

УДК 541.128.7+538.958

## ФЛУКТУАЦИИ ПРИМЕСНОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФОСЕЛЕНИДА КАДМИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ КАЛИЕМ: НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

У.Г. Магомедбеков<sup>1\*</sup>, М.М. Хамидов<sup>1</sup>, М.Х. Рабаданов<sup>1</sup>, Г.Д. Солтамурадов<sup>2</sup>,  
И.И. Хасанов<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет; <sup>2</sup>Чеченский государственный университет, кафедра общей химии; \*e-mail: ukhmag@mail.ru)

Приведены результаты анализа методами нелинейной неравновесной термодинамики и математического моделирования флуктуаций примесной фотопроводимости в монокристаллах сульфоселенида кадмия, легированных калием, при их облучении светом из области примесного поглощения. На основе подходов неравновесной термодинамики, установлено, что потеря устойчивости системой и проявление критических явлений возможны в случае, когда в исследуемой системе реализуются автокаталитические стадии и отрицательные обратные связи. Исходя из результатов анализа математической модели получено, что реализуется одно стационарное состояние типа «неустойчивый фокус»; сделано заключение о возникновении колебательных процессов вследствие бифуркации из особой точки в предельный цикл (бифуркация типа Андронова–Хопфа); показано, что рассмотренная модель удовлетворительно описывает закономерности проявления флуктуационных явлений.

**Ключевые слова:** сульфоселенид кадмия, легирование, калий, монокристалл, примесная фотопроводимость, флуктуации, неравновесная термодинамика, математическое моделирование, бифуркация.

Важное направление исследований в области самоорганизации и синергетики – анализ протекающих процессов методами нелинейной неравновесной термодинамики и математического моделирования кинетических закономерностей [1, 2]. Такой подход к исследованию динамических систем позволяет понять особенности реализующихся в них временных, пространственных и пространственно-временных структур, что в свою очередь способствует развитию представлений о нелинейных явлениях в системах разной природы [1–3].

В работе [4] нами приведены экспериментальные результаты по зависимости примесного фототока ( $I$ ) от времени для монокристаллов сульфоселенида кадмия, легированных калием ( $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  < $K$ >). Осцилляции примесного фототока наблюдались при облучении исследуемых монокристаллов примесным светом при концентрации легирующего компонента в пределах  $10^{15}$ – $10^{18}$  частиц в  $1 \text{ см}^3$ .

При анализе экспериментального материала по флуктуационным явлениям на основе подходов не-

линейной динамики показано [4], что описание осцилляций примесного фототока в монокристаллах  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  < $K$ > различными методами (Фурье- и фликкер-шумовой спектроскопии, реконструкции динамики по временному ряду, вычисления характеристических показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя) однозначно указывает на реализацию в исследуемой системе динамического (детерминированного) хаоса.

В настоящем сообщении представлены результаты анализа исследуемых процессов методами нелинейной неравновесной термодинамики с установлением причин потери устойчивости и возникновения критических явлений, а также математического моделирования кинетики протекающих процессов с определением изменений в их поведении при изменении управляющего параметра в виде концентрации легирующего элемента.

### Термодинамический анализ протекающих процессов

Известно, что самоорганизация и формирование диссипативных структур может реализоваться

в системах любой природы только при состояниях, далеких от равновесия. В связи с этим для описания и прогноза эволюции общих свойств процессов, протекающих в таких системах, применяют подходы *нелинейной неравновесной термодинамики* [1, 5, 6].

В сильно неравновесных условиях система может эволюционировать к определенному стационарному состоянию, которое в общем случае не может быть описано с помощью выбранного соответствующим образом потенциала, аналогичного производству энтропии. Поэтому в нелинейной неравновесной термодинамике в качестве критерия устойчивости стационарного состояния выступает вторая производная вариации энтропии, которая – функция Ляпунова [1, 2, 5] (вариация параметра – отклонение от его значения в стационарных условиях). В соответствии с этим подходом при описании системы, находящейся вдали от равновесия, необходимо иметь информацию о знаке производной второй вариации энтропии. При этом, если

$$(\partial/\partial t)\rho\delta^2 S \geq 0,$$

то стационарное состояние для неравновесных систем, далеких от равновесия, устойчиво, а в случае, когда

$$(\partial/\partial t)\rho\delta^2 S < 0,$$

оно неустойчиво, при этом возможно возникновение критических явлений ( $S$  – энтропия,  $\rho$  – средняя плотность).

Если в качестве необратимых процессов рассматриваются только химические превращения, то, как было показано в [1, 5–7], соотношение для производной от второй вариации энтропии можно представить в следующем виде:

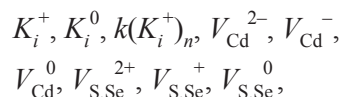
$$\int_V (\partial/\partial t)\rho\delta^2 S dV = \delta w \delta(A_w/T) dV,$$

где  $A_w$  – сродство химической реакции,  $w$  – скорость реакции,  $V$  – рабочий объем реактора,  $T$  – температура.

