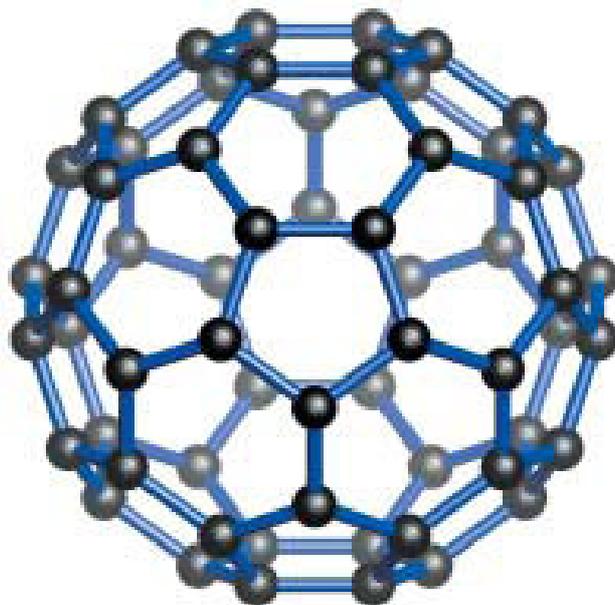


---

## I BÖLMƏ

## OPTO VƏ NANOELEKTRONİKA



**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ  $BaGa_2Se_4$ ,  
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ  $Ce^{3+}$**

**Б.Г. Тагиев<sup>1,2</sup>, С.А. Абушов<sup>1</sup>, О.Б. Тагиев<sup>1,3</sup>, Р.Ф. Мехтиев<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана,

<sup>2</sup>Национальная Академия Авиации <sup>3</sup>Филиал МГУ им.М.В.Ломоносова в Баку

<sup>4</sup>Бакинский Государственный Университет

sabushov@physics.ab.az

*Исследовано влияние  $Ce^{3+}$  на фотолюминесценцию (ФЛ) поликристаллов  $BaGa_2Se_4$  в интервале температур 77–300К. Установлено, что наблюдаемые в спектрах ФЛ кристаллов  $BaGa_2Se_4$ : Се широкие полосы излучения с максимумами при 456 и 50нм обусловлены внутрицентровыми переходами  $5d-^2F_{7/2}$  и  $5d-^2F_{5/2}$  ионов  $Ce^{3+}$ . Из температурной зависимости интенсивности излучения  $Ce^{3+}$  определена энергия активации гашения ФЛ, составляющая 0.054эВ.*

**ВВЕДЕНИЕ.** Соединения, синтезируемые в системе М–Ga–S(Se) можно объединить в группу с общей формулой  $I I_n- I I I_2- VI_m$  (где  $n=1, 2, 3, 4, 5$ ;  $m=n+3$ ; II–двухвалентные катионы Eu, Yb, Sm, Ca, Ga, Ba, Sr; III–трехвалентные катионы Ga, Al, In; VI–халькогены–S и Se) [1-4].

Активированные 4f элементами соединения в системе М–Ga–S(Se) могут быть активной средой полупроводниковых лазеров, люминесцентных ламп, экранов цветных дисплеев и других систем отображения информации [5-7]. Эти соединения имеют ширину запрещенной зоны 3,0-4,4эВ и эффективно преобразуют энергию электрического поля, рентгеновского и ультрафиолетового излучений, а также электронных пучков в видимый свет. Спектр возбуждения данных соединений охватывает область от вакуумного ультрафиолета до 500нм.

Одним из малоизученных соединений в системе М–Ga–S(Se) является  $BaGa_2Se_4$ . Соединение  $BaGa_2Se_4$  кристаллизуется в орторомбической решетке [2, 8, 9]. Параметры решетки:  $a=10.506\text{Å}$ ,  $b=6.319\text{Å}$ ,  $c=10.662\text{Å}$  [9]. В структуре  $BaGa_2Se_4$  атомы Ba находятся в частных 16(e), 8(a) и 8(b) позициях в пространственной группе  $C_{2v}$ , имея в качестве ближайших соседей восемь атомов Se. О кристаллической структуре и некоторых физических свойствах этого соединения сообщается в работе [2]. Однако в этой работе нет подробной информации о люминесцентных свойствах  $BaGa_2Se_4$ . Представляет интерес исследование люминесцентных свойств кристаллов  $BaGa_2Se_4$ , активированных ионами редкоземельных элементов, как с точки зрения выяснения механизма фотолюминесценции, так и с точки зрения их практического применения. Для этой цели нами были получены кристаллы  $BaGa_2Se_4$  и  $BaGa_2Se_4$ :Ce.

**ЭКСПЕРИМЕНТ.** Поликристаллы  $BaGa_2Se_4$  и  $BaGa_2Se_4$ :Ce синтезированы из бинарных соединений BaSe и  $Ga_2Se_3$ , взятых в стехиометрических соотношениях твердофазной реакцией в графитизированных ампулах, откачанных до  $10^{-4}$ мм рт. ст. Активатор  $Ce^{3+}$  в виде  $CeF_3$  добавлялся в шихту перед синтезом. Синтез проводился при  $1000^\circ\text{C}$  в однотемпературной печи в течение 4 часов. После синтеза проводился отжиг в течение 24 часов при  $700^\circ\text{C}$ . ФЛ исследована в интервале температур 77–300К. Источником возбуждения служил непрерывный He–Cd лазер ( $\lambda=441.6\text{нм}$ ). Регистрация спектра излучения производилась на установке СДЛ-1. Приемником излучения являлся ФЭУ–39А.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** На рис.1 представлены спектры ФЛ поликристаллов  $BaGa_2Se_4$  при температурах 77К (крив. 1) и 300К (крив. 2). Как видно из этого рисунка, при 300К спектр представляет собой бесструктурную широкую

полосу с максимумом при 521нм, охватывающую область длин волн 420–600нм, а при 77К -спектр охватывает широкую область (440–760нм) и состоит из трех перекрывающихся широких полос с максимумами при 531, 586 и 676нм. Полосы с максимумами при 531 и 676нм по интенсивности близки, а интенсивность полосы при 586нм-слабее их интенсивностей.

Авторами работы [10] было установлено, что в монокристаллах  $BaGa_2Se_4$  имеются донорные уровни, связанные с вакансиями селена и акцепторный уровень, связанный с вакансиями щелочноземельного катиона. Учитывая это, можно предложить предполагаемый механизм переходов, связанный с полосами излучения с максимумами при 531нм, 586нм и 676нм в спектре ФЛ поликристаллов  $BaGa_2Se_4$ . Полосы с максимумами 531нм и 676нм и 586нм, скорее всего, связаны с переходами из донорных уровней на акцепторный уровень, т.е. с рекомбинацией донорно-акцепторных пар.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ поликристалла  $BaGa_2Se_4$ , активированного Се при температурах 77 (крив. 1), 116 (крив. 2) и 205К (крив. 3). Видно, что эти спектры охватывают широкую спектральную область (425–750нм) и состоят из трех перекрывающихся широких полос с максимумами при 456, 506 и 646нм и одного плеча при 550нм. С ростом температуры интенсивность коротковолновых максимумов и плеча резко уменьшается, энергетическое положение их не изменяется.

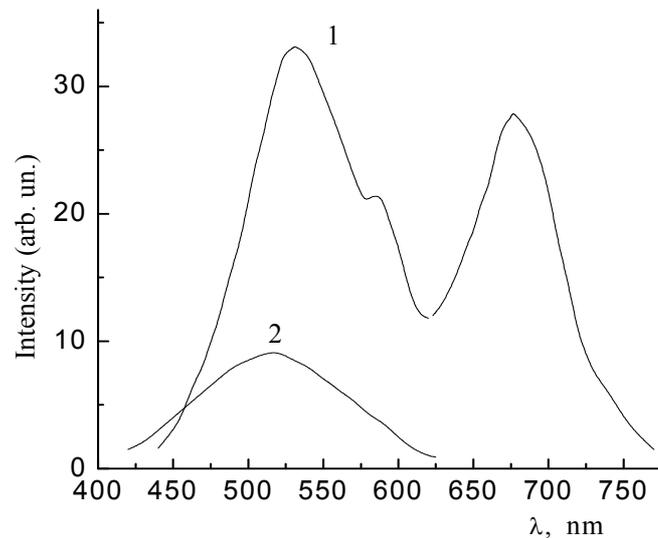


Рис. 1. Спектры ФЛ неактивированного кристалла  $BaGa_2Se_4$  при 77 К (1) и 300 К (2).

Температурные зависимости интенсивности полос излучения с максимумами при 456нм(1) и 506нм(2) кристалла  $BaGa_2Se_4:5\%Ce$  в координатах  $\lg I$  и  $10^3/T$  представлена на рис.3. Видно, что в области температур 77–142К интенсивность слабо зависит от температуры, а дальнейший рост последней приводит к резкому уменьшению интенсивности обеих полос. При этом ход зависимости интенсивности от температуры для обеих полос одинаков. В области температур 142-300 К зависимость  $\lg I \sim 10^3/T$  носит линейный характер. По наклону этой зависимости определена энергия активации температурного гашения ФЛ, которая составляет 0.054эВ.

Кинетика ФЛ иона  $Se^{3+}$  для полос излучения 456 и 503нм при 77К в полулогарифмическом масштабе в координатах  $\lg I$  и  $t$  представлена на рис.4. Как видно из рисунка кривая спада интенсивности состоит из двух экспоненциальных участков. На начальном участке кривые затухания имеют одинаковый ход, а за этими участками следует более медленный экспоненциальный участок. Из этих участков определены постоянные времени затухания 36и 300нс, соответственно. Первое значение соответствует времени

жизни возбужденного состояния иона  $\text{Ce}^{3+}$ , а второе—по видимому, связано дефектами—уровнями захвата, т.е. ловушками, которые свойственны селеногаллату бария.

Сравнение спектров ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$  (рис. 1) и  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4: 5\%\text{Ce}$  (рис. 2) показывает, что полосы излучения с максимумами при 456 и 506нм, наблюдаемые в спектре второго, в спектре первого отсутствуют и с ростом процентного содержания Ce растет интенсивность этих полос, а энергетическое положение их не изменяется. Кроме того, зависимость интенсивности этих полос от температуры, как было показано выше, одинакова. Эти факты показывают, что наблюдаемые полосы излучения  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4: 5\%\text{Ce}$  максимумами при 456 и 506нм связаны с внутрицентровыми переходами  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ,  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  иона  $\text{Ce}^{3+}$ .

Сравнение спектров ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$  (рис. 1) и  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4: 5\%\text{Ce}$  (рис. 2) показывает, что полосы излучения с максимумами при 456 и 506нм, наблюдаемые в спектре второго, в спектре первого отсутствуют и с ростом процентного содержания Ce растет интенсивность этих полос, а энергетическое положение их не изменяется. Кроме того, зависимость интенсивности этих полос от температуры, как было показано выше, одинакова.

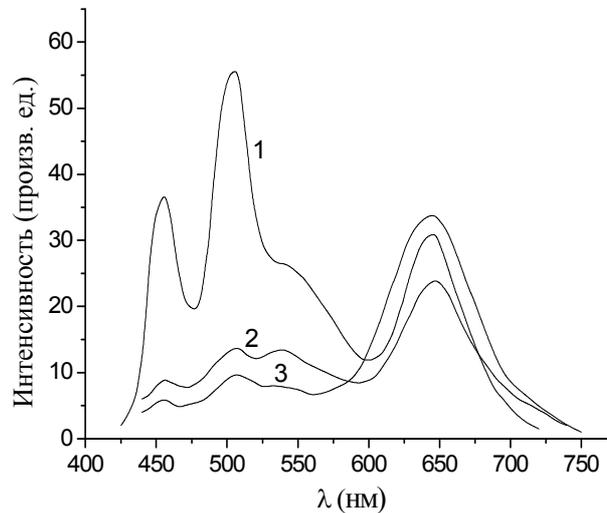


Рис. 2. Спектры ФЛ кристалла  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4: 5\%\text{Ce}^{3+}$  при температурах: 1- 77 К, 2-116 К, 3- 205 К.

Эти факты показывают, что наблюдаемые полосы излучения  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4: 5\%\text{Ce}$  максимумами при 456 и 506нм связаны с внутрицентровыми переходами  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ,  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  иона  $\text{Ce}^{3+}$ .

Сравнение спектров ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$  (рис. 1) и  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4: 5\%\text{Ce}$  (рис. 2) показывает, что полосы излучения с максимумами при 456 и 506нм, наблюдаемые в спектре второго, в спектре первого отсутствуют и с ростом процентного содержания Ce растет интенсивность этих полос, а энергетическое положение их не изменяется. Кроме того, зависимость интенсивности этих полос от температуры, как было показано выше, одинакова. Эти факты показывают, что наблюдаемые полосы излучения  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4: 5\%\text{Ce}$  максимумами при 456 и 506нм связаны с внутрицентровыми переходами  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ,  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  иона  $\text{Ce}^{3+}$ .

В большинстве соединений типа  $\text{II-III}_2\text{-VI}_m$  четверт катионных мест пуст [11] и у них имеется большое количество стехиометрических пустот. Стехиометрические пустоты, расположенные в решетке периодически, не обладают свойствами дефектов. Поэтому исчезновение полос люминесценции с максимумами при 531, 586 и 676нм в спектре ФЛ кристалла  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4: 5\%\text{Ce}$  (рис. 3) можно объяснить таким образом.

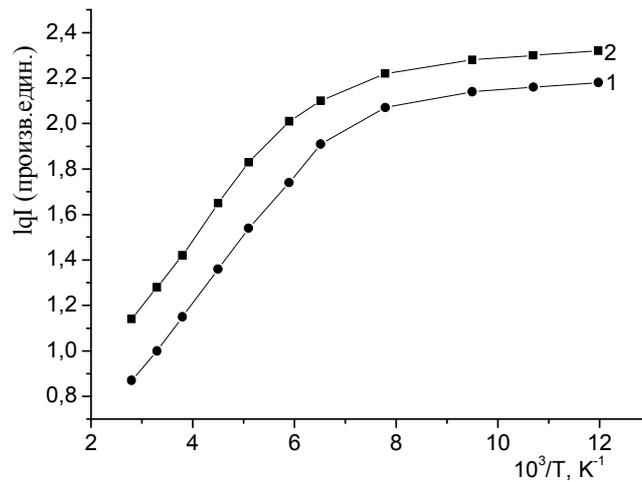


Рис.3. Температурные зависимости полос излучения с максимумами при 456нм(1) и 506нм(2) кристалла BaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ce.

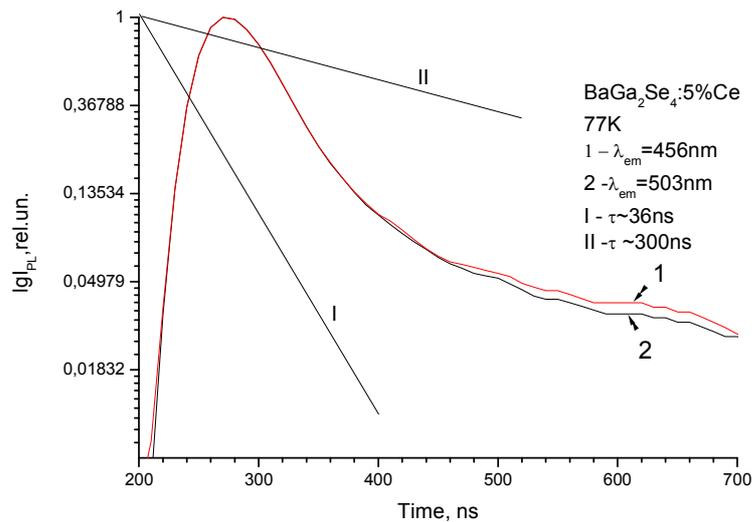


Рис. 4. Кинетика затухания фотолуминесценции Ce<sup>3+</sup> в поликристалле BaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> при 77K.

При введении ионов Ce<sup>3+</sup> в кристаллическую решетку BaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> часть вакансий Ва, являющаяся акцепторами, замещают ионы активатора (Ce<sup>3+</sup>) и исчезает канал излучательной рекомбинации, обусловленный донорно–акцепторными парами, которые имеются в кристаллах BaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>[10].

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Таким образом, активирование поликристаллов BaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ионами Ce<sup>3+</sup> приводит к исчезновению в его спектре ФЛ полос излучения, связанных с донорно-акцепторными парами. Из температурной зависимости интенсивности полос с максимумами при 456нм и 506нм определена энергия активации термического гашения излучения иона Ce<sup>3+</sup>, которая равна 0.054эВ. Из кинетики затухания полос излучения Ce<sup>3+</sup> определено время жизни возбужденного состояния, равное 36нс.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-BGM-2-BRFTF-1-2012/2013-07/02/1

## ЛИТЕРАТУРА

1. Davolos M.R., Garcia A., Fousser C.F., and Hegenmuller P. // J. Solid State Chemstry, **83**, 316 (1989).
2. Donahue P.C. and Hanlon J.E. // J. Elektrochem. Sos. **121**, 137(1974).
3. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Нифтиев Г.М. и др.// Неорг. Мат., **28**, 2269 (1992) .
4. Тагиев О.Б., Брискина Ч.М., Золин., В.М., Нифтиев Г.М., Маркушев В.М., Асланов Г.К. //Всесоюзная конференция по физике, химии и техническому применению халькогенидов. Тезисы докладов, Тблиси (1983) 50.
5. Iida Seishi, Matsumoto Tamao, Mamedov N., Tagiev O., Bayramov A., Jabbarov R, Tagiev B. //Jpn,J. Appl. Phys. **36**, 857 (1997) .
6. Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Tagiev O.B., Jabbarov R.B., Musaeva N.N., Kasumov U.F. // Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 434 (2000) .
7. Benalloul P, Barthou C., Benoit J. //Appl. Phys. Lett., **63**, 154 (1993).
8. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Джаббаров Р.Б., Касумов У.Ф., Мусаева Н.Н., Абушов С.А., Казимова Ф.А. //Материалыконф. Посвящ. 80-летнему юбилею Г. Алиева, Баку (2003) 41.
9. Edwards J.G. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **479**, 125 (2004) 125.
10. Sung- Hyu Ch., Moon-Seog-Jin, Wha-Tek Kim, J. // Korean Phys. soc. **47**, 872 (2005).
11. Горюнова. Н.А. // Сложные алмазоподобные полупроводникию, М.: Сов. радио, (1968) 265 с.

### МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ ПО РАЗМЕРАМ И ШИРИНЕ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ИЗ СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ И ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

**Ф.А. Рустамов, Н.Х. Дарвишов, М.З. Мамедов,  
В.Э. Багиев, Е.Ю. Боброва, Х.О. Гафарова**

*Бакинский Государственный Университет, НИИ Физических Проблем,  
Отдел Физики Полупроводников*

*Разработана методика определения распределения наночастиц кремния по размерам и ширине запрещенной зоны в пористом кремнии. Получены образцы пористого кремния n-типа, исследованы их спектры люминисценции и возбуждения, которые были проанализированы на основе существующей феноменологической теории фотолюминесценции и определены подгоночные параметры теории. Установлено, что исследованные образцы пористого кремния являются ансамблем наночастиц с размерами от ~1.5 нм до ~2.8 нм и шириной запрещенной зоны от ~2 эВ до ~3.2 эВ, распределенными с различными плотностями вероятности.*

Общепринятой моделью видимой фотолюминесценции (ФЛ) в пористом кремнии (ПК) является квантово-размерный эффект. При уменьшении размеров наночастиц кремния в ПК ширина запрещенной зоны увеличивается, а благодаря релаксации правила отбора по квазиимпульсу значительно увеличивается вероятность оптических переходов, что и приводит к увеличению интенсивности и смещению спектров ФЛ в видимую область. Однако, только кванто-размерный эффект не может описать все на-

блюдаемые особенности спектров ФЛ. Энергия, соответствующая максимуму в спектрах ФЛ пористого кремния, обычно меньше чем оптическая ширина запрещенной зоны на некоторую величину  $\Delta E_{\text{lok}}$ , а полуширина этих спектров аномально большая. Обычно при анализе спектров излучения в ПК с помощью феноменологической теории ФЛ [1-3] за разницу между шириной запрещенной зоны и максимумом спектра фотолюминесценции принимается  $\Delta E_{\text{lok}} = E_s + E_b$ , с постоянными значениями энергии поверхностных состояний  $E_s = 0.07\text{эВ}$  и энергии связи экситона  $E_b=0.05\text{эВ}$ . Хотя эти постоянные значения могут быть приемлемы для наночастиц размера  $>2.5\text{нм}$ , для наночастиц меньшего размера ( $<2.5\text{нм}$ ) эти значения изменяются и становятся зависимыми от размеров наночастиц, технологии формирования, способа окисления, окружающей среды и т.д. Между тем, некорректное определение значения  $\Delta E_{\text{lok}}$  при применении феноменологической теории ФЛ может привести к неточностям при определении параметров наночастиц.

Совместный анализ спектров ФЛ и спектров возбуждения фотолюминесценции (СВЛ) могут дать более полную и точную информацию как о значении  $\Delta E_{\text{lok}}$ , так и о параметрах нанокристаллов в пористом кремнии. Спектры СВЛ, являясь нечувствительными к состоянию поверхности, содержат в себе информацию об оптической ширине запрещенной зоны и могут быть использованы для изучения специфических процессов возбуждения, ответственных за фотолюминесценцию, а спектры ФЛ содержат информацию как о локализованных в запрещенной зоне излучательных рекомбинационных уровнях, так и о распределении наночастиц по размерам.

В данной работе слои пористого кремния были получены методом химического травления на монокристаллических подложках n-типа Si с удельным сопротивлением  $0.1\text{ Ом}\cdot\text{см}$  и ориентацией (111).

Все полученные образцы ПК обладали видимой ФЛ при комнатной температуре.

На Рис.1 показаны спектры ФЛ исследованных слоев ПК сформированных на пластинках n-тип Si при различных временах формирования. Возбуждение проводилось при длине волны  $320\text{нм}$ . Как видно из рисунка, с увеличением времени формирования ПК положение максимума ФЛ незначительно смещается с  $1.93\text{эВ}$  до  $1.86\text{эВ}$  и полуширина уменьшается с  $0.45\text{эВ}$  до  $0.42\text{эВ}$ .

Для всех полученных образцов также были исследованы спектры СВЛ. Была проведена экстраполяция этих спектров прямыми линиями в координатах  $(I_{\text{PLE}}\text{h}\nu)^{1/2}$  от  $\text{h}\nu$  в низкоэнергетической области спектра. Пересечение этих прямых с осью  $\text{h}\nu$  позволила нам вычислить средние значения оптической ширины запрещенной зоны. Оказалось, что при увеличении времени формирования ПК, она незначительно уменьшается от  $2.51\text{эВ}$  до  $2.4\text{эВ}$ .

На основе этих данных размеры нанокристаллитов были оценены по формуле  $E_g = E_{g0} + \Delta E_{\text{QC}}$ .

Здесь  $E_{g0}=1.12\text{эВ}$  ширина запрещенной зоны объемного кристаллического кремния,  $\Delta E_{\text{QC}} = C/L^n$  уширение запрещенной зоны из-за квантово-размерного эффекта,  $L$  средний размер нанокристаллитов в нм, а  $E_g$  ширина запрещенной зоны ПК.

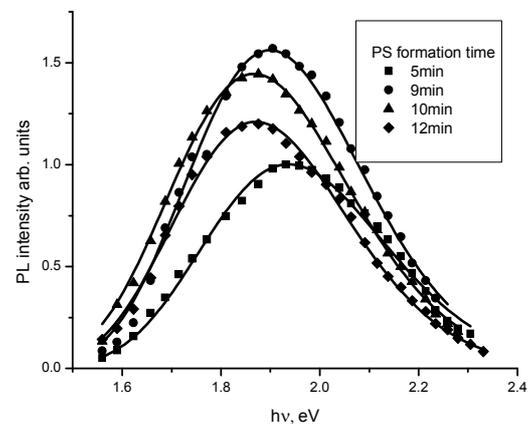


Рис.1 Спектры ФЛ пористого кремния. Точки-эксперимент, сплошные линии- теория.

Постоянные  $C$  и  $n$  связаны с квантово-размерным эффектом, и следуя работам [4, 5], мы использовали значения  $C=3.73$  и  $n=1.39$ .

Из спектров ФЛ и СВЛ видно значительное различие в значениях максимума спектра ФЛ и ширины запрещенной зоны, что указывает на то, что хотя поглощение происходит в нанокристаллах кремния через переходы зона-зона, ФЛ происходит благодаря излучательной рекомбинации через локализованные в запрещенной зоне уровни [6, 7]. Поэтому энергия излученного фотона будет меньше, чем ширина запрещенной зоны на некоторую величину  $\Delta E_{lok}$ :  $E_{PL} = E_{g0} + \Delta E_{QC} - \Delta E_{lok}$ .

Глубина залегания этих локализованных в запрещенной зоне излучательных уровней может зависеть как от технологии формирования образцов ПК, так и от размеров нанокристаллов. Теоретическое определение значения  $\Delta E_{lok}$  затруднительно, так как возможны различные каналы излучательной рекомбинации. Поэтому в данной работе мы определяли значение  $\Delta E_{lok}$  из сравнения экспериментальных данных по СВЛ и ФЛ, как разность между измеренным средним значением ширины запрещенной зоны и максимумом ФЛ. Для образцов ПК, время формирования которых было 5, 9, 10 и 12 мин значения  $\Delta E_{lok}$  оказались равными соответственно 0.576, 0.5, 0.525 и 0.545eВ.

Основываясь на этих экспериментальных данных, мы с помощью феноменологической теории ФЛ проанализировали спектры излучения с целью определения распределения нанокристаллитов кремния как по размерам, так и по ширине запрещенной зоны. Для анализа спектров ФЛ была использована формула для интенсивности ФЛ, полученная на основе феноменологической теории ФЛ в предположении логнормального распределения [1, 8]. На Рис.1 сплошными линиями показаны подгоночные кривые ФЛ. Видно довольно удовлетворительное совпадение расчетных кривых с экспериментальными данными. Это позволило нам определить значения подгоночных параметров теории и получить плотность вероятности распределения наночастиц по размерам (Рис. 2). Как видно из рисунка, исследованные образцы ПК представляют набор наночастиц с размерами от  $\sim 1.5$  нм до  $\sim 2.8$  нм и зависящими от технологических параметров средними размерами.

На Рис.3 представлены вычисленные на основе определенных из спектров ФЛ значений подгоночных параметров кривые плотности вероятности распреде-

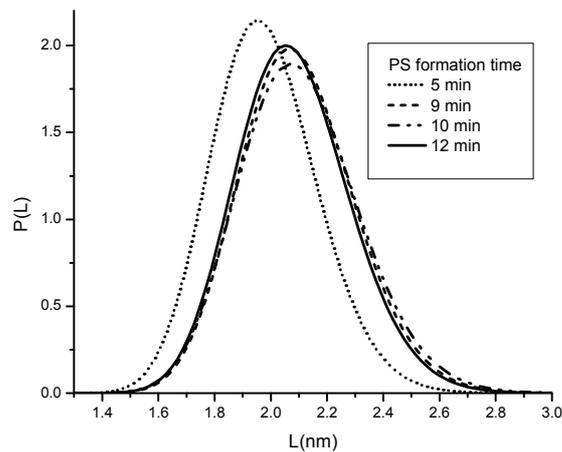


Рис.2. Плотность вероятности распределения наночастиц кремния по размерам

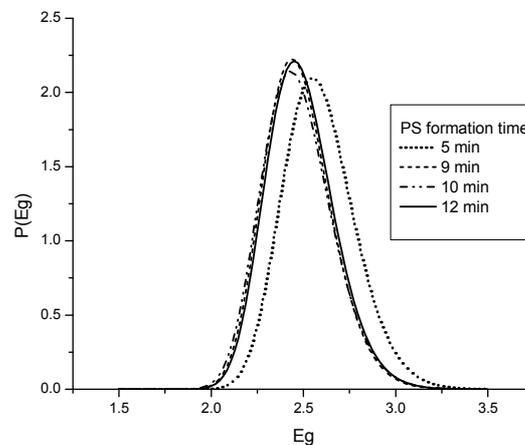


Рис.3. Плотность вероятности распределения наночастиц кремния по ширине запрещенной зоны

ления ширины запрещенной зоны нанокристаллов кремния в исследованных образцах.

Как видно из рисунка, в полученных образцах ПК имеются наночастицы с значениями ширины запрещенной зоны от  $\sim 2\text{эВ}$  до  $\sim 3.2\text{эВ}$  распределенными с различными значениями вероятности и средними значениями зависящими от технологических параметров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Md. N. Islam, Satyendra Kumar, J. Appl. Phys. 93, 3 (2003) 1753.
2. A. Ramirez-Porras, S.Z. Weisz, Surf. Sci. 15, 2-3 (2002) 18.
3. B. Bessais, H. et al., Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 1815.
4. C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, Phys. Rev. B 48, 15 (1993) 11024.
5. C. Meier, A. Gondorf, S. Luttjohann, A. Lorke, J. Appl. Phys. 101 (2007) 103112-1.
6. F.A. Rustamov, N.H. Darvishov, M.Z. Mamedov, E.Y. Bobrova, H.O. Qafarova, J. Lumin. 131, 10 (2011) 2078.
7. F.A. Rustamov, N.H. Darvishov, M.Z. Mamedov, E.Y. Bobrova, H.O. Qafarova, Azerb. J. Physics. 18, 3 (2012).
8. V. A. Belyakov, et al., Adv. Opt. Tech. 2008 (2008) 279502.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ НАТУРАЛЬНОГО ЦЕОЛИТА (КЛИНОПТИЛОЛИТА) С ИОНАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

**В.И. Орбух, Г.М. Эйвазова, Б.Г. Саламов,\* Н.Н. Лебедева, Ч.Г. Ахундов**

*Бакинский Государственный Университет*

*\* Department of physics, faculty of sciens, Gazi University*

*Институт Физики НАН Азербайджана*

*В настоящей работе исследуются диэлектрические спектры природного клиноптилолита при комнатной температуре и атмосферном давлении в интервале частот до  $10^6$  Гц. Измерения проводились на образцах высокой плотности: пластина, вырезанная из моноблока природного цеолита; пластина, модифицированная ионами серебра, и пластина, модифицированная наночастицами серебра. Исследуется влияние постоянного электрического поля на величины диэлектрического отклика  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для пластины, содержащей наночастицы серебра.*

**Введение.** Цеолиты- природные минералы, благодаря строго определенным размерам пор и внутренних полостей ( $\approx 4\text{А}$ ), являются хорошими сорбентами и проявляют способность к ионному обмену. Цеолит представляет собой микропористую «губку» с объемом пор до 50% объема каркаса.

На основе рентгенографического и спектрального химического анализа была установлена принадлежность исследуемого нами природного цеолита к высококремнеземным цеолитам типа клиноптилолит.

В настоящей работе исследуются диэлектрические спектры пластин натурального клиноптилолита и клиноптололита, модифицированного ионами серебра и наночастицами серебра.

### **Эксперимент.**

*Материалы.* В качестве объекта исследования был использован природный цеолит клиноптилолит: сингония–моноклинная, пространственная группа симметрии  $C2/m$ , параметры элементарной ячейки:  $a=1.761$ ,  $b=1.780$ ,  $c=0.741\text{нм}$ ,  $V=115.2$  химический состав, подтвержденный проведенным нами рентгенографическим анализом,

содержал  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -11.36,  $\text{SiO}_2$  -67.84,  $\text{Na}_2\text{O}$  -1.25,  $\text{MgO}$  -0.49,  $\text{P}_2\text{O}_5$  -0.11,  $\text{SO}_3$  -0.03,  $\text{K}_2\text{O}$  -3.01,  $\text{CaO}$  -0.29,  $\text{TiO}_2$  -0.08,  $\text{MnO}$  -0.078,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -1.19,  $\text{KJ}$  -11.64%. Из моноблока, сформированного в недрах Земли, вырезались бруски, которые после механической обработки становились плоскопараллельными пластинами.

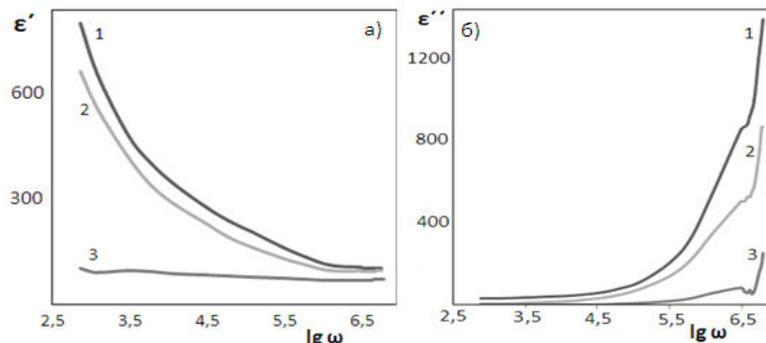
Для внедрения ионов серебра в цеолит применялась методика ионного обмена. Пластина цеолита на сутки помещалась в раствор  $\text{AgNO}_3$  в ионизованной воде, затем промывалась и высушивалась. Концентрация раствора составляла 1 мол. Далее для создания из внедренных ионов  $\text{Ag}^+$  наночастиц серебра пластина опускалась в раствор боргидрата натрия  $\text{NaBH}_4$  на 40 сек, где первоисходит химическое восстановление ионов для наночастиц.

*Метод измерения.* Электрические свойства полученных образцов измеряли методом импедансной спектроскопии [1, 2]. Для измерения образцы помещались между двумя плоскими отполированными металлическими прижимными электродами сэдвич геометрии на входе к прибору E7-20 (измеритель имметанса LRC, в диапазоне частот 200Гц- 1МГц). Измерения проводились при комнатной температуре, при атмосферном давлении и влажности воздуха 0.85%. Толщины пластин цеолита, цеолита с ионами  $\text{Ag}^+$  и цеолита с наночастицами были, соответственно, 1,95см, 2,32см и 2,1см, а диаметр контакта был 0,5 см.

Полученные образцы также подвергались воздействию постоянного электрического поля. Для этого они помещались в кассету с двумя прижимными электродами, на которые от источника постоянного напряжения подавалось поле до 300В в течении 4 часов. После этого на образце снова измерялись диэлектрические спектры через разные промежутки времени: через 1 час, через день, 3 дня и 15 дней после воздействия постоянным полем.

**Результаты эксперимента.** Из измеренных на приборе E7-20 емкости  $C$  и сопротивления  $R$  были вычислены значения реальной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей диэлектрической проницаемости для полученных образцов. На рис.1 показаны частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) для цеолита, цеолита с ионами  $\text{Ag}^+$  и цеолита с наночастицами  $\text{Ag}$ . Видно, что зависимость  $\epsilon'$  от частоты имеет релаксационный характер, который выражается снижением  $\epsilon'$  с ростом частоты для всех образцов. Как видно, кривые на графиках различаются в области частот 120Гц – 10кГц. Наименьшие значения  $\epsilon'$  на образце натурального цеолита (кривая 3), наибольшее  $\epsilon'$  для образца с ионами серебра (кривая 1), на образце с наночастицами серебра  $\epsilon'$  меньше, чем на ионном (кривая 2).

Исследования показали, что внешнее поле оказывает влияние только на диэлектрические свойства образца с наночастицами серебра. После пребывания в поле ( $E=2\text{кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ ) диэлектрический отклик возрастает. Причем, этот рост зависит от времени, прошедшего после отключения постоянного поля.

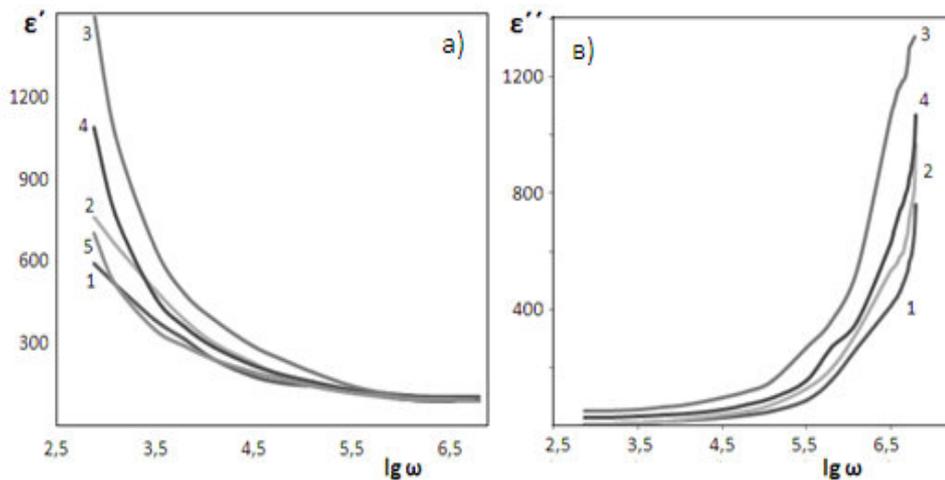


**Рис. 1** Частотная зависимость реальной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости цеолита с ионами  $\text{Ag}^+$ (1), с наночастицами  $\text{Ag}$ (2) и цеолита(3)

На рис.2 показаны частотные зависимости реальной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей диэлектрической проницаемости, соответствующие измерениям после отключения постоянного поля для цеолита с наночастицами серебра. Кривая 1 соответствует измерениям на образце, который не подвергался действию постоянного поля, а кривые 2, 3, 4 и 5 измерения на образце после отключения поля, соответственно, через 1 час, 1 день, 3 дня и 15 дней.

Существенное (на два порядка) увеличение отклика цеолита с серебром (кривые 1, 2 Рис.1.) по сравнению с природным цеолитом (кривые 3 рис.1) связано с тем, что серебро относится к группе благородных металлов.

Тогда такая разница объясняется слабым связыванием ионов серебра со стенками поры цеолита. Как видно из кривых 1 и 2 (рис.1) отклик цеолита с ионами серебра не больше отклика цеолита, содержащего наночастицы серебра не более, чем на 10%. Отсюда следует, что в образцах с наночастицами диэлектрический отклик определяется положительными ионами серебра (так же как и в чисто ионном кристалле). После выдержки в электрическом поле образца с наночастицами серебра отклик сначала увеличивается, а затем возвращается к состоянию, близкому к исходному.



**Рис. 2.** Частотная зависимость реальной (а) и мнимой (в) частей диэлектрической проницаемости цеолита с наночастицами Ag: 1 – до поля; 2 - после поля; 4 – через сутки; 3 - через 3 дня; 5 – через 15 дней.

Сразу после прекращения действия поля отклик изменился незначительно (кривые 1, 2 рис.2), не более, чем на 20%. В дальнейшем он существенно (в 2 раза, как видно из рис.2, кривые 2,3) увеличивается, после чего вновь возвращается к исходным значениям. Всё это происходит на протяжении 15 дней (кривая 5 рис.2). Такая долговременная динамика указывает на превращения происходящие с наночастицами серебра. Измеренные нами диэлектрические спектры мы объясняем так. Из-за большой проводимости наночастиц серебра поле из них вытесняется в пространство между ними. Поэтому из наночастиц начинается инжекция электронов, которые покидают пору, при этом число свободных ионов серебра в поре пока не изменилось. Именно поэтому сразу после снятия поля отклик почти не меняется. Постепенно кулоновское отталкивание между ионами серебра на поверхности наночастицы приводит к их распаду на свободные ионы. Похожий механизм окисления атомов серебра в электрическом поле рассматривался в работах [3, 4].

Этим объясняется увеличение отклика в последующие дни, так как диэлектрический отклик определяется концентрацией ионов в поре. В дальнейшем система при-

ходит в равновесие и возвращается в исходное состояние, когда отклик такой же как и до приложения поля. Механизм восстановления равновесия -это взаимное притяжение между положительным зарядом, накопившемся в порах цеолита и отрицательным зарядом на электродах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Macdonald J. Ross.//Annals of Biomedical Engineering. 1992. V. 20. P. 289.
2. Minbrik S., Labal V., Berka M.//Journal of Optoelectronics and Advanced Mat. 2007. V. 9. No. 6. P. 1592.
3. Deparis O., Kazansky P.G., Abdolvand A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 6. P. 872--874.
4. Podlipensky A., Abdolvand A., Seifert G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. N 46. P. 17699--17702.

## СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОТКЛИКА НЕЛИНЕЙНОГО ДЕТЕКТОРА ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ $TlInSe_2$

С.Г. Абдинова<sup>1</sup>, Д.Дж. Аскеров<sup>1</sup>, И.Г. Аббасов<sup>1</sup>, В.Г. Мамедов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия

<sup>2</sup>Высшая Военная Школа им. Г.Алиева

*В статье приведен спектральное распределение отклика детектора на основе  $TlInSe_2$ . Приведены расчетные и экспериментальные кривые распределение отклика нелинейного детектора излучение на основе  $TlInSe_2$*

Спектральное распределение эффективности  $f(E)$  и отклика  $I(E)$  являются важными характеристиками детекторов и детекторных материалов. Первая рассчитывается методом Монте-Карло, который, как известно, позволяет решать задачи о поглощении радиации в ограниченных средах. Такие расчеты для твердотельных детекторов проводились рядом авторов [1-3].

Расчет спектра  $I(E)$  в линейном случае также не составляет труда, так как, исключая область очень малых энергий  $E$ , он идентичен спектру  $f(E)$ . Однако, как правило, полупроводники с высокой чувствительностью к радиации, такие, как CdSe, CdTe,  $TlInSe_2$ , -имеют сублинейную амперваттную характеристику (ABX). В этом нелинейном случае упомянутая идентичность уже не имеет места. Вид  $f(E)$  определяется уже не только процессом генерации свободных зарядов (как для  $f(E)$  или  $I(E)$  в линейном случае), но также и процессами обмена между зоной разрешенных состояний и локальными центрами запрещенной зоны. Существенно влияет на  $I(E)$  в нелинейном случае также и неравномерность поглощения радиации по глубине образца.

В настоящей работе показано, что при определенных условиях расчет  $I(E)$  в нелинейном случае может быть проведен на основе данных по  $f(E)$  с использованием некоего параметра  $s \leq 1$ , получаемого аналитически и содержащего сведения о форме экспериментальных ABX детектора.

Как упоминали, кристаллы  $TlInSe$  имеют сублинейную ABX. Она может быть представлена степенной функцией  $I \sim G^\alpha$ , где I-отклик детектора, G-мощность излуче-

ния, поглощенная в образце, а показатель  $\alpha \leq 1$  определяется экспериментально [4]. Следовательно, для случая равномерного (слабого) поглощения спектр  $I(E)$  можно описать следующим соотношением:

$$I(E) = I(E') \left\{ \frac{G(E)}{G(E')} \right\}^{\alpha} \quad (1)$$

Здесь  $E'$  - любое фиксированное значение энергии из рассматриваемого интервала.

Для спектра  $I_F(E)$ , приведенного к равной плотности, потока энергии излучения  $F$ , в соотношении (1)  $G$  можно заменить на  $f$ :

$$I_F(E) = I(E') \left\{ \frac{f(E)}{f(E')} \right\}^{\alpha} . \quad (2)$$

В общем случае соотношения (1) и (2) нуждаются в коррекции, учитывающей влияние нелинейности в условиях неравномерного поглощения радиации по толщине образца. Для этого рассмотрим отношение

$$s(E) = \frac{I(E)}{\bar{I}(E')} , \quad (3)$$

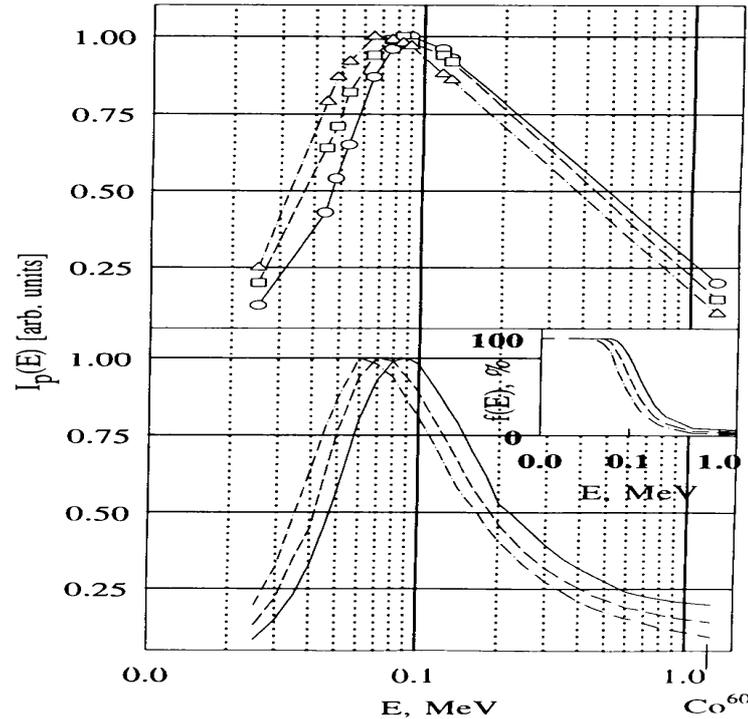
где  $I$  и  $\bar{I}$  – отклик образца для двух предельных случаев: отсутствия диффузионного выравнивания и, наоборот, "мгновенного" диффузионного выравнивания по толщине образца концентрации свободных зарядов, генерированных радиацией.

Рассмотренный коэффициент  $s$  корректирует эффект, обусловленный Нелинейностью детектора в условиях неоднородного поглощения радиации и приводящий к относительному снижению чувствительности детектора с длинноволновой стороны спектра. Эффект тем значительнее, чем сильнее поглощение и отклонение АВХ от линейной, т.е. чем больше  $\mu d$  и меньше  $\alpha$ .

На рис.1 приведены экспериментальные кривые спектров  $I_p(E)$  для образцов  $TlInSe_2$  различной толщины. В нижней части того же рисунка - кривые, рассчитанные экспериментально для тех же образцов. Показатель степени  $\alpha$  для исследованных образцов составлял 0.5.

В расчетных спектрах, как и в экспериментальных, наблюдаем наличие широкого максимума, его смещение с изменением толщины образцов, крутой спад с длинноволновой стороны спектра и пологий - с коротковолновой.

О правомерности описанной методики расчета говорит, помимо схожести общего вида расчетного и экспериментального спектров, также и согласие по такой количественной характеристике спектра, как отношение отклика в максимуме спектра к отклику в точке  $E=1.25$ МэВ. Для образцов с толщиной  $d=0.05$ см, 0.104см и 0.21см расчет дает значения 10.75, 7.04 и 5.05 соответственно, а измерения по исследованной группе образцов дали средние результаты : 10, 7 и 5.



**Рис.1.** Экспериментальные (верхняя часть рисунка) и расчетные (нижняя часть рисунка) кривые спектрального распределения отклика образцов TlInSe<sub>2</sub> с толщиной  $d = 0.21$  см (сплошная), 0.104 см (штриховая) и 0.05 см (штрихпунктирная линии). В углу нижнего рисунка-кривые эффективности  $f(E)$  соответствующих образцов.

**ВЫВОДЫ.** Расчет спектрального распределения отклика полупроводникового детектора с нелинейной характеристикой возможен на основе данных по эффективности, полученных методом Монте-Карло. Нелинейность характеристики и неоднородность поглощения радиации в объеме чувствительного элемента учитываются с помощью корректирующего коэффициента  $s \leq 1$ . Данный метод расчета не требует сведений о рекомбинационных и иных захватных процессах в полупроводнике. Он используется, когда можно пренебречь влиянием диффузии на распределение концентрации генерируемых радиацией свободных зарядов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Caroli et al. Nucl. Instr. and Meth. A322 (1992) ,39
2. U. Corti et al. Nucl. Instr. and Meth. A322 (1992) 591
3. U. Bottigli et al. Nucl. Instr. and Meth. A338 (1994) 549
4. И.В. Алексеев. Изв. РАН, Неорг. матер., 28, 2404, 1992
5. С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.1963
6. В.П. Машкевич. Защита от ионизирующих излучений. Справ., М., 1982

## **Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> MONOKRİSTALINDA FOTOKEÇİRİCİLİYİN TEMPERATUR SÖNMƏSİ**

**L.H. Həsənova, Ə.Z. Məhəmmədov, S.Ə. Cahangirova, M.S. Muradova**

*Bakı Dövlət Universiteti*

[rovshan63@rambler.ru](mailto:rovshan63@rambler.ru)

*Mürəkkəb quruluşlu Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> monokristalında fotokeçiriciliyin temperatur sönməsi öyrənilmiş, alınan nəticə qadağan olunmuş zonada iki tip s- və r-rekombinasiya mərkəzlərinin və t-tip tutma mərkəzlərinin olmasına əsasən izah olunur.*

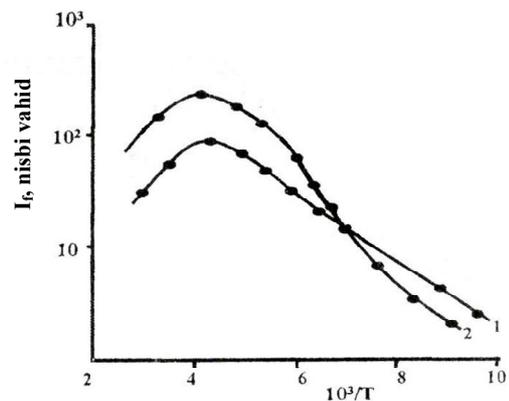
CuInS<sub>2</sub> – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sisteminin hal diaqramının tədqiqi bu sistemdə yeni üçqat Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> birləşməsinin alındığını göstərmişdir [1]. Ərimə temperaturu 1080<sup>0</sup>C olan birləşmə polimorfizmə malikdir və 800<sup>0</sup>C-də başqa modifikasiyaya keçir. Rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərmişdir ki, Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> monokristalı monoklin struktura malikdir və onun parametrləri

$$a = 6,60 \text{ \AA}; c = 8,12 \text{ \AA}; \beta = 89; z = 1.$$

Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> tezbuxarlanan bütün maddələrin sintezi zamanı istifadə edilən təhlükəsizlik tədbirlərinin nəzərə alındığı xüsusi sobalarda sintez olunmuş və yavaşəritmə üsulu ilə təkmil monokristallı göyərdilmişdir. Alınmış monokristallar metallik parıltıya və layvari quruluşa malikdir. Baxılan işdə 77-300K temperatur intervalında və 1,00–2,50eV enerji diapazonunda Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> monokristalının fotokeçiriciliyinin xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Lazımı ölçüdə nümunələr monolit monokristaldan kəsilərək hazırlanır və təbii halda kəsilmiş layların səthi güzgü parıltısına malik olduğundan, onların mexaniki işlənməyə ehtiyacı olmur. Nümunələrə gümüş pastasından omik kontakt qoyulmuşdur. Fotokeçiriciliyin ölçülməsi spektral ayırma qüvvəsi 10–15 Å olan modulyasiya metodu ilə aparılmışdır. Ölçülən nümunələr monoxromatordan sonra qoyulmuş kriostatda yerləşdirilmişdir. Modulyasiya tezliyindəki siqnal B9-2 sinxron detektoru ilə U2-6 gücləndiricisinə qeyd olunmuşdur.

Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> monokristalında fotokeçiriciliyin tədqiqi kristalın yüksək həssaslığa malik olduğunu göstərmişdir. Baxılan kristalın lüks-ampere xarakteristikasında super-xətti oblast müşahidə olunur. Bir qayda olaraq belə asılılıq kristalın qadağan olunmuş zonasında iki tip rekombinasiya mərkəzinin cəld və yavaş mərkəzlərin və t-tutma mərkəzinin olması ilə izah olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, mərkəzlərdən biri yapışma mərkəzi digəri isə rekombinasiya mərkəzi rolunu oynadıqda maddənin həssaslığı və elektronun yaşama müddəti bir neçə tərtib artır, lüks-ampere xarakteristikası super-xətti olur. Xarici şəraiti dəyişdirdikdə yapışma mərkəzi rekombinasiya mərkəzinə çevrilir və lüks-ampere xarakteristikası yenidən xətti olur.

Mərkəzlərin yapışma mərkəzindən rekombinasiya mərkəzinə çevrilməsi hər bir mərkəzə aid demarkasiya səviyyələrinin vəziyyətindən asılıdır. Bunları dəqiqləşdirmək üçün təcrübə məlumatları araşdırmaq lazımdır. Bu məqsədlə işdə Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> monokristalında işığın temperatur sönməsi öyrənilmişdir. Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> kristallarında termik sönmə müxtəlif kristallarda ölçülmüşdür. Bunun üçün nümunələr məxsusi oblastdan



Şəkil 1. Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>9</sub> monokristalında fotocərəyanın temperatur asılılığı

( $h\nu > 1,45 \text{ eV}$ ) işıqla işıqlandırılaraq nümunələrin temperaturu dəyişdirilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, 100–150K temperatur intervalında  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  monokristalında fotocərəyan temperaturdan zəif asılıdır. Temperatur yüksəldikcə fotokeçiriciliyin sönməsi müşahidə olunur (Şəkil 1).

Lüks-ampere xarakteristikası kimi həm optik, həm də termik sönmə iki tip  $s$ - və  $r$ -mərkəzlərinin və  $t$ -tip tutma mərkəzlərinin olmasına əsasən izah olunur. Belə qəbul olunur ki,  $s$ - və  $r$ -mərkəzləri böyük asimetriyaya malikdir ( $S_{pr} \gg S_{nr}$ ). Məxsusi işıqla işıqlanma zamanı keçirici zona elektronlarla, valent zonası isə dəşiklərlə dolur.  $r$ -mərkəzinin dəşikləri tutma en kəsiyi böyük olduğundan dəşiklərin bir hissəsi  $r$  mərkəz tərəfindən tutulur. Nümunənin temperaturu 300K-dən yuxarı olduqda elektronların valent zonasından  $r$ -səviyyəsinə keçməsi başladıqda valent zonasında əmələ gələn dəşiklər  $s$ -səviyyəsi tərəfindən tutularaq keçirici zonanadan zəbt olunmuş elektronlarla rekombinasiya edir. Temperaturu 200K-dən başlayaraq azaldıqda fotokeçiricilik azalır, bu dəşiklərin  $t$ -səviyyəsində, elektronların isə  $r$ -rekombinasiya mərkəzində lokallaşdığını göstərir.

### ƏDƏBİYYAT

- 1.В.И. Тагиров, Н.Ф. Гахраманов, А.Г. Гусейнов. Новый класс тройных полупроводниковых соединений типа  $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$ , Баку, 2001.
- 2.Л.Г.Гасанова, А.З.Магомедов. Фотоэлектрические и оптические свойства монокристаллов  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ . Ашгабад, 1991, с. 210-212.

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАУССА В ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЫСОТЫ БАРЬЕРА ДИОДОВ AlNi/n-Si

И.М. Эфендиева, Л.К. Абдуллаева, Т.З. Кулиева, Ш.М. Годжаева.

Бакинский Государственный Университет, НИИ Проблем Физики  
[afandiyeva@mail.ru](mailto:afandiyeva@mail.ru)

*В представленной статье приведены результаты исследования диодов Шоттки AlNi/n-Si с аморфной металлизацией в интервале температур (300-458)K. Диодная матрица содержала 14 диодов с геометрическими размерами  $(1 \times 10^{-6} - 14 \times 10^{-6}) \text{ см}^2$ . На основе вольт-амперных характеристик с применением метода распределения Гаусса вычислены высота потенциального барьера ( $\bar{\Phi}_{\text{BOG}} = 0,71 \text{ эВ}, 0,72 \text{ эВ}$ ) и параметр отклонения ( $\sigma = 0,056 \text{ В}, 0,064 \text{ В}$ ) соответственно для диодов №4 и №14.*

Изучению кинетики образования пленки аморфного металла на кремнии посвящено мало работ. Однако, даже в имеющихся на сегодняшний день научных работах, посвященных контактам аморфной металлической пленки с полупроводником, не приведены результаты исследования образования барьера и механизмы переноса контактов в контактных структурах AlNi/n-Si [1].

Выбор металлизации исследуемых диодов AlNi/n-Si был обусловлен следующими причинами: сплавы алюминия обладают большей прочностью по сравнению с чистым алюминием, никель же обладает ферромагнитными свойствами, разработка и технологический процесс изготовления аморфного сплава достаточно сложный и многообещающий процесс [2, 3, 4]. В этой связи исследование диодов AlNi/n-Si с аморфной металлизацией представляет большой интерес.

В качестве полупроводниковой подложки использовался кремний n-типа с удельным сопротивлением 0,7 Ом·см и ориентацией (111). Исследуемые диоды изготовлены с применением современного метода создания полупроводниковых приборов из кремния - планарной технологии, основу которой составляет метод фотолитографии [5].

Вольт-амперные характеристики контактных структур AlNi/n-Si получены в широкой области изменения температур (298-458)К и напряжения (прямое смещение (0,1-0,5)В, обратное (0,1-15)В).

Значения высоты потенциального барьера и коэффициента идеальности, вычисленные для каждого линейного участка методом отсечки зависимости при нулевом смещении, изменяются в широком диапазоне значений ( $\Phi_B = (0,516 \div 0,8)$ эВ,  $n = (1,05 \div 3,5)$ ) в зависимости от смещения и температуры.

В этой связи для вычисления истинного значения высоты потенциального барьера, зависящего от температуры нами было применено распределение Гаусса, согласно которому высота барьера определялась как [6]:

$$\Phi_{B0} = \bar{\Phi}_{B0G} - \frac{q\sigma_s^2}{2kT},$$

где  $\bar{\Phi}_{B0G}$  значение высоты потенциального барьера при нулевом смещении,  $\sigma_s$  - стандартное отклонение при нулевом смещении. Высота барьера  $\bar{\Phi}_{B0G}$  вычислялась из отсечки зависимости  $\Phi_{B0}$  от  $q/2kT$ , параметр отклонения  $\sigma_s$  - из наклона. На основе проведенных исследований вычислены высота потенциального барьера и параметр отклонения  $\bar{\Phi}_{B0G} = 0,71$ эВ, 0,72эВ и  $\sigma = 0,056$ В, 0,064В, соответственно для диодов № 4 и № 14. Наблюдается слабая зависимость параметров от геометрических размеров контакта. Полученные значения неплохо коррелирует с значениями, известными из литературы [6, 7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарев Е.Н "Реакционная диффузия в наноразмерных слоистых системах металл/кремний" УФН 181, 2011, 491–520.
2. Golden Kumar, Hong Tang, and Jan Schroers (Feb 2009). "Nanomoulding with amorphous metals". Nature 457 (7231): 868–72. doi:10.1038/nature07718. PMID 19212407.
3. Gibilaro M., Massot L., Camelot P. Electrochemical preparation of aluminum-nickel alloys by Under-Potential Deposition in molten fluorides// Journal of Alloys and compounds. 2009, v. 471, № 1–2, pp. 412-420.
4. Ш.С. Асланов, Физические и конструктивные особенности формирования металлических контактов кремниевых диодов Шоттки» Диссерт. На соиск. уч.степе. канд.ф.-м.-н. 1998, с.138.
5. Ш.Г.Аскеров, Р.Г. Джафарова, М.Г. Гасанов, Ю.А. Азиев Изучение свойств Диодов Шоттки в зависимости от структуры металлических сплавов, «Микроэлектроника», т.25, №1, 1996, с.20-24 .
6. Yildız D.E., Altındal Ş., Kanbur H. Gaussian distribution of inhomogeneous barrier height in Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si Schottky diodes//Appl. Phys., 2008, v.103, pp.124502 (pages 9).
7. Huang Shihua, Tian Yun, Lu Fang. Investigation on the barrier height and phase transformation of nickel silicide Schottky contact. Appl. Surf.Sci.,2004,234, №1-4, p.362-368

## SƏTHİ POTENSİAL ÇƏPƏRLİ METAL – SİLİSIUM KEÇİDLƏRDƏ ƏLAVƏ ELEKTRİK SAHƏSİNİN EFFEKTİVLİYİ

R.Q. Məmmədov, R.M. Məmmədov

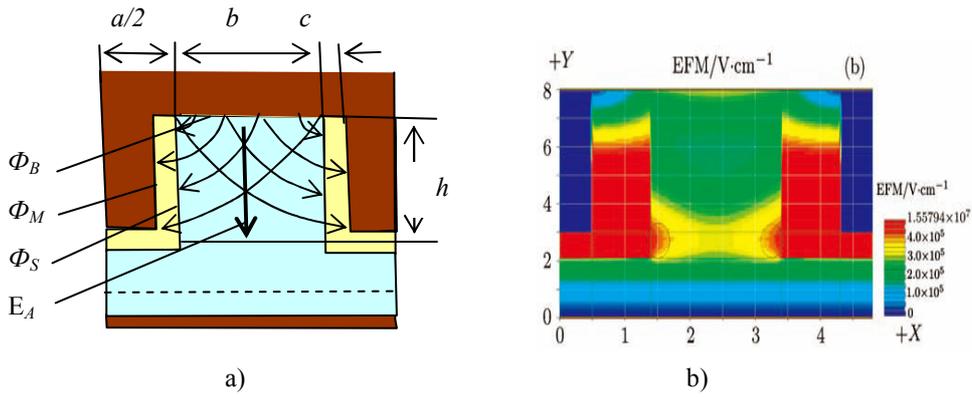
*Bakı Dövlət Universiteti*

Yüksək texnologiyaya malik müasir mikroelektronikanın və nanotexnologiyanın inkişafı ilə əlaqədar olaraq real səthi potensial çəpərli metal–yarımkeçirici keçidlərdə (Şottki diodlarında-ŞD) elektron proseslərin tədqiqinə maraq kəskin artmışdır. Nəticədə bu quruluşlarda mövcud olan bir sıra problemlərin konstruktiv-texnoloji üsullarla həllində mühüm nəticələr əldə edilmişdir. Real ŞD-lər üçün çoxsaylı konstruksiyalar ixtira edilmişdir ki, bunlarda kontakt səthinin məhdudluğu hesabına əlavə elektrik sahəsindən (ƏES) səmərəli istifadə edilməsini təmin etmişdir [1]. ŞD-lərin mövcud konstruksiyalarından xüsusi əhəmiyyət kəsb edən metal–oksid–yarımkeçirici (MOY) qanovlu ŞD-dir. Bu konstruksiyanın mühüm özəlliklərindən biri ondan ibarətdir ki, o qanovlar arasında yerləşən yarımkeçiricidəki ƏES-nin yayılma fəzasını MOY quruluşları ilə yan tərəflərdən məhdudlaşdırır. Hazırda elmi ədəbiyyatlarda MOY qanovlu ŞD-də ƏES-nin nəzərə alınması ilə baş verən elektron proseslərin öyrənilməsi qənaətbəxş deyildir. Bu səbəbdən bu işdə təqdim olunan elmi-tədqiqat işlərinin nəticələri böyük elmi-praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

MOY qanovlu ŞD-lər (*TMBS diode-Trench MOS barrier Schottky diode*) adətən bir-birindən mikron və submikron ölçüdə enə malik çoxsaylı paralel Şottki çəpərli (mezadiodlar) zolaqlardan (seksiyalardan) ibarət olan relyef quruluşlardan hazırlanır. Belə quruluşlarda Şottki çəpəri qanovlar arasında yerləşən nazik epitaksial yarımkeçiricinin planar səthində yaradılır. Qanovların yan və alt divarlarında MOY quruluşlar yerləşdirilir və onların metal elektrodları potensial çəpər yaradan metal təbəqə ilə birləşdirilir. MOY qanovlu ŞD-lərin seksiyasından birinin quruluşu sxematik olaraq Şəkil 1-də göstərilmişdir. Burada  $a$ –qanovun eni,  $b$ –potensial çəpərli kontaktın eni,  $c$ –oksidin qalınlığı,  $h$ –qanovun dərinliyidir.

İdeal MYK (bircins qeyri-məhdud kontakt səthli) üçün Şottki modelinə [2] görə, əgər metal ( $\Phi_M$ ) və n-tip yarımkeçiricinin ( $\Phi_S$ ) çıxış işləri fərqi (yəni potensial çəpərin hündürlüyü  $\Phi_B = \Phi_M - \Phi_S$ ) sifirə bərabər və ya kiçikdirsə ( $\Phi_B \leq 0$ ) o omik xassələrinə, böyükdirsə ( $\Phi_B > 0$ ) düzləndirici xassələrinə malik olur. Bu nöqtəyi nəzərdən baxdıqda demək olar ki, MOY qanovlu ŞD-lərin hər bir seksiyası Şottki modelinə görə omik xassəyə malikdirsə yarımkeçiricinin kontaktaltı hissəsində FYO əmələ gəlmir, düzləndirici xassələrə malikdirsə kontaktaltı hissəsində müəyyən  $d$  qalınlığa malik FYO yaranır və orada hündürlüyü  $\Phi_B$  olan potensial çəpər formalaşır. Lakin, faktiki olaraq MOY qanovlu ŞD-lərin seksiyalarının potensial çəpər yaradan metalın  $b$  eninə malik kontakt səthi, qanovlarda yerləşmiş MOY quruluşun metal elektrodları ilə birləşir. Bu səbəbdən də,  $\Phi_B$  potensial çəpərli kontakt səthi ilə, metal və n-tip yarımkeçiricinin çıxış işləri  $\Phi_M$  və  $\Phi_S$  olan sərbəst səthləri arasında yaranan potensial fərqi hesabına ƏES formalaşır və bu sahə tamamilə yarımkeçiricinin daxilində  $l$  dərinlikli həcmdə yerləşir (Şəkil 1a). ƏES-nin yayılma fəzasının forma və ölçüləri, energetik və qüvvə parametrlərinin qiymətləri ŞD quruluşunun kontakt materiallarının təbiətindən və konstruktiv ölçülərindən asılı olur.

ƏES-nin intensivliyi  $E_A$  metalın kontakt səthindən çıxaraq, şəkildə göstəriləndiyi kimi, metal və yarımkeçiricinin sərbəst səthlərinə daxil olur. Yarımkeçiricinin daxilində hər bir nöqtədə ƏES-nin intensivliklərinin horizontal toplananları bir-birini kompensasiya edir, kontakt səthinə perpendikulyar olan vertikal toplananları əsas rol oynayır. Silisium əsaslı MOY qanovlu ŞD-lərdə 170V əks gərginlikdə APSYS simulyatoru vasitəsilə müşahidə olunan [3] yekun elektrik sahəsinin intensivliyinin paylanması Şəkil 1b-də göstərilmişdir. Burada,  $a=4\text{mkm}$ ,  $b=2\text{mkm}$ ,  $c=0,9\text{mkm}$  və  $h=5,9\text{mkm}$ .



**Şəkil 1.** a) ƏES-li MOY qanovlu Şottki diodunun bir seksiyasının sxematik təsviri.  
 b) MOY qanovlu ŞD-lərdə 170V əks gərginlikdə APSYS similyatoru vasitəsilə müşahidə olunan yekun elektrik sahəsinin intensivliyinin paylanması.

MOY qanovlu ŞD-lərdə yarımkeçiricinin kontaktaltı hissəsində yaranan ƏES-nin xarakterik parametrləri, eyni zamanda yarımkeçericiyə daxil olma dərinliyi və məsafədən asılı olan qeyri-xəttiliyinin xarakteri ŞD quruluşunun konfigurasiyasından, həndəsi ölçülərdən asılıdır. Əgər ƏES-si  $\Phi_B \leq 0$  şərti ödənilən MOY-lu ŞD-də  $l$  dərinlikli oblastda əmələ gəlsə, bu zaman ƏES-in təsiri ilə sərbəst yükdaşıyıcıların paylanması baş verir və FYO yaranır. Burada,  $E_A$  və  $E_l$  intensivlikli ƏES və FYO –nın elektrik sahələrinin superpozisiyası hesabına yaranan yekun  $E_i$  intensivlikli elektrik sahəsinin təsiri ilə  $\Delta\Phi_B$  hündürlüklü potensial çəpər formalaşır, yəni bu quruluş artıq diod xarakteri kəsb edir. Yekun elektrik sahəsinin  $E_i$  intensivliyinin məsafədən qeyri-xətti asılılığı kontakt səthindən  $x_m$  məsafədə yerləşən maksimumla xarakterizə olunur.

Əgər ƏES-si  $\Phi_B > 0$  şərti ödənilən və FYO dərinliyi  $d$  olan MOY-lu ŞD-də  $l$  dərinlikli oblastda əmələ gəlsə, bu halda iki şərt ola bilər  $l \leq d$  və  $l > d$ . Birinci halda  $l \leq d$  olduqda ƏES-si MOY qanovlu ŞD-lərdə əmələ gəlmiş  $d$  enli FYO-da yerləşir və burada  $E_A$  və  $E_l$  intensivlikli ƏES ilə FYO-nun elektrik sahələrinin superpozisiyası hesabına yaranan  $E_i$  yekun elektrik sahəsinin təsiri ilə  $\Phi_B$  hündürlüklü potensial çəpər formalaşır və potensial çəpərin hündürlüyünün maksimumu ənənəvi ŞD-lərdən fərqli olaraq, metal kontakt səthindən daha uzaq məsafədə yerləşir. Digər halda isə, yəni  $l > d$  olduqda, ƏES-si MOY qanovlu ŞD-lərdə əmələ gəlmiş  $d$  enli FYO–dan daha dərinədə yerləşir və FYO–nun dərinliyi  $l$ , yaranan elektrik sahəsinin intensivliyi isə  $E_{ld}$  olur. Burada  $E_A$  və  $E_{ld}$  intensivlikli ƏES ilə FYO-nun elektrik sahələrinin superpozisiyası hesabına yaranan  $E_i$  yekun elektrik sahəsinin təsiri ilə  $\Phi_B$  hündürlüklü potensial çəpər formalaşır. MOY qanovlu ŞD-lərdə VAX düz istiqamətdə ənənəvi ŞD-lərdə olduğu kimi təsvir olunur, əks istiqamətdə isə kəskin fərqlənir, yəni əks cərəyan gərginliyin müəyyən qiymətində sıçrayışla axmağa başlayır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Мамедов Р.К. Контакты металл–полупроводник с электрическим полем пятен. Баку, БГУ, 2003, 231 с.
2. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. Т.1, М.: Мир, 1984. 550 с.
3. Li Wei-Yi, Ru Guo-Ping, Jiang Yu-Long, Ruan Gang Trapezoid mesa trench metal oxide semiconductor barrier Schottky rectifier: an improved Schottky rectifier with better reverse characteristics. Chin. Phys. B. 2011, Vol. 20, No. 8, p.087304

## QEYRİ-XƏTLİ VOLT-AMPER XARAKTERİCTİKALI, ELEKTRON VƏ DEŞİK KEÇİRİCİLİYİNƏ MALİK YARIMKEÇİRİCİLƏRDƏ DAXİLİ RELAKSASIYA DAYANIQSIZLIĞI

**E.R. Həsənov<sup>1</sup>, R.K. Mustafayeva<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>Bakı Dövlət Universiteti, <sup>1</sup>AMEA Fizika İnstitutu

*Qeyri-xətli volt-ampere xarakteristikası elektron və deşik keçiriciliyinə malik yarımkeçiricilərdə, keçiriciliyin elektron komponenti azalan ( $\sigma_n < 0$ ) olanda kristal daxilində yaranan dayanıqsız dalğaların tezlikləri, artma inkrementləri və dayanıqsız hala uyğun xarici elektrik sahəsi hesablanmışdır. Hesablanan analitik ifadələr mövcud təcrübə ilə müqayisə edilmişdir. Təcrübə və hesablama qiymətlərinin uyğun olmaları isbat olunmuşdur.*

Elektron və deşik keçiricikli yarımkeçiricilərdə elektrik keçiriciliyi, aşağıdakı kimidir.

$$\sigma(E) = \sigma_n(E) + \sigma_p(E) \quad (1)$$

$\sigma_n(E)$  -elektrik sahəsindən asılı elektron keçiriciliyi,  $\sigma_p(E)$  -elektrik sahəsindən asılı deşik keçiriciliyidir.  $\sigma_n$  və  $\sigma_p$  keçiriciliklərinin xarici elektrik sahəsi  $E_0$ -dan asılılığı nəticəsində yarımkeçiricidə daxili (elektrik rəqsləri yalnız yarımkeçiricinin daxilində yaranır, ancaq tam cərəyan dəyişmir və  $J = J_0 = const$  olur) və xarici (yəni  $J = J_0 + J'$  cərəyan dəyişən olur) dayanıqsızlıq yaranır. Əgər [1, 2, 3] sabit cərəyan dövrəsinə kristal nümunəsi qoşulubsa, onda nümunədə gərginlik düşgüsü, yalnız elektrik keçiriciliyi ilə təyin olunur  $\sigma_{n,p}$ -komponentlərinin ixtiyari birinin fluktasiyası  $\sigma$ -keçiriciliyinin və kristal daxilində elektrik sahəsinin gərginliyinin dəyişməsinə səbəb olur.  $\sigma_{n,p}$ -komponentlərinin birinin dəyişməsi o biri komponenti də dəyişdirir. Belə sistemdə elektrik rəqsləri yaranır. Elektron və deşik keçiriciliklərinin elektrik sahəsindən asılılığını aşağıdakı qeyri-xətli parametrlə xarakterizə etmək olar.

$$\beta_{n,p} = 2 \frac{E_0^2 d\sigma_{n,p}}{\sigma_{n,p} d(E_0^2)} \quad (2)$$

Burada  $E_0$ -sabit xarici elektrik sahəsinin gərginliyidir. Elektrik sahəsinin dəyişməsi ilə xarakterizə olunan  $\sigma_{n,p}$ -keçiriciliklərinin zamandan asılılığı aşağıdakı tənliklə müəyyən olunur [1].

$$\frac{d\sigma_{n,p}}{dt} + \frac{\Delta\sigma_{n,p}}{d\tau_{n,p}} = \frac{1}{\tau_{n,p}} \frac{d\Delta\sigma_{n,p}}{d(E_0^2)} \cdot 2\vec{E}_0\vec{E}' \quad (3)$$

$\vec{E}'$ -kristal daxilində yaranan dəyişən elektrik sahəsidir.  $\tau_{n,p}$ -elektron və deşik keçiriciliklərinin relaksasiya zamanıdır və elektron konsentrasiyası  $n$  və deşik konsentrasiyası  $p$ -dən asılı deyil.  $\tau_n$  və  $\tau_p$  zamanları bir-biri ilə yalnız elektrik sahəsi ilə əlaqədirlər. Belə mexanizm nəticəsində kristal daxilində elektrik xarakterli rəqslər yaranacaq.

Bu nəzəri işdə yuxarıda qeyd olunan relaksasiya şəraitində kristal daxilində yaranan daxili elektrik rəqslərinin tezliklərini hesablayacağıq və bu tezlikli rəqslərin yaranması səbəbi olan xarici elektrik sahəsinin qiymətini təyin edəcəyik [2, 3, 4, 5]. Hesablanan tezlik və elektrik sahəsinin mövcud təcrübə qiymətləri ilə müqayisə edəcəyik.

Elektron və deşiklər olduqda kristalda olan tam cərəyan sıxlığı aşağıdakı kimidir [6]

$$\vec{j} = j_+ - j_- = \sigma_+(\vec{E})\vec{E} - D_+\nabla p + \sigma_-(E)E + D_-\nabla n \quad (4)$$

$D_{\pm}$ -deşik və elektronların diffuziya əmsallarıdır. Elektron və deşiklərin kinetikasını təyin edən tənliklər sistemi aşağıdakı kimidir [6],

$$\vec{j} = \vec{J} + \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}'}{\partial t} \quad (5)$$

burada  $\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\partial E'}{\partial t}$  - dəyişmə cərəyanıdır.

$$\operatorname{div} \vec{E}' = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (p' - n') \quad (6)$$

$$\frac{d\sigma'_{n,p}}{dt} + \frac{\sigma'_{n,p}}{\tau_{n,p}} = \frac{\sigma^0_{n,p}}{\tau_{n,p}} \beta_{n,p} \frac{\vec{E}_0 \vec{E}'}{E_0^2} \quad (7)$$

Kristal daxilində  $E = E_0 + E'$ , elektronların konsentrasiyasını  $n = n_0 + n'$ , deşiklərin konsentrasiyasını  $p = p_0 + p'$  qəbul edərək

$$(E', n', p' \sim e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}) \quad (8)$$

ifadəsini(4-7) sistemində yazmaqla  $E'$  dəyişməsinə görə alınan diferensial (7) tənliyində yazmaqla alırıq.

$$\begin{aligned} \frac{\vec{E}_0 \vec{E}'}{E_0^2} &= \frac{\varepsilon}{4\pi e} \frac{1}{N_+ - N_-} \operatorname{div} \vec{E}' \quad ; \quad n' = \frac{n_0 \beta(n) \vec{E}_0 \vec{E}'}{E_0^2} \\ p' &= \frac{p_{0\beta(\varphi)} \vec{E}_0 \vec{E}'}{1 - i\omega\tau_p} = N_+ \frac{\vec{E}_0 \vec{E}'}{E_0^2} \quad ; \quad p' = n + \frac{\varepsilon}{4\pi e} \operatorname{div} \vec{E}' \end{aligned} \quad (9)$$

burada  $e$ -elementar yük,  $n_0$ -elektronların konsentrasiyası,  $\varepsilon$ -kristalın dielektrik sabitidir. (9)-ifadələrini (5-8) ifadələri ilə birlikdə (4)-də yazaraq  $\vec{E}'$  dəyişənini tapırıq. Cərəyanın ölçülməsi bir istiqamətdə olduğundan  $J'_x \neq 0$ ,  $J'_y = 0$ ,  $J'_z = 0$  qəbul edirik. Bizim məqsədiniz daxili dayanıqsızlıq şərtlərini təyin etməkdir. Ona görə daxili dayanıqsızlıq (yəni  $J'_x = 0$  olanda) aşağıdakı tənliyi həll edib dispersiya tənliyini tapırıq

$$D_- \frac{\partial^2 E'_x}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon E_0 (\Omega_+ + \Omega_-)}{4\pi e (N_+ - N_-)} \left[ 1 + \frac{\Omega_y K_z^2 D_- - \Omega_z K_y^2 D_-}{\Omega_y \Omega_z - D_-^2 K_y^2 K_z^2} \right] \frac{\partial E'_x}{\partial x} - \left( \sigma_0 - \frac{i\omega\varepsilon}{4\pi} \right) E'_x = J'_x \quad (10)$$

$$\Omega_y = \sigma_0 - K_y^2 D_- - \frac{i\omega\varepsilon}{4\pi} \quad ; \quad \Omega_z = \sigma_0 - K_z^2 D_- - \frac{i\omega\varepsilon}{4\pi}$$

$J'_x = 0$  olduqda (10)-tənliyindən əvvəlcə  $\vec{E}'(\vec{r})$ -elektrik sahəsinin koordinat oxları üzrə dəyişmə mexanizmi tapılmalıdır.  $J'_y = 0$ ,  $J'_z = 0$  olduğundan  $\vec{E}'_y$  və  $\vec{E}'_z$  dəyişənləri sabit amplitudla dəyişməli,  $\vec{E}'_x$  dəyişəni isə ixtiyari amplitudla dəyişməlidir. (10) diferensial tənliyini həll edərək dispersiya tənliyini alırıq:

$$\psi_0 + i\psi_1 = 0. \quad (11)$$

Dispersiya tənliyini həll edərək ( $k_y = k_z$  olduqda) kristalda yaranan rəqslərin tezliyinin həqiqi və xəyali hissəsi üçün ifadələri alınmışdır. Göstərilmişdir ki,  $(E', n', p')$  dəyişənlərinin amplitudları bir-birindən fərqli olaraq zamandan asılı olaraq artır. Aşağıda alınmış analitik ifadədən

$$E_0 = \frac{1}{u - k_x \tau_n} \frac{d(5 + d^2)}{2(a + b)}, \quad k_x = \frac{2\pi}{l_x} \quad (12)$$

görsənir ki,  $E_0$ -elektrik sahəsi  $k_x$  dalğa vektoru azaldıqca artır, bu da kristalın  $x$  oxu boyunca ölçüsünün artması deməkdir. Ancaq,  $k_x$  artdıqca yəni kristalın ölçüsü azaldıqca, daxili dayanıqsızlıq, xarici elektrik sahəsinin kiçik qiymətlərində baş verir. Kristalın ölçüləri nano ölçülərə yaxınlaşdıqca daxili dayanıqsızlığın, yaranma ehtimalı artır.

Nəzəri hesablamaları təcrübə ilə qiymətləndirərək [1] alınmışdır ki, bu nəzəri hesablamalar [4] təcrübə qiymətlərə (yəni  $E_0 = 2 \div 2.2 \cdot 10^3 \text{ b/sm}$ , tezlik  $\omega_0 \sim 10^7 \div 10^8 \text{ hers}$ ) uyğundur və  $E_0$  – elektrik sahəsi kristalın  $I_x$ -ölçüsündən asılılıq qrafikı xətlidir.

### ƏDƏBİYYAT

1. М.Н. Иглицин, Э.Г. Пель, Л.Я. Первова и В.И. Фистук Неустойчивость электронно-дырочной плазмы полупроводника, обусловленная нелинейность вольтамперных характеристик. ФТТ, 1966, том 8, вып.12, стр.3606.
2. Eldar Rasuloglu Hasanov, Rukiye Kerim kizi Gasimova, Akber Zeynelabidin oglu Panahov and Ali Ihsan Demirel. The Nonlinear Theory of Gunns effect. Progress of Theoretical Physics Vol.121, No.3. March 2009.
3. В.Л. Бонг-Бруевич, И.П.Звягин, А.Г.Миронов Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках. «Наука». Москва, 1972.
4. E.R. Hasanov, R.K. Gasimova<sup>1</sup>, A.Z. Panahov and A.I. Demirel. High Frequency Energy Radiation of n-Tyre Semiconductors at Constant Electric and Magnetic Field. Eldar Rasuloglu Hasanov, Akber Zeynalabdin Panahov and Ali Ihsan Demirel Adv. Studies Theor. Phys. Vol.7, 2013, no21, 1035-1042.

### FAZA KEÇİDİ VƏ ONA YAXIN OBLASTDA $\text{Ag}_2\text{S}$ BİRLƏŞMƏSİNDƏ BAŞ VERƏN ELEKTRON PROSESLƏRİNİN TƏDQIQI.

**N.İ. Quliyev, S.M. Abdullayev, T.A. Mahmudova, R.M. Veysova**  
Gəncə Dövlət Universiteti

*Ag<sub>2</sub>S kristalı əsasında tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, quruluş FK zamanı yarımkeçiricilərdə elektronların yürüklüyünün və konsentrasiyasının artmasını  $E_g$  qadağan zonasının eninin azalması kimi qiymətləndirmək olar. FK zamanı elektronların yürüklüyünün kəskin artması göstərir ki, Ag<sub>2</sub>S kristalında  $E_g$  2–2,5 dəfə azalır. Belə hadisələrin baş verdiyi keçidlər ya kristalda atomların müvafiq atomlarla əvəz olunması, ya da təzyiq və temperaturun təsiri altında baş verirlər.*

Son illər faza keçidi (FK) oblastında baş verən fiziki proseslərə maraq kəskin artmışdır. Bu, faza keçidi oblastına həm praktiki, həm də elmi maraqdan irəli gəlir. Faza keçidi oblastında baş verən ən kiçik dəyişkənliyə elektron prosesləri daha həssasdır. Ona görə də bəzən FK oblastında elektron xassələrinin öyrənilməsi üzrə nəticələr, bu oblastda baş verən hadisələrin əsas səbəbini başa düşməyə imkan verir. Belə əlaqənin olmasına baxmayaraq FK oblastında elektrik xassələrinin analizi demək olar ki, çox az aparılmışdır. Aparılmış tədqiqatlar isə əsasən Ag<sub>2</sub>Te və Ag<sub>2</sub>Se birləşmələrində aparılmışdır [1].

Yuxarıda deyilənlərin fonunda Ag<sub>2</sub>S birləşməsi ən az öyrənilən birləşmədir. bu onunla əlaqədardır ki, bu birləşmələrin keyfiyyətli, bircins nümunələrinin alınması texnologiyası çox mürəkkəbdir. Çətinliklər aradan qaldırıldıqdan sonra Ag<sub>2</sub>S birləşməsinin faza keçidi oblastın da elektrik xassələri barədə məlumatlar almağa cəhdlər göstərilmişdir.  $\alpha$  və  $\beta$  fazalarda elektron sisteminin xarakteri barədə məlumatları Holl əmsalından –R(T), elektrik keçiriciliyindən – $\sigma(T)$  və termo e.h.q. – $\alpha(T)$  almaq olar.

Ag<sub>2</sub>S birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı göstərmişdir ki, FK oblastında bu birləşmənin  $\sigma$  elektrik keçiriciliyi sıçrayışla 10 dəfədən çox artır. Bu zaman Holl əmsalı 1,5 dəfə azalır. FK oblastından sonra  $\sigma$  azalır. Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olur ki, tədqiq olunan kinetik əmsalların temperatur asılılıqları metal gedişinə uyğun gəlir, yəni keçiricilik ifadə olunan elektron qazı ilə həyata keçirilir. Deməli, bu birləşmədə R $\sigma$

hasilinə elektronların yürüklüyü kimi baxmaq olar. FK oblastında elektronların yürüklüyünün temperatur asılılığının izahına keçməzdən əvvəl yada salmaq lazımdır ki, FK oblastında  $\sigma$  – nın dəyişməsi həm yürüklüyün, həm də elektronların konsentrasiyasının ( $\sigma = enu$ ) dəyişməsi ilə əlaqədardır. Məlum olmuşdur ki, FK oblastında R 1,6 dəfə azalır. Deməli FK-da elektronların konsentrasiyası 1,2 dəfə artır  $\left( n = \frac{6,2 \cdot 10^{18}}{R \cdot sm^3} \right)$ . Lakin, FK-də  $\sigma$  9 dəfə artır. Bu

isə o deməkdir ki,  $Ag_2S$ -də FK elektronların yürüklüyünün sıçrayışla artması ilə müşayiət olunur. Doğrudan da yürüklüyün temperatur asılılıqlarının analizi göstərir ki, FK-da yürüklük (U) demək olar ki, sıçrayışla –5 dəfə dəyişir. FK-də elektronların yürüklüyünün belə güclü artmasının səbəbini aydınlaşdırmaq üçün, onun zona parametrlərindən asılılığını, elektronların səpilmə mexanizmini analiz etmək lazımdır.

Yarımkəçiricilərdə, qəfəsin istilik rəqslərində yükdaşıyıcıların səpilməsi zamanı elektronların yürüklüyü nəzəriyyəsinə uyğun olaraq yürüklük kristalın sıxlığından (S), sabit deformasiya potensialından (E), elektronların effektiv kütləsindən ( $m^*$ ), elektronların konsentrasiyasından (n), kristalda səsin sürətindən ( $V_0$ ), optik fononların uzununa tezliyindən ( $W_0$ ), elektronların effektiv yükündən ( $e^*$ ) asılıdır [4]. FK nəticəsində yükdaşıyıcıların yürüklüyünün dəyişməsi əsasən bu parametrlərin dəyişməsi ilə şərtlənməlidir.

Məlumdur ki, yarımkəçiricilərdə Debay temperaturundan yüksək temperaturlarda elektronların üstün səpilmə mexanizmi, qəfəsin akustik rəqslərindən səpilmədir [5]. Bu işdə göstərilmişdir ki, gümüşün üçqat halkogenidlərində FK səsin yayılmasına nəzərəcarpacaq təsir göstərmir. Onda [4] əsasən söyləmək olar ki, akustik fonolardan elektronların səpilməsi zamanı  $U_{ak}$  əsasən E, n və  $U_{m^*}$  - dan asılı olmalıdır.  $U_{ak}$  ifadəsinə əsasən FK zamanı  $Ag_2S$ -də elektronların konsentrasiyasının 1,6 dəfə artması,  $U_{ak}$  artmasına deyil, 7,15 dəfə azalmasına gətirib çıxarır. FK zamanı E –sabit deformasiya potensialının artmasını gözləməyə əsas yoxdur. Ona görə ki, hətta kristaldan kristala onun qiyməti güclü dəyişir.

Beləliklə, inamla söyləmək olar ki, quruluş FK zamanı yarımkəçiricilərdə elektronların yürüklüyünün və konsentrasiyasının artmasını, qadağan zonasının eninin ( $E_g$ ) azalması kimi qiymətləndirmək olar. belə hadisələr yarımkəçirici → yarımmetal və ya yarımkəçirici → darzonalı yarımkəçirici keçidlərində rast gəlinir [2, 3]. Bu keçidlər ya kristalda atomların müvafiq atomlarla əvəz olunması zamanı, ya da təzyiq və ya temperaturun təsiri altında baş verirlər.  $Ag_2S$  üzrə alınmış nəticələrin  $Ag_2Se$  birləşməsi üçün alınmış nəticələrlə müqayisəsi belə bir mülahizəni təsdiq edir ki,  $Ag_2S$  kristalında quruluş eninin ( $E_g$ ) azalması baş verir.

## ƏDƏBİYYAT.

1. Алиев С.А, Гасанов З.С, Абдуллаев С.М, Гусейнов Р.К. Явления переноса заряда в кристаллах  $AgFeX_2$  (X=Te, Se, S). в близи и в области фазового перехода. Азерб. Технич. Универс. Научн. Труды. Фунд. 4, 103, 202.
2. Grasso G, Marti F, Huand V, perin A, Correlation between the normal state Resistivity of As Sheathed Bi (2223) tapes. J.Phys. C.281, 271 – 277, 1997.
3. Aliyev S.A, The Phase Transition in Spreading in Bismuth/ HTS C, J. Phys.of Inst. Phys. Of NASA. VIII, 4, 32, 2002.
4. Алиев С.А, Рагимов С.С, Алиев В.М. О размытии фазового перехода в бисмутовых ВТСП. Изв. НАНА. Сер. Физ – мат и тех. Н.2, 67, 2002.
5. Гасанов З.С. Тепловые свойства  $AgFeTe_2$  в области фазового перехода, Научн. Труды МПГУ. Изд. Наука, с. 205, 2003.

## AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A= Ba,Ca,Sr) BİRLƏŞMƏLƏRİNİN İFRATKEÇİRİCİ XASSƏLƏRİ

**F.Ş. Məmmədov, M.Ə. Aslanov, X.Ə. Məmmədov \***

*Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti*

*\*Azərbaycan Texniki Universiteti*

*Tədqiqat nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, yüksək T<sub>c</sub>-yə malik kalium ilə dopinqləşmiş birləşmələrdə yükdaşıyıcılar AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A=Ba,Ca,Sr) birləşmələrində olduğu kimi dəşiklərdir. Müəyyən olunmuşdur ki, 140K-də BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> struktur faza keçidində, tetraqonal fazadan ortorombik fazaya keçidə məruz qalır. Struktur faza keçidi Fe atomlarında maqnit nizamlılığı ilə müşayiət olunur. BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşmələrində bu xassə başqa AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşmələri üçün də xarakterikdir.*

*Ölçmələr göstərir ki, dopinqləşmiş SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşməsi T<sub>0</sub>=205K temperaturda maqnit faza keçidində məruz qalır. Təzyiq 2,5Pa-dan bir az artıq olduqda müqavimət düşür və ifratkeçiriciliyin yaranmasına gətirir.*

*AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşmələrinin elektron strukturunun analizi göstərir ki, A=Ca,Ba,Sr olduqda xassələrindəki fərq onlar üçün T<sub>c</sub>-nin qiymətinin müxtəlif olması ilə əlaqədardır.*

Yüksək böhran temperaturuna (T<sub>c</sub>) malik ilk LaOFeAs birləşməsindən sonra sintez olunan AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A=Ba,Ca,Sr) birləşmələri dopinqləşmə nəticəsində ifratkeçiriciyə çevrilirlər. BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-nin kristallik tetraqonal strukturu Ba müstəviləri ilə ayrılmış FeAs müstəvilərindən ibarətdir. LaOFeAs-in elementar özəyində bir FeAs müstəvisi olduğu halda BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşməsində bu müstəvilərin sayı ikidir. BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşməsində Fe-As müstəvisi LaOFeAs-ə nisbətən kiçikdir. Yaxın Fe-As təbəqəsi daxilində Fe atomları arasındakı məsafə də BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-də kiçikdir. Bu birləşmədə qəfəs parametrləri  $a=3.9090\text{Å}$ ,  $c=13.2121\text{Å}$ .

140K temperaturda BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> struktur faza keçidində, tetraqonal fazadan ortorombik fazaya keçidə məruz qalır. Struktur faza keçidi Fe atomlarında maqnit nizamlılığı ilə müşayiət olunur. BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşməsində bu xassə başqa AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşmələri üçün də xarakterikdir.

Bu birləşmə üçün böhran temperaturunun ən böyük qiyməti (T<sub>c</sub>=38K) BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-nin kaliumla dopinqləşməsi zamanı alınmışdır. Bu halda Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşmələrində yükdaşıyıcılar dəşiklərdir, hansı ki, Holl effektinin ölçülməsi nəticəsində təsdiq olunmuşdur. Ba və K-nin ion radiuslarının yaxınlığına görə birinin digəri ilə əvəz olunması mümkündür. Belə ki, (B<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>) Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşməsini 0<x<1 intervalında almaq olar. Ölçmələr göstərir ki, ifratkeçiricilik x-in bütün intervalında alınır, lakin maksimum T<sub>c</sub>=38K qiyməti x=0.4 olduqda alınır.

BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşməsinin Fe atomları Co atomları ilə əvəz edilməsi hesabına elektron dopinqləşməsi zamanı ifratkeçiriciliyin alınması böyük maraq doğurur. Co-nı kiçik konsentrasiyasında temperaturun aşağı düşməsi zamanı SDW-nin maqnit nizamlılığının yaranması ilə müşayiət olunan tetraqonal ortorombik fazaya keçid baş verir. FeAs sisteminin başqa birləşmələrində olduğu kimi faza keçidi temperaturu dopantın konsentrasiyasının artması ilə sürətlə düşür. İfratkeçiricilik x≈0.025 olduqda əmələ gəlir və x≈0.06 olana qədər saxlanılır, maqnit nizamlılığı pozulur. Lakin SDW faza və ifratkeçiricilik oblastı x=0.025-0.06 intervalında mövcud olur. BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> birləşməsinin FeAs müstəvisində dəmir atomlarını əvəz edən kobaltla dopinqləşməsi maraqlı nəticələr vermişdir. Bu birləşmə T<sub>c</sub>=22K-də ifratkeçirici olur. Holl effektinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, yükdaşıyıcılar elektronlardır. Bu vəziyyət FeAs sistemlərinin kupratlardan çox fərqləndiyini göstərir ki, hardakı CuO<sub>2</sub> müstəvilərində Cu atomlarının əvəz edilməsi ifratkeçiriciliyi yox edir. Tədqiq olunan Ba<sub>2</sub>Fe<sub>1.8</sub>Co<sub>0.2</sub>As<sub>2</sub> nümunəsində Fe-in Co ilə əvəz edilməsi FeAs müstəvisində əhəmiyyətli dərəcədə nizamsızlığa gətirir, hansı ki, bu zaman nəinki ifratkeçiriciliyi yox edir, ilkin sistemdə AFM nizamlılığını pozaraq ifratkeçiricilik yaradır.

Anoloji nəticələr  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  birləşmələrinin kobaltda dopinqləşməsi zamanı da alınmışdır. Dopinqləşmiş  $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  sistemlərində  $0.2 < x < 0.4$  intervalında  $T_c = 20$ -də ifratkeçiricilik müşahidə edilmişdir. Ca ilə dopinqləşmədə  $\text{CaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  birləşməsində  $x = 0.06$  olduqda ifratkeçiricilik  $T_c = 34.7\text{K}$ -də alınır. Tədqiqat nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, yüksək  $T_c$ -yə malik kalium ilə dopinqləşmiş birləşmələrdə yükdaşıyıcılar  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) birləşmələrində olduğu kimi dəşiklərdir. Bu, müxtəlif  $Z$  elementli  $Z_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  birləşmələrində ifratkeçiriciliyin yaranmasında  $\text{FeAs}$  təbəqələrinin dominant rolunu təsdiq edir.

Müxtəlif  $\text{FeAs}$  birləşmələri üçün ümumi qayda aşağıdakı kimidir:

İlkin stexiometrik birləşmələrin dopinqləşməsi zamanı əvvəl uzaq maqnit tərtib pozulur, sonra isə ifratkeçirici hal yaranır. Lakin maqnit və ifratkeçirici faza sərhəddində baş verənlər hərtərəfli tədqiqat tələb edir. Bəzi birləşmələrdə məs.  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ -də hər iki faza bir-birini istisna edir, lakin başqa halda məs.  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  birləşmələrində maqnit və ifratkeçirici faza oblastları bir-birini örtür və ya fazaların kiçik dispers halında olması sualı meydana çıxır.

Aparılan çoxsaylı təcrübələr belə bir nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, ifratkeçiricilik bu birləşmələrin ortorombik fazasının daxilində yaranır və bu oblast mikroskopik olaraq bircinsdir. İki birləşmədə: elektronla dopinqləşmiş  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  və deşiklə dopinqləşmiş  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  birləşmələrində tədqiqatlar aparılaraq müəyyən olunmuşdur ki, birinci halda maqnitizm ifratkeçirici fazanın daxilində mövcuddur. Buna əks olaraq, deşiklə dopinqləşmiş birləşmələrdə iki faza müəyyən olunmuşdur: demək olar ki, dəyişməyən antiferromaqnit normal faza və maqnit olmayan ifratkeçirici faza. Maqnit ölçmələrinin köməyi ilə müəyyən olunmuşdur ki,  $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  birləşmələrində dopinqin kiçik səviyyəsində həm maqnitizm, həm də ifratkeçiricilik mövcuddur.

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki,  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  birləşmələrinin fiziki xassələri dopinqləşmədən başqa təzyiğin təsiri ilə də əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Ölçmələr göstərir ki, dopinqləşməmiş  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  birləşməsi  $T_0 = 205\text{K}$  temperaturda maqnit faza keçidinə məruz qalır. Təzyiq  $2.5\text{QPa}$ -dan bir az artıq olduqda müqavimət kəskin düşür və ifratkeçiriciliyin yaranmasına gətirir. İkiqat  $\text{FeAs}$  təbəqəli sistemlərin cəlbedici xassələri arasında  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) birləşmələrində təzyiq nəticəsində ifratkeçiriciliyin müşahidə olunmasıdır.  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  birləşməsində təzyiq  $28\text{ kbar}$  olduqda  $T_c = 27\text{K}$  olan ifratkeçiricilik,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  birləşməsində təzyiq  $38\text{ kbar}$  olduqda  $T_c = 39\text{K}$  olan ifratkeçiricilik yaranır. Anoloji hal  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  birləşməsində təzyiq  $0.35\text{QPa}$  olduqda müşahidə olunur.

Bu birləşmənin hərtərəfli tədqiqat nəticəsində qeyri-adi nəticə alınmışdır: fiksə olunmuş temperaturda ( $T = 50\text{K}$ ) təzyiğin tətbiqi nəticəsində ilkin tetroqonal strukturda “kollaps” yaranır ki, bunun nəticəsində elementar özəyin həcmnin onun simmetriyası sabit qalmaqla kəskin olaraq  $5\%$  tərtibində dəyişməsi baş verir.

Təzyiğin sonrakı artması zamanı kompensə olunmuş tetroqonal struktur özək parametrlərini saxlamaqla tətbiq olunan təzyiğin maksimal qiyməti  $0.6\text{QPa}$  tərtibində sabit qalır. Bu zaman tetroqonal fazadan ortorombik fazaya struktur keçid və onunla əlaqədar maqnit keçid ifratkeçirici fazanın aşkara çıxmasının başlamasına görə baş vermir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Садовский М.В , УФН , 178 , 1243 (2008)
2. Изюмов Ю.А , Курмаев Э.З. Высокотемпературные сверхпроводники на основе FeAs-соединений. Москва, 2009
3. Изюмов Ю.А, Анисимов В.И, Электронная структура соединений с сильными корреляциями , М-Ижевск 2008

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$

Ш.М. Гасанли<sup>1</sup>, А. Гусейнова<sup>1</sup>, У.Ф. Самедова<sup>1</sup>, М.Р. Аллазов<sup>2</sup>, Г.М. Ейвазова

*1-Институт Физики НАНА*

*2-Бакинский Государственный Университет*

*Исследованы электрофизические свойства магнитных наночастиц на основе  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  при комнатной температуре. Установлено, что размеры наночастиц сильно влияют на электрофизические параметры твердого раствора на основе  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ , а именно, а) с ростом размера магнитных наночастиц величина диэлектрической проницаемости уменьшается, 2) с ростом температуры отжига размеры наночастиц твердого раствора увеличивается, 3) с ростом процентного содержания наполнителя величина диэлектрической проницаемости растет.*

В настоящее время развитие радиоэлектротехники, медицины, ядерной и космической техники требует магнитных материалов с совершенно новыми составами. Это связано с тем, что магнитные материалы обеспечили решение многих технологических задач и в заметной степени способствовали научно-техническому прогрессу в современном мире. Здесь можно отметить магнитомягкие и магнито жесткие материалы для электротехники и радиотехники, моторов и генераторов, техники СВЧ, магнитной памяти, кредитных карточек и многие другие. В последнее десятилетие наметился прогресс в создании многослойных магнитных пленок и искусственно созданных магнитных структур, в которых возникают новые эффекты благодаря взаимодействию "магнитных электронов" с искусственно созданными наноразмерными структурами. В разработанных на этих принципах устройствах используется комбинация магнетизма и электроники, поэтому можно говорить о рождении новой области магнетизма и техники -магнетоэлектроники [1-4]. Одним из перспективных магнитных материалов являются ферриты, среди которых следует выделить кобальтовые и цинковые ферриты, имеющие структуры шпинели. Одним из эффектов, который обеспечивает прогресс магнетоэлектроники, является гигантское магнетосопротивление, обнаруженное в магнитных мультислоях и гранулированных магнитных структурах. Явление гигантского отрицательного магнетосопротивления (ГМС) первоначально было обнаружено в многослойных магнитных структурах [1]. Позже оно наблюдалось также в гранулярных магнитных пленках, которые состоят из частиц магнитного металла (Fe, Co, Ni) в матрице из немагнитного металла [2, 3] или в диэлектрической матрице (например, SiC<sub>b</sub>) [4, 5]. Считается, что в случае системы наночастиц магнитного металла в матрице из немагнитного металла ГМС обусловлена добавочным рассеянием спин-поляризованных носителей заряда, которое зависит от взаимной ориентации магнитных моментов наночастиц [2]. Наличие наноразмерных ферромагнитных частиц, внедренных в диэлектрическую матрицу, обуславливает проявление в этих системах уникальных физических свойств, таких как гигантское магнетосопротивление, аномальный эффект Холла [9-10], высокие значения коэффициента поглощения СВЧ-излучения [3] и целый ряд других необычных свойств. Наличие наноразмерных металлической и диэлектрической фаз делает такие материалы чрезвычайно привлекательными при использовании в качестве коррозионностойких и упрочняющих покрытий [3]. В последнее время получило такое новое направление развития электроники, как спинтроника, где используется эффект спинзависимого электропереноса через интерфейсные поверхности

разных сред. Наногранулированные материалы являются основой данного направления исследований [1-4]. Целью настоящей работы является синтез магнитных наночастиц на основе  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  и исследование их электрофