокристаллов PbTe с избыточными атомами свинца, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, XXX №2 (2010) 106-108.
9. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Электрические свойства монокристаллов SnTe с избытком олова, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, XXXVIII №5 (2018) 105-108.
10. А.С.Охотин, А.С.Пушкарский, Р.П.Боровикова, В.А.Симонов. *Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей, М. Наука*, (1974) 168.
11. П.С.Киреев. *Физика полупроводников, М. Высш. Школа*, (1975) 594.
12. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства кристаллов SnTe, Неорг. матер.*, 53 (2017) 351-353.
13. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, ФТП*, 48 (2014) 149-151.

QALAY ARTIQLIQLI $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ BÖRK MƏHLULU KRİSTALLARININ ELEKTRİK XASSƏLƏRİ

G.Z.BAGIYEVA

Bricmen metodu ilə 0, 0,01, 0,0%, 0,1, 0,5, 1,0 at.% stexiometriyadan artıq qalay atomlarına malik $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ bök məhlulu monokristalları göyərildmiş, onların elektrik keçiriciliyi σ , termoəh α və Hall R_H əmsalları 90+300K intervalında tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, öyrənilən kristallar qarışıq keçiriciliyə malikdirlər. Onlarda elektrik parametrlərinin artıq qalayı mığdan və temperaturdan asılılıqları, α və R_H -ün işarələrinin uyğunsuzluğu kristallarda kation vakansiyalarının olması, qarışıq keçiricilik, habelə mürəkkəb valent zonanın varlığı ilə izah oluna bilər. 1,0 at.% artıq qalay atomlarına malik kristalların termoelctrik güc faktoru stexiometrik kristala nisbətən ~ 10 dəfə artıq olur.

ELECTRICAL PROPERTIES OF CRYSTALS OF $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ SOLID SOLUTION WITH TIN EXCESS

G.Z.BAGIEVA

Single crystals of the $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ solid solution were grown with an excess of tin in an amount of 0, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0 at.% and investigated their electrical conductivity σ , thermoelectric power α and Hall coefficients R_H in the temperature range ~ 90+300K. It was shown that the studied crystals have mixed conductivity and electrons and holes were present in them with comparable concentrations. The dependences of σ , α , R_H on the concentration of excess tin and temperature, and the discrepancy between the signs of α and R_H have been well explained by the presence of inflected cation vacancies and mixed conductivity in the crystals of the solid solution, as well as by the complexity of the valence band. The power factor of crystals with 1,0 at.% excess tin is ~ 10 times higher than the power factor of the stoichiometric composition.

UOT 541.15:183:539.104

NANO-SiO₂-NANO-AL₂O₃+H₂O SİSTEMİNDƏ RADİASIYA-HETEROGEN PROSESLƏRDƏ MOLEKULYAR HİDROGENİN ÇIXIMINA QAMMA-KVANTLARIN VƏ TEMPERATURUN TƏSİRİ

T.N.AĞAYEV, S.Z.MƏLİKOVA, İ.Ə.MƏMMƏDYAROVA

AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ1143, Bakı, B.Vahabzadə, 9
agayevteymur@rambler.ru

Daxil olub: 16.07.2021
Çapa verilib: 17.09.2021

RƏFƏRAT

Nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemində suyun parçalanmasının radiasiya-termokatalitik proseslərində molekulyar hidrogenin G(H₂) çıxımına qamma şüalanmanın və temperaturun təsiri tədqiq olunmuşdur. Tədqiq olunan sistemlərdə radiolitik proseslər zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikası öyrənilmişdir. Müxtəlif temperaturlarda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun parçalanması zamanı hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və radiasiya-kimyəvi çıxımın qiymətləri hesablanmışdır.

Açar sözlər: γ -kvantları, radioliz, nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemi, hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı G(H₂)

GİRİŞ

Nanomaterialların istehsalının inkişafı müasir materialşünaslığın mühüm məsələləri ilə müəyyən olunur və nanohissəciklər əsasında müxtəlif növ katalizatorların, adsorbentlərin və s. alınması texnologiyaları ilə sıx bağlıdır. Nanoöçülü materiallara keçidlə bir tərəfdən mövcud ölçülərin kiçilməsinə, digər tərəfdən nanohissəcik sistemi səthinin nəzərəcarpaacaq dərəcədə böyüməsinə gətirib çıxarır. Beləliklə, nanohissəciklərin iştirakı ilə gedən proseslərə baxıldıqda eyni zamanda iki faktor - kiçik ölçü və məxsusi səthin böyük qiymətləri mühüm rol oynayır. Son zamanlar müəyyən olunmuşdur ki, zərrəciklərin ölçülərinin nanometriyaslara qədər kiçilməsi fiziki xassələrdə müəyyən dəyişikliklərə gətirib çıxarır [1-6]. Nanoquruluşlu materiallar zərrəcik sərhəddində yüksək defektliliyə və səthə malikdirlər, bu da onların iştirakı ilə gedən radiasiya-heterogen proseslərdə, eləcə də ionlaşdırıcı şüalanmanın yüksək həssaslığa malik detektorların hazırlanmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir. Fiziki-kimyəvi xassələrin modifikasiyası üçün nanoöçülü oksidlərin qarışıqları əsasında materiallar hazırlanır. Komponentlər arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində səthi akseptor mərkəzlərində, kompo-

nentlərin sisteminin mexaniki və fiziki xassələrində dəyişikliklər baş verir. Ədəbiyyatda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemində səthi fiziki-kimyəvi və radiasiya-katalitik xassələrə temperaturun təsiri haqqında məlumatlar yoxdur. Ona görə də radiasiya-katalitik xassələrə temperaturun təsirinə aşkarlamaq məqsədilə müxtəlif temperaturlarda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemində suyun heterogen radiolizi zamanı hidrogenin əmələgəlmə proseslərinin kinetika və mexanizmi tədqiq olunmuşdur.

TƏCRÜBƏLƏRİN METODİKASI

Tədqiqatlar zamanı zərrəciklərinin ölçüləri d=20÷30 və 20÷60 nm olan 99,9% təmizlikli SiO₂ və Al₂O₃ (Sky Spring Nanomaterials Inc., ABŞ istehsalı) nanotəzarlardan istifadə olunmuşdur. Adsorbsiyadan əvvəl SiO₂ və Al₂O₃ nümunələri T=673K temperaturda və 10⁻³Pa təzyiqdə 8 saat ərzində termovakuum işlənməyə məruz qalmışdır.

Su buxarının adsorbsiyası [7] metoduna əsasən aparılmışdır. Nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun parçalanması T=373÷673K temperaturlarda aparılmışdır. Nümunələr ⁶⁰Co izotopunda dD/dt=0,12 Qr/san doza gücündə aparılmışdır. Şüalanmanın udulma dozasının gücü kimyəvi,

ferrosulfat və tsikloheksan dozimetrləri ilə müəyyən olunmuşdur [8]. Tədqiq olunan sistemlərdə şüalanmanın udulma dozasının gücü onların elektron sıxlıqlarının dozimetrik sistemlərlə müqayisəsinə əsasən təyin edilmişdir [8].

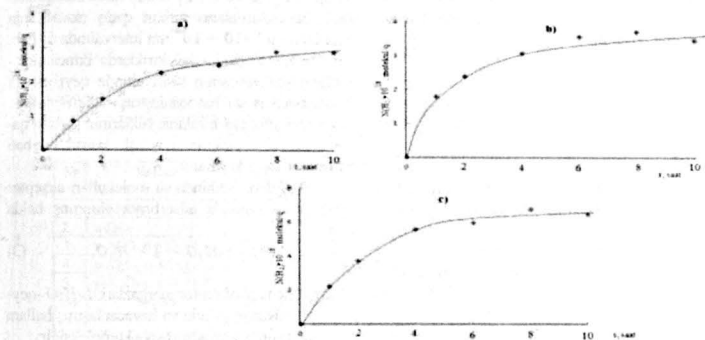
Ampullar xüsusi dərəcəlanmış həcmə keçirilmiş, radioliz məhsulları dozatorun köməyi ilə xromatografa daxil edilmişdir. Burada ayrı-ayrı əmələ gələn komponentlərin konsentrasiyası və tərkibi müəyyən olunmuşdur. Analizlər "Agilent-7890" xromatografında aparılmışdır. Radioliz məhsullarının tərkibində H₂ və O₂ qazları müşahidə olunmuşdur. Oksigenin bir hissəsi oksidlər tərəfindən tutulmuş və suda həll olmuşdur, ona görə də radioliz

məhsullarının tərkibində oksigenin çıxımı mümkün stexiometrik hala nəzərən kiçikdir.

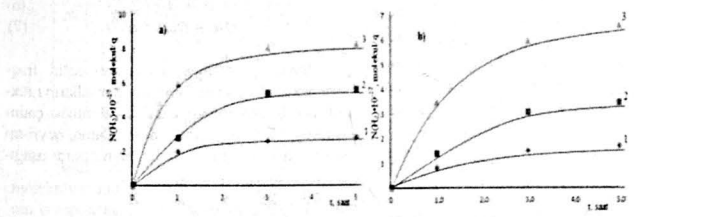
NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sisteminin səthində suyun radiasiya-heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikasının ayrı-ayrı göstərilmişdir.

Şəkil.2-də T=673K temperaturda müxtəlif komponent nisbətlərində nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun radiasiya-heterogen parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik ayrılırları göstərilmişdir.



Şəkil 1
Müxtəlif temperaturlarda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikası: D=0,12 Qr/s; a) 373, b) 473, c) 673K



Şəkil 2
T=673K temperaturda müxtəlif komponent nisbətlərində nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O sistemində suyun radiasiya-termiki (a) və termiki (b) parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik ayrılırları

Kinetik ayrılar əsasında molekulyar hidrogenin əmələgəlmə sürətləri və radiasiya-kimyəvi çıxımları müəyyən olunmuşdur. Molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kəmiyyətlərinin müşahidə olunan qiymətləri cədvəl 1-də göstərilmişdir. Nano-SiO₂ və nano-Al₂O₃ nümunələrində molekulyar hidrogenin çıxımının qiymətlərinin müqayisəsindən görünür ki, nano-Al₂O₃ daha yüksək radiasiya-katalitik aktivliyə malikdir. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, nano-Al₂O₃-dən nano-SiO₂-yə keçid zamanı molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının qiyməti xətti olaraq azalır.

Komponentlərin miqdarı və radiasiya-kimyəvi çıxımların qiymətləri əsasında additiv topla- ma ilə nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ qarışığının iştirakı ilə suyun heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin çıxımını müəyyən etmək olar:

$$\sum G_i = x_i G_1 + (1 - x_i) G_2, \quad (1)$$

burada x_i - ayrı-ayrı komponentlərin qarışıqda payı, G_i - nanooksid nümunələrinin iştirakı ilə radiasiya-kimyəvi çıxımın qiymətidir.

Hidrogenin çıxımının qiyməti (1) ifadəsi ilə təyin olunur, bu da təcrübə müşahidə olunan asılılıqlara uyğundur. Nano-SiO₂-nin nano-Al₂O₃-ə əlavə olunması ilə çıxımın azalması göstərir ki, komponentlər arasında qarşılıqlı təsir mövcuddur. Bunun da nəticəsində nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sisteminin radiasiya-katalitik aktivliyi azalır.

Nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ qarışığının iştirakı ilə suyun radiasiya-heterogen radiolizi zamanı G(H₂)-nin qiymətlərində müşahidə olunan fərq heterogen radiolizin elektrofiziki modeli ilə müşahidə olunur. Bu modelə əsasən, suyun heterogen radiolizi zamanı bərk fazanın əsas payı ionlaşdırıcı şüalanmanın enerjisinin qeyri-tarazlı yükdəşiyicilərin və həyəcənlanmış halların enerjisində çevrilməsindən ibarətdir [9-10]. Oksid dielektriklər üçün qeyri-tarazlı yükdəşiyicilərin hədd enerjisi bərabərdir [9,11].

$$E_{*h} = 2E_g, \quad (2)$$

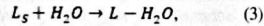
burada E_g - oksid dielektriklərin qadağan olunmuş zonasının enerjidir.

Nano-Al₂O₃ və nano-SiO₂-də qadağan olunmuş zonanın eninin qiymətləri uyğun olaraq 6,2 və 10,1eV-ə, qeyri-tarazlı yükdəşiyicilərin gəncə- yasının hədd enerjisinin qiymətləri isə uyğun olaraq 12,4 və 20,2eV-ə bərabərdir. Qeyri-tarazlı yükdəşiyicilərin radiasiya-kimyəvi çıxımının qiymətləri

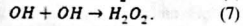
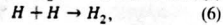
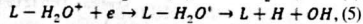
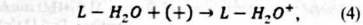
$$G(q.t.y.d.) = 100/E_{*h}$$

ifadəsi ilə təyin olunur və uyğun olaraq 8,06 cüt/100eV və 4,95 cüt/eV-ə bərabərdir. Qəna- ma kvantlarla oksidlərin qarşılıqlı təsiri zamanı ilkin aktlar nəticəsində əmələ gələn ikinci elektronların enerjisi $E_{ik} \geq 10^2 + 10^3$ eV, oksid dielektrik- lərdə bu elektronların sərbəst qaçış məsafəsinin uzunluğu isə $l \sim 10 + 10^2$ nm intervalında dəyişir. Bundan əlavə, oksid dielektriklərdə ikinci elektronların şüalanmasının təsiri altında qeyri-tarazlı yükdəşiyicilərin və həyəcənlanmış halların yaranır. Aşağıenergetik elektronların yüklərinin sərbəst qa- çış məsafəsi oksidlərlə qarşılıqlı təsirin növbəti aktları nəticəsində yaranır.

Oksidlərin səthində su molekulları akseptor mərkəzlərin səthində adsorbsiya olunmuş halda olur:



burada L_S - səthi-akseptor mərkəzləri, $L-H_2O$ -qeyri-tarazlı yükdəşiyicilərlə və həyəcənlanmış hallara qarşılıqlı təsirdə olan adsorbsiya kompleksidir:



Suyun parçalanma məhsulların səthi fraq- mentlərə bölünür və ona görə də məhsulların müxtəlif növlü rekombinasiyalarının yaranması çətinləşir. (3)-(6) reaksiyalarını nəzərə alaraq, qeyri-tarazlı yükdəşiyicilərin və hidrogenin çıxımı aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$G(H_2) = \frac{1}{2} G(q.t.y.d.)$$

Göründüyü kimi, nanooksidlərin iştirakı ilə adsorbsiya halında suyun heterogen radiolizi zamanı onun parçalanması prosesində qeyri-tarazlı yükdəşiyicilərin yalnız müəyyən hissəsi iştirak edir, qalanları isə tomas mühitində emitasiya edir. Bu sistemlərdə hər bir zərərçək ikinci elektron və ionlar üçün mərkəz rolunu oynayır. Nanohissəcik- lər arasında fəzada mikroplazma reaktoru rolunu oynayan elektron və ionların yüksək konsentrasiya- yalı oblastı əmələ gəlir ki, burada da ikinci elektron şüalanmasının enerjisi hidrogenin kimyəvi enerjisində çevrilir [12-13].

Cədvəl 1-də termiki və radiasiya-termiki proseslər üçün ($W_T(H_2)$, $W_{RT}(H_2)$) molekulyar hidrogenin (H₂) əmələ gəlmə sürətlərinin təcrübə qiymətləri, eləcə də müxtəlif temperaturlarda

($T=373+673$ K) nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemində komponentlər nisbətindən asılı olaraq G(H₂)-nin qiymətləri verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, göstərilən sistemlərdə G(H₂)-nin daha böyük qiymətləri 80 küt.% nano-Al₂O₃-20 küt.% nano-SiO₂ (4:1) konsentrasiya nisbətində müşahidə olunur, bu da Al³⁺ səthi-aktiv mərkəzlərinin radiasiya-katalitik aktivliyi ilə bağlıdır. $W_T(H_2)$ və $W_{RT}(H_2)$ -nin müqayisəli analizləri göstərir ki, göstərilən temperatur ($T=373+673$ K) diapazonunda radiasiya-termiki proseslərdə hidrogenin əmələ gəlmə sürəti termiki proseslərlə müqayisədə nəzərə- rəçarpacaq dərəcədə böyükdür. Bu da radiasiyanın bu proseslərdə stimullaşdırıcı rolunu göstərir.

Cədvəl 1

$T=373+673$ K temperaturlarda nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ və nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sistemlərinin səthində suyun termiki, radiasiya-termiki parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının G(H₂) və əmələ gəlmə sürətlərinin ($W_T(H_2)$, $W_{RT}(H_2)$) qiymətləri

№	Sistem	T,K	D, Q,r/s	$W_T(H_2)$, molekul/q.san	$W_{RT}(H_2)$, molekul/q.san	G(H ₂), molekul/100eV
1	n-Al ₂ O ₃	373	0,1	0,69·10 ¹³	2,78·10 ¹³	2,75
2	n-SiO ₂			0,12·10 ¹³	0,86·10 ¹³	1,07
3	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (4:1)			0,60·10 ¹³	2,1·10 ¹³	2,2
4	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:1)			0,48·10 ¹³	1,85·10 ¹³	1,74
5	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:4)			0,39·10 ¹³	1,44·10 ¹³	1,08
№	Sistem	T,K	D, Q,r/s	$W_T(H_2)$, molekul/q.san	$W_{RT}(H_2)$, molekul/q.san	G(H ₂), molekul/100eV
1	n-Al ₂ O ₃	473	0,1	2,21·10 ¹³	5,83·10 ¹³	4,15
2	n-SiO ₂			0,27·10 ¹³	0,99·10 ¹³	1,98
3	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (4:1)			2,01·10 ¹³	4,5·10 ¹³	3,5
4	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:1)			1,7·10 ¹³	3,3·10 ¹³	2,8
5	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:4)			1,3·10 ¹³	2,5·10 ¹³	1,5
№	Sistem	T,K	D, Q,r/s	$W_T(H_2)$, molekul/q.san	$W_{RT}(H_2)$, molekul/q.san	G(H ₂), molekul/100eV
1	n-Al ₂ O ₃	673	0,1	4,17·10 ¹³	9,44·10 ¹³	8,6
2	n-SiO ₂			2,09·10 ¹³	5,23·10 ¹³	4,15
3	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (4:1)			3,9·10 ¹³	6,5·10 ¹³	6,4
4	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:1)			2,85·10 ¹³	5,1·10 ¹³	4,32
5	n-Al ₂ O ₃ -n-SiO ₂ (1:4)			1,9·10 ¹³	3,5·10 ¹³	2,95

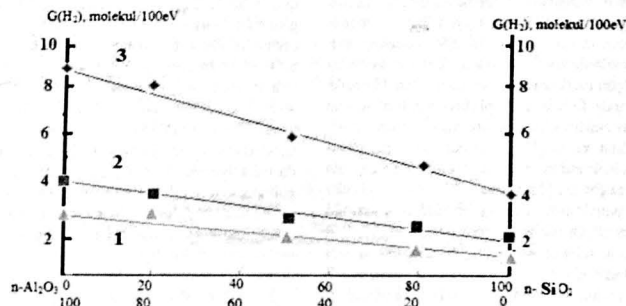
Şəkil 3-də suyun heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının komponentlər nisbətindən asılılığı göstərilmişdir. Şəkil 3 (əyri 3)-dən görüldüyü kimi, qarışıqda nano-SiO₂-nin molyar faizinin artması ilə hidroge-

nin çıxımı 8,6-dən 4,15 molekul/100eV-ə qədər azalır.

Nano-Al₂O₃ və nano-Al₂O₃-ün yüksək faizi olduğu qarışıqda molekulyar hidrogenin çıxımının yüksək olması onu göstərir ki, nano-Al₂O₃-dən ikinci elektronların şüalanması və nano-Al₂O₃-nin

həcmində enerji daşıyıcıların suyun parçalanması prosesində effektiv iştirak etməsi nəticəsində

hidrogenin yüksək çıxımlarının əmələ gəlməsi səbəb olur.



Şəkil 3

Müxtəlif temperaturalarda nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ sisteminin iştirakı ilə suyun heterogen radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının komponentlər nisbətindən asılılığı

1. A.A.Гарибов. Радиационно-каталитическое действие оксидных катализаторов в процессе разложения воды. В кн. Радиационно-каталитические процессы в дисперсных средах, Новосибирск, Наука, (1992) 120.
2. A.A.Гарибов, Т.Н.Агаев и др. Радиационно-термокаталитические процессы получения водорода из смеси CH₄+H₂O. Вопросы атомной науки и техники. Серия ядерной техники и технологии, 2 (1989) 29-32.
3. N.G.Petrik, A.B.Alexandrov, A.I.Vall. Interfacial energy transfer during gamma-radiolysis of water on the surface of ZrO₂ and some other oxides, Phys. Chem. B, 105 (2001) 5935-5944.
4. H.Ranjan Sahu, G.Ranga Rao. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences, 23 (2000) 349-353.
5. S.Seino, T.A.Yamamoto, R.Fujimoto. Enhancement of hydrogen evolution yield from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma ray, Journal of nuclear science and technology, 23 (1989) 633-636.
6. S.Seino, R.Fujimoto, T.A.Yamamoto. Hydrogen evolution from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma ray. Size effect and dose rate effect, Materials research society symo, Proc., 608 (1999) 1709-1712.
7. A.A.Гарибов, Т.Н.Агаев, Г.Т.Иманова, С.З.Меликова, Н.Н.Гаджиева. Изучение радиационно-

термического разложения воды на nano-ZrO₂ методом ИК-спектроскопии, Химия высоких энергий, 48 (2014) 239-245.

8. М.А.Эланго. Элементарные неупругие радиационные процессы, М.: Наука, (1988) 15.
9. В.П.Ковалев. Вторичные электроны. М.: Энергоатомиздат, (1987) 117.
10. T.A.Yamamoto, S.Seino, M.Katsuro. Hydrogen gas evolution from alumina nanoparticles dispersed in water irradiated with γ-ray, Nanostructured materials, 12 (1999) 1045-1054.
11. A.H.Харланов, Е.В.Лунина, В.В.Лунин. Кислотные свойства поверхности диоксида циркония, модифицированного оксидами Me₂O₃ (Me=Sc, Y, La), Физическая химия, 68 (1994) 692-697.
12. М.М.Михайлов, В.В.Нещипченко. Радиационная стойкость гетемента ZrO, модифицированного нанопорошками ZrO₂-Y₂O₃, поверхность, рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, №11 (2009) 67-71.
13. A.A.Гарибов, Т.Н.Агаев, Г.Т.Иманова, К.Т.Эйюбов. Кинетика радиационного и термокаталитического разложения воды в присутствии нанодиоксида циркония. Вопросы атомной науки и технологии, №5 (2015) 48-52.

EFFECT OF GAMMA-QUANTS AND TEMPERATURE ON MOLECULAR HYDROGEN YIELDS IN RADIATION-HETEROGENEOUS PROCESSES IN nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O SYSTEM

T.N.AGAYEV, S.Z.MELIKOVA, İ.A.MAMMADYAROVA

The effect of gamma radiation and temperature on the yield of molecular hydrogen G(H₂) in the radiation-thermocatalytic processes of water decomposition in the nano-SiO₂-nano-Al₂O₃ system was studied. The kinetics of molecular hydrogen formation during radiolytic processes in the studied systems were examined. The rates of hydrogen formation and radiation-chemical emissions during the decomposition of water in the nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O system at different temperatures were calculated.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-КВАНТОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫХОД МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ В СИСТЕМЕ nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O

T.N.AGAYEV, S.Z.MELIKOVA, İ.A.MAMMADYAROVA

Исследовано влияние гамма-излучения и температуры на выход молекулярного водорода G(H₂) в радиационно-термокаталитических процессах разложения воды в системе nano-SiO₂-nano-Al₂O₃. Изучена кинетика образования молекулярного водорода при радиолитических процессах в исследуемых системах. Рассчитаны скорости образования водорода и радиационно-химической эмиссии при разложении воды в системе nano-SiO₂-nano-Al₂O₃+H₂O при различных температурах.