Данное соотношение показывает, что термодинамическая функция Ляпунова связана с приращением избытка энтропии за счет внутренних процессов и для оценки величины  $(\partial/\partial t)\rho\delta^2 S dV$  необходимо провести вычисление произведения  $\delta w \delta(A_w/T) dV$  в соответствии с кинетическими схемами элементарных стадий протекания химических реакций. Поэтому при решении такого типа задач, в первую очередь, необходимо обоснование кинетических схем протекающих процессов [3, 6].

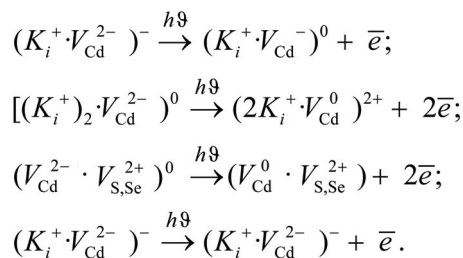
### Механизм фотохимических реакций, протекающих в монокристаллах $CdS_xSe_{1-x} <K>$

При интерпретации характера наблюдаемых явлений в кристаллах  $CdS_xSe_{1-x}$  и  $CdS_xSe_{1-x} <K>$  на основании анализа данных, приведенных в работах [8–11], предложен один из возможных вариантов механизма протекания в них фотохимических реакций. Согласно этим данным, при комнатной температуре в монокристаллах  $CdS_xSe_{1-x} <K>$  при облучении полихроматическим светом возможно образование частиц типа

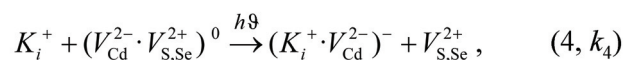
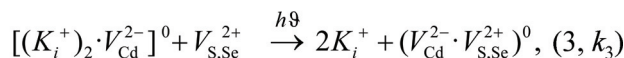
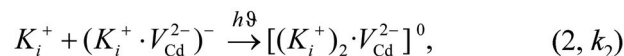
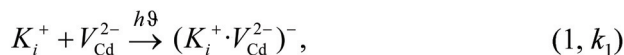


где  $K_i^+, K_i^0, k(K_i^+)_n$  – междоузельные ионы и атомы калия, а  $V_{Cd}^{2-}, V_{Cd}^-, V_{Cd}^0, V_{S,Se}^{2+}, V_{S,Se}^+, V_{S,Se}^0$  – соответствующие вакансии кадмия, серы и селена.

Для рассматриваемого типа полупроводников характерна электронная проводимость [9–12]. Сделано предположение, что источником электронов являются следующие фотостимулированные процессы:



При облучении кристаллов полупроводника полихроматическим светом, в соответствии с результатами [8–12], можно предположить протекающие фотохимические реакции следующего типа:



где  $k_1, k_2, k_3, k_4$  – константы скоростей соответствующих превращений.

При этом необходимо иметь в виду, что особенность систем, функционирующих вдали от термодинамического равновесия состоит в кинетической необратимости как брутто-процесса, так и

отдельных его стадий [13], и поэтому в предлагаемой кинетической схеме все промежуточные стадии считаются необратимыми.

Известно [5–7], что необходимыми условиями возникновения осцилляций аналитического сигнала при протекании процессов любого характера являются наличие автокаталитических стадий и реализация отрицательных обратных связей. В рассматриваемом механизме это учтено в стадиях 2 и 3, связанных с автокаталитическим образованием частиц  $K_i^+$ , а также в стадиях 1 и 2, обусловленных наличием обратных связей (взаимодействие образованных частиц ( $K_i^+ \cdot V_{Cd}^{2-}$ ) с ионами  $K_i^+$ ).

### Вычисление избыточного производства энтропии

Для получения выражения избыточного производства энтропии, как термодинамической функции Ляпунова, необходимо вычисление произведения  $\delta w \delta(A_w/T) dV$  для каждой стадии кинетической схемы. Введем следующие обозначения

$$K_i^+ = a; [V_{Cd}^{2-}] = b; K_i^+ \cdot V_{Cd}^{2-} = d;$$

$$[(K_i^+)_2 \cdot V_{Cd}^{2-}]^0 = e;$$

$$V_{S,Se}^{2+} = f; [(V_{Cd}^{2-} \cdot V_{S,Se}^{2+})^0] = g.$$

Тогда выражения для вариаций химического средства, отнесенных к температуре, для элементарных стадий обсуждаемой кинетической схемы можно представить в следующем виде

$$\delta(A_{w1}/T) = -(Q_1/T^2)\delta T + R(\delta a/a) + R(\delta b/b) - R(\delta d/d);$$

$$\delta(A_{w2}/T) = -(Q_2/T^2)\delta T + R(\delta a/a) + R(\delta d/d) - R(\delta e/e);$$

$$\delta(A_{w3}/T) = -(Q_3/T^2)\delta T + R(\delta e/e) + R(\delta f/f) - 2R(\delta a/a) - R(\delta g/g);$$

$$\delta(A_{w4}/T) = -(Q_4/T^2)\delta T + R(\delta a/a) + R(\delta g/g) - R(\delta d/d) - R(\delta f/f).$$

При этом вариации термодинамических потоков (скоростей реакции) для каждой стадии будут соответствовать:

$$\begin{aligned} \delta w_1 &= w_1(\delta a/a) + w_1(\delta b/b) + (E_1/RT^2)w_1\delta T; \\ \delta w_2 &= w_2(\delta a/a) + w_2(\delta d/d) + (E_2/RT^2)w_2\delta T; \\ \delta w_3 &= w_3(\delta e/e) + w_3(\delta f/f) + (E_3/RT^2)w_3\delta T; \\ \delta w_4 &= w_4(\delta a/a) + w_4(\delta g/g) + (E_4/RT^2)w_4\delta T. \end{aligned} \quad (3.29)$$

При использовании этих соотношений производная термодинамической функции Ляпунова

для приведенной кинетической схемы в явном виде имеет следующий вид (подробно процедура вычисления  $\delta w$  и  $\delta(A_w/T)$  обсуждена в работах [6, 7]):

$$\begin{aligned} (\partial/\partial t)\rho\delta^2 S dV &= V\{[(\delta a/a)^2 R(w_1 + w_2 + w_4) + \\ &+ (\delta b/b)^2 R(w_1) + (\delta d/d)^2 R(w_2) + (\delta e/e)^2 R(w_3) + \\ &+ (\delta f/f)^2 R(w_3) + (\delta g/g)^2 R(w_4) + \\ &+ (\delta a/a)(\delta b/b)R(2w_1) - (\delta a/a)(\delta d/d)R(w_1 - \\ &- 2w_2 + w_4) - (\delta a/a)(\delta e/e)R(w_2 + 2w_3) - \\ &- (\delta a/a)(\delta f/f)R(2w_3 + w_4) + (\delta a/a)(\delta g/g)R(2w_4) \\ &- (\delta b/b)(\delta d/d)R(w_1) - (\delta e/e)(\delta d/d)R(w_2) + \\ &+ (\delta e/e)(\delta f/f)R(2w_3) - (\delta e/e)(\delta g/g)R(w_3) - \\ &- (\delta g/g)(\delta f/f)R(w_3 + w_4) - (\delta g/g)(\delta d/d)R(w_4) - \\ &- (\delta T/T^2)(\delta a/a)[w_1(Q_1 - E_1) - w_2(Q_2 - E_2) + \\ &+ 2w_3E_3 + w_4(Q_4 - E_4)] + \\ &+ (\delta T/T^2)(\delta b/b)[w_1(Q_1 - E_1)] - \\ &- (\delta T/T^2)(\delta d/d)[w_1E_1 + w_2(Q_2 - E_2) + w_4E_4] - \\ &- (\delta T/T^2)(\delta e/e)[w_2E_2 + w_3(Q_3 - E_3)] - \\ &- (\delta T/T^2)(\delta f/f)[w_3(Q_3 - E_3) + w_4E_4] - \\ &- (\delta T/T^2)(\delta g/g)[w_3E_3 + w_4(Q_4 - E_4)] + \\ &+ (\delta T^2/T)[(-1/RT^2) \sum_{i=1}^4 w_i E_i Q_i]\}. \end{aligned}$$

На основе анализа полученного соотношения можно определить причины, вызывающие потерю устойчивости системы и перехода ее к новому качественному состоянию. Слагаемые, отвечающие за протекание прямых реакций, в анализируемом выражении соответствуют:

$$\begin{aligned} &[(\delta a/a)^2 R(w_1 + w_2 + w_4) + (\delta b/b)^2 R(w_1) + \\ &+ (\delta d/d)^2 R(w_2) + (\delta e/e)^2 R(w_3) + \\ &+ (\delta f/f)^2 R(w_3) + (\delta g/g)^2 R(w_4)]. \end{aligned}$$

Они являются квадратичными формами, вследствие чего имеют положительный знак. Последнее, в свою очередь, способствует повышению устойчивости системы.

Для проявления химической неустойчивости необходимо наличие в выражении для избыточного производства энтропии слагаемых с отрицательным знаком.

Поскольку за автокаталитическое образование одного из компонентов реакции ( $K_i^+$ ) отвечают стадии 2 и 3, то в выражении производной термодинамической функции Ляпунова появляются слагаемые с отрицательным знаком, имеющие вид:

$$\begin{aligned}
& -R[(\delta a/a)(\delta b/b)(2w_1) + \\
& + (\delta a/a)(\delta d/d)(w_1 + 2w_2) + \\
& + (\delta a/a)(\delta e/e)(w_2 + 2w_3) - \\
& - (\delta a/a)(\delta f/f)(2w_3) + (\delta b/b)(\delta d/d)(w_1) + \\
& + (\delta e/e)(\delta d/d)(w_2) + (\delta e/e)(\delta g/g)(w_3) + \\
& + (\delta g/g)(\delta f/f)(w_3)].
\end{aligned}$$

В том случае, когда вклад этих членов будет преобладать, т.е. выражение для избыточного производства энтропии принимает отрицательный знак, процесс становится неустойчивым, и возможна реализация критических явлений в виде образования диссипативных структур.

Одно из условий возникновения процессов самоорганизации в различных системах состоит в реализации отрицательных обратных связей. Поэтому необходимо также учитывать вклад в производную термодинамической функции Ляпунова слагаемых, связанных с наличием такого типа связей.

В соответствии с рассмотренной кинетической схемой обратная связь осуществляется в результате образования частицы  $[(K_i^+)_2 \cdot V_{Cd}^{2-}]^-$  (1) и взаимодействия ее с междуузельными ионами калия  $K_i^+$  (2). В этом случае в выражении для производной второй вариации энтропии появляются слагаемые, которые имеют отрицательный знак:

$$\begin{aligned}
& -R[(\delta a/a)(\delta b/b)(2w_1) + \\
& + (\delta a/a)(\delta d/d)R(w_1 + 2w_2) + \\
& + (\delta a/a)(\delta e/e)R(w_2) + \\
& + (\delta b/b)(\delta d/d)R(w_1) + \\
& + (\delta e/e)(\delta d/d)R(w_2)].
\end{aligned}$$

В случаях преобладания вклада указанных факторов могут также возникать критические явления.

Таким образом, результаты, полученные при проведении анализа рассматриваемых процессов на основе подходов нелинейной неравновесной термодинамики, показывают, что в исследуемой системе возможно возникновение химических неустойчивостей. Причины образования диссипативных структур заключаются, в первую очередь, в наличии автокаталитических стадий и обратных динамических связей при протекании фотохимических процессов в кристаллах  $CdS_xSe_{1-x} <K>$ .

### Математическое моделирование

Математические модели, используемые для описания кинетических закономерностей хими-

ческих процессов, представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений нелинейного типа, полученных на основе рассмотрения стадийного механизма протекающих процессов. Главное достоинство прямых кинетических подходов к описанию неравновесных процессов состоит в наличии алгоритмов получения решения кинетических уравнений и удобных процедурах их анализа.

В соответствии с предложенным выше механизмом протекания фотохимических процессов, в качестве математической модели использовали систему из шести автономных обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
d[A]/dt' &= -k_1[A] \cdot [B] - k_2[A] \cdot [D] + \\
& + 2k_3[E] \cdot [F] - k_4[A] \cdot [G], \\
d[B]/dt' &= -k_1[A] \cdot [B], \\
d[D]/dt' &= -k_1[A] \cdot [B] - k_2[A] \cdot [D] + \\
& + k_4[A] \cdot [G], \\
d[E]/dt' &= k_2[A] \cdot [D] + k_3[E] \cdot [F], \\
d[F]/dt' &= -k_3[E] \cdot [F] + k_4[A] \cdot [G], \\
d[G]/dt' &= k_3[E] \cdot [F] - k_4[A] \cdot [G],
\end{aligned}$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[D]$ ,  $[E]$ ,  $[F]$  и  $[G]$  – концентрация частиц  $K_i^+$ ,  $(K_i^+ \cdot V_{Cd}^{2-})$ ,  $[(K_i^+)_2 \cdot V_{Cd}^{2-}]^0$ , вакансий  $V_{Cd}^{2-}$ ,  $V_{S,Se}^{2+}$  и  $[(V_{Cd}^{2-} \cdot V_{S,Se}^{2+})^0]$  соответственно,  $t'$  – время.

Следует отметить, что в работе [4] на основании процедуры реконструкции аттрактора по временному ряду было получено, что размерность фазового пространства, определяющая минимальное число компонентов, которое необходимо учитывать при составлении математической модели, равно шести. Анализ и решение обсуждаемой системы дифференциальных уравнений позволяет выявить наиболее важные общие динамические свойства обсуждаемой модели.

Проведение анализа такого типа систем нелинейных дифференциальных уравнений и, особенно, интерпретация получаемых результатов достаточно затруднительны. Поэтому проведено упрощение модели в целях уменьшения числа уравнений. Во-первых, можно считать, что исходные концентрации частиц легирующих примесей  $K_i^+$ ,  $K_i^0$ ,  $k(K_i^+)_n$  и вакансий  $V_{Cd}^{2-}$ ,  $V_{Cd}^-$ ,  $V_{Cd}^0$ ,  $V_{S,Se}^{2+}$ ,  $V_{S,Se}^+$ ,  $V_{S,Se}^0$  постоянны. Во-вторых, используя принцип квазистационарности, можно принять, что концентрации  $[(K_i^+)_2 \cdot V_{Cd}^{2-}]^0$  (1, 2) и  $(V_{Cd}^{2-} \cdot V_{S,Se}^{2+})^0$  (3, 4) также остаются постоянными. Используя уравнения материального баланса, концентрации промежуточных веществ можно



выразить через исходные концентрации частиц легирующих примесей и в результате уменьшить число кинетических уравнений до двух:

$$dC_x/dt' = -(k_1 + k_4)C_x - k_2 C_x C_y + 2k_3 (C_A - C_x - C_y),$$

$$dC_y/dt' = (k_1 + k_4)C_x - k_2 C_x C_y,$$

где  $C_x = [K_i^+]$ ,  $C_y = [K_i^+ \cdot V_{Cd}^{2-}]$ ,  $C_A = [K_i^+]$ ,

$(C_A - C_x - C_y) = [(K_i^+)_2 \cdot V_{Cd}^{2-}]^0$ ,  $t'$  – время.

### Качественный анализ математической модели

Для проведения качественного анализа и численного интегрирования систему уравнений следует привести к безразмерному виду [15, 16] путем введения новых переменных:

$$x = \omega C_{x,y} = \eta C_y, t = \delta t', a = C_A, \omega = k_3/k_1,$$

$$\eta = k_2/k_3.$$

После подстановки новых переменных и проведения необходимых преобразований получим:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{\delta} - (k_1 + k_4) \frac{x}{\omega} - k_2 \frac{x}{\omega} \frac{y}{\eta} + 2k_3 \left( a - \frac{x}{\omega} - \frac{y}{\eta} \right),$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\eta}{\delta} (k_1 + k_4) \frac{x}{\omega} - k_2 \frac{x}{\omega} \frac{y}{\eta},$$

а обозначив через  $\delta = k_3$ ,  $\varepsilon = k_1 k_2 / k_3^2$ ,  $\mu = (k_1 + k_4) / k_3$ ,  $\rho = k_3 / k_1$ ,  $\varphi = k_3^2 / (k_1 k_2)$ , систему уравнений можно записать в безразмерном виде:

$$dx/dt = -\mu x - xy + 2(\rho a - x - \varphi y),$$

$$dy/dt = \varepsilon(\mu x - xy).$$

При качественном анализе систем уравнений такого типа необходимо определить тип их стационарного состояния. Решая систему алгебраических уравнений

$$-\mu x - xy + 2(\rho a - x - \varphi y) = 0,$$

$$\varepsilon(\mu x - xy) = 0,$$

получим, что неподвижная (стационарная) точка является единственной с координатами  $\bar{x} = 0$ ,  $\bar{y} = \rho a / \varphi$ .

Матрица Рауса–Гурвица, с помощью которой можно проанализировать устойчивость стационарного состояния, записывается в виде

$$\begin{vmatrix} -\mu - \rho a / \varphi - 2 - \lambda & -2 \\ -\mu - \rho a / \varphi & -\lambda \end{vmatrix}.$$

Тогда характеристический многочлен можно записывать в виде

$$\det |A - \lambda E| = 0.$$

При этом коэффициенты характеристического уравнения  $\lambda^2 - T\lambda + \Delta = 0$  будут равны:

$$T = (\rho a / \varphi + \mu + 2); \Delta = 2\varepsilon(\mu\varphi - \rho a).$$

В рассматриваемом случае  $T > 0$ , поэтому стационарное состояние неустойчиво, причем особая точка относится к типу «неустойчивый фокус». Из этого стационарного состояния возможна бифуркация «неустойчивый фокус – предельный цикл», т.е. бифуркация типа Андронова–Хопфа [3, 16]. Это указывает на возможность возникновения в исследуемой системе критических явлений в виде колебательного (флуктуационного) режима.

### Численный анализ математической модели

Численный анализ математической модели, составленной на основе предложенного механизма, основан на проведении анализа критических явлений и их эволюции при изменении некоторых параметров, входящих в уравнения модели. Нами в качестве управляющего параметра были выбраны исходные концентрации частиц легирующих примесей  $K_i^+$ ,  $K_i^0$ ,  $k(K_i^+)_n$ . Компьютерное представление частного решения системы такого типа уравнений получается после приближенного интегрирования системы с использованием определенного численного алгоритма [17]. Для решения поставленной задачи нами была использована программа, предложенная в [18]. Изменяя величины управляющего параметра с малым шагом, были получены решения в виде зависимостей концентрации  $X_i$  и  $Y_i$  ( $X_i = [K_i^+]$ ;  $Y_i = [K_i^+ \cdot V_{Cd}^{2-}]$ ) от времени и концентрации  $X_i$  от концентрации  $Y_i$  (фазовые портреты). Эти результаты для случая, когда  $a = 10^{-3}$ ,  $10^{-5}$  и  $10^{-7}$ ;  $\mu = 10^{-2}$ ;  $\varphi = 1,1 \cdot 10^2$ ;  $\rho = 1,1 \cdot 10^2$ ;  $\varepsilon = 10^{-7}$  имеют вид, представленный на рис. 1–3.

Результаты численного эксперимента показали, что система дифференциальных уравнений, рассматриваемая в качестве математической модели, при значениях управляющего параметра (концентрации частиц  $K_i^+ a = 10^{-7} - 10^{-3}$  моль / дм<sup>3</sup> ( $10^{16} - 10^{20}$  частиц в 1 см<sup>3</sup>). Эти величины сопоставимы с экспериментальными значениями концентраций легирующего компонента ( $10^{15} - 10^{18}$  частиц в 1 см<sup>3</sup>), при которых возникают флуктуационные явления.

Таким образом, рассмотренная нами модель удовлетворительно описывает кинетические закономерности фотохимических процессов, протекающих в колебательном режиме в кристаллах  $CdS_xSe_{1-x} <K>$ .

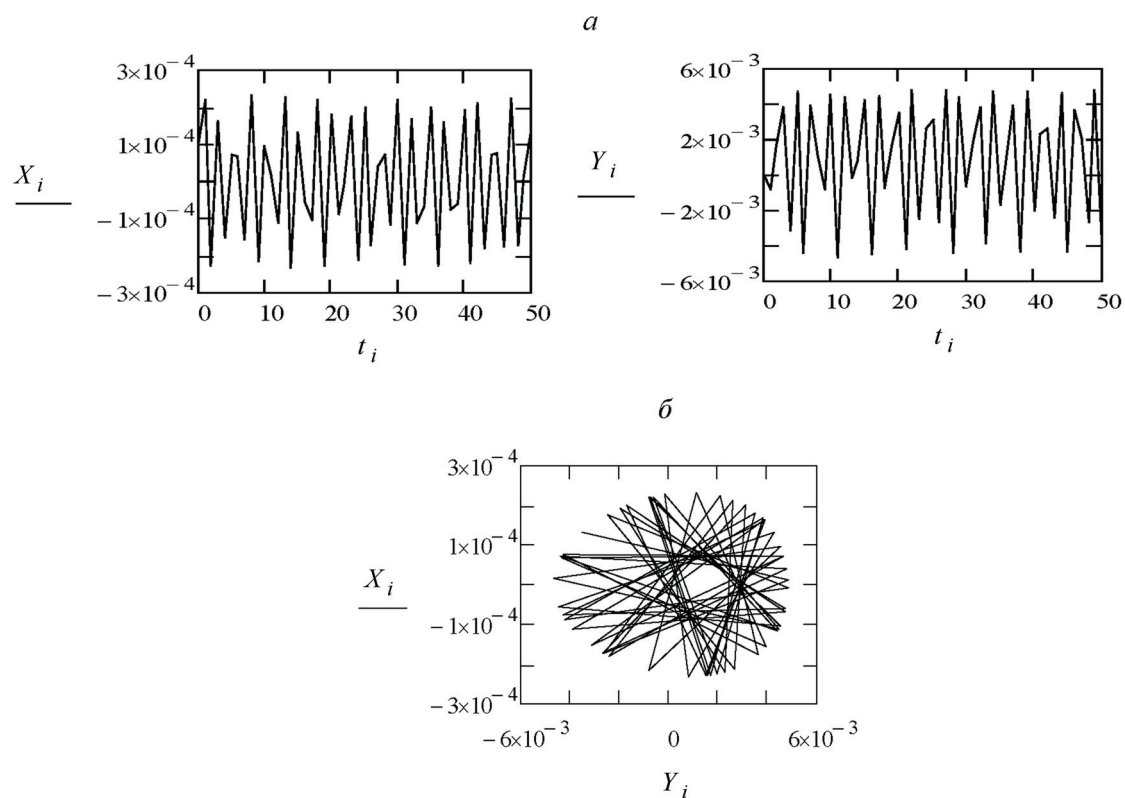


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации частиц  $X_i$  и  $Y_i$  от времени при  $a = 10^{-7}$  (*a*); фазовый портрет системы в координатах  $X_i - Y_i$  (*б*)

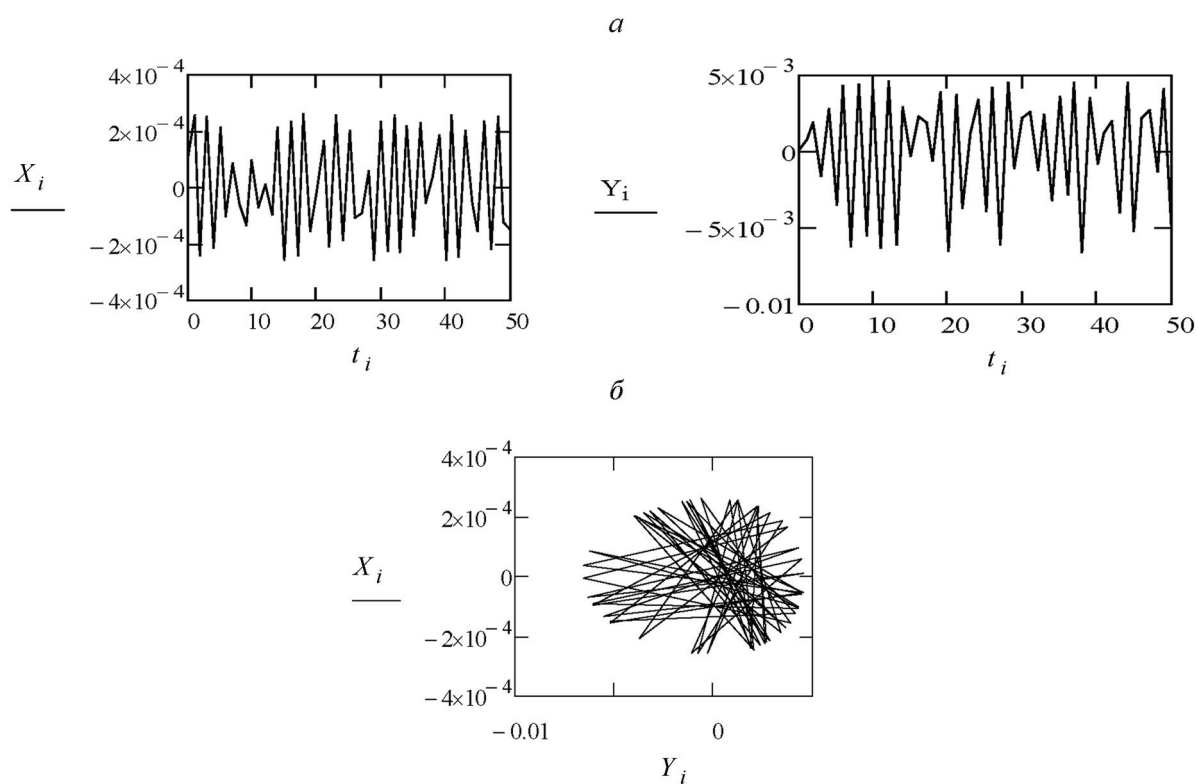


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации частиц  $X_i$  и  $Y_i$  от времени при  $a = 10^{-5}$  (*a*); фазовый портрет системы в координатах  $X_i - Y_i$

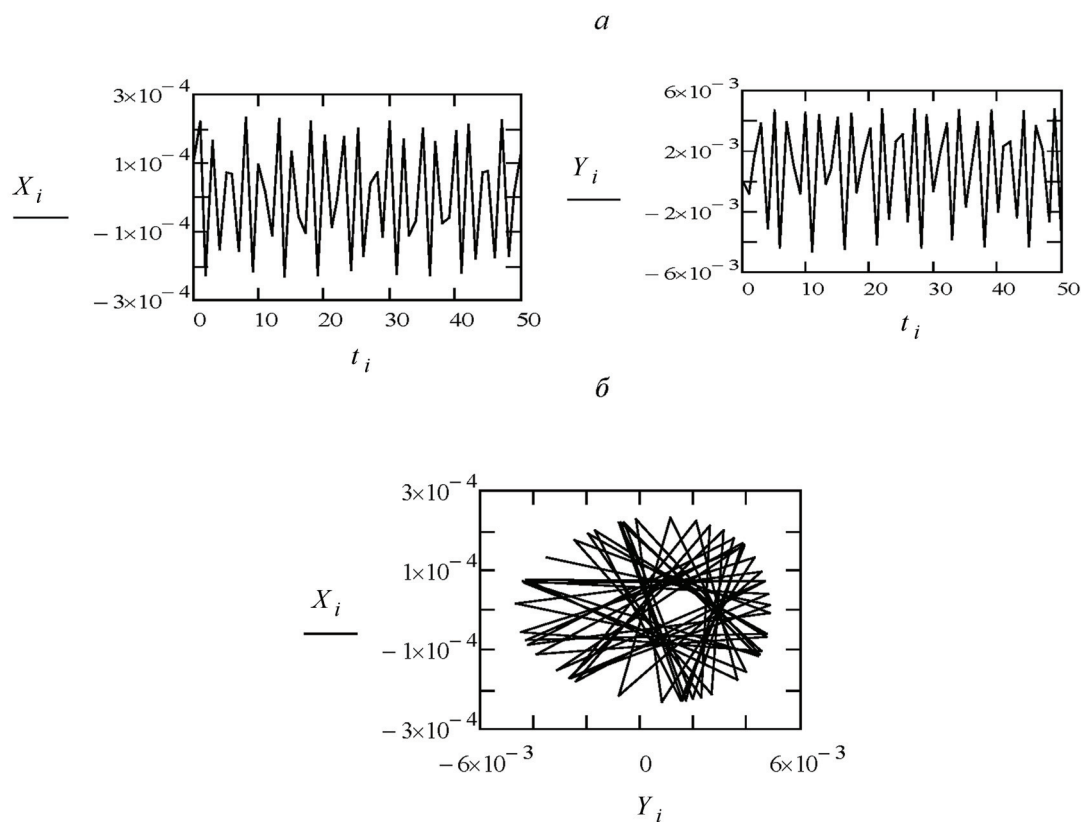


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации частиц  $X_i$  и  $Y_i$  от времени при  $a = 10^{-3}$  (а); фазовый портрет системы в координатах  $X_i$ - $Y_i$  (б)

Работа выполнена на базе Научно-образовательных центров ДГУ «Нанотехнологии» и «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования ДГУ «Аналитическая спектроскопия».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С., Вертегел А.А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. М., 2001.
2. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М., 2006.
3. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) 2009. Т. 56. № 6. С. 74 (Magomedbekov U.G. Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81. N 1. P. 247).
4. Магомедбеков У.Г., Хамидов М.М., Рабаданов М.Х. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2018. Т. 59. № 3. С. 205.
5. Пригожин И., Канденуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М, 2002.
6. Магомедбеков У.Г. Окисление биосубстратов в колебательном режиме. Махачкала, 2002.
7. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. // Вестн. Дагестанского государственного университета. Ест. науки. 2011. Вып. 6. С. 210.
8. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., 1991.
9. Wawobek E.I., Wessels B.W. // Thin Solid Films. 1983. V.102. N 3. P. 251.
10. Физика соединений  $A^2B^6$  / Под редакцией А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. М., 1986.
11. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М-д.М. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Ест. науки. 2010. № 5 (159). С. 52.
12. Dean P.I. // Phys. Stat. Sol. 1984. Vol. 81. N 2. P. 625.
13. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 6. С. 330 (Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova2. Kh.M. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2013. Vol. 68. N 6. P. 281)

14. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М., 2011.
15. Немыцкий В.В., Степанов В.В. Качественная теория дифференциальных уравнений. М., 2017.
16. Баутин Н.Н. Поведение динамических систем вблизи границ области устойчивости. М., 1984.
17. Куркина Е.С. Моделирование нелинейных явлений в физико-химических системах. С подробными примерами в MATLAB. М., 2016.

Поступила в редакцию 18.04.18  
После доработки 15.06.18  
Принята к публикации 05.09.18

## FLUCTUATIONS OF THE IMPURITY PHOTOCONDUCTIVITY IN CRYSTALS OF CADMIUM SULPHOSELENIDE DOPED WITH POTASSIUM: NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS AND MATHEMATICAL MODELING

U.G. Magomedbekov<sup>1\*</sup>, M.M. Khamidov<sup>1</sup>, M.Kh. Rabadanov<sup>1</sup>,  
G.D. Soltamuradov<sup>2</sup>, I.I. Khasanov<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Dagestan State University; <sup>2</sup>Chechen State University; \*e-mail: ukhgmag@mail.ru)

The results of analysis by methods of nonlinear nonequilibrium thermodynamics and mathematical modeling of fluctuations of the impurity photoconductivity in monocrystals sulfoselenides of cadmium doped potassium when they are irradiated by impurity light. Based on nonlinear thermodynamics, it is established that the loss of stability of the system and the manifestation of critical phenomena is possible when the system under study implemented autocatalytic stage and a negative feedback. Based on the results of the qualitative analysis and numerical integration of the mathematical model obtained, what implements one stationary state of the type “unstable focus”; the conclusion is made about the occurrence of critical phenomena as a result of bifurcation of Andronov-Hopf type of the singular point in the limit cycle; it is shown that the proposed mathematical model satisfactorily describes the regularities of manifestation of the fluctuation effects.

**Key words:** sulphoselenide cadmium, alloying, potassium, monocrystal, impurity photoconductivity, fluctuations, nonequilibrium thermodynamics, mathematical modeling, bifurcation.

**Сведения об авторах:** Магомедбеков Ухумаали Гаджиевич – зав. кафедрой неорганической химии, советник при ректорате ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», профессор, докт. хим. наук (ukhgmag@mail.ru); Хамидов Марасилав Магомедович – профессор кафедры физики конденсированного состояния и наносистем ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», докт. физ.-матем. наук (hamidov06@mail.ru); Рабаданов Муртазали Хулатаевич – зав. кафедрой физики конденсированного состояния и наносистем, ректор ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», профессор, докт. физ.-матем. наук (rab\_mur@mail.ru); Хасанов Исхак Ильманович – зав. кафедрой общей химии ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет», доцент, канд. хим. наук (khasanov\_1951@mail); Солтамуратов Гилани Дикалуевич – доцент кафедры общей химии ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет», канд. хим. наук (gelani.soltamuradov@yandex.ru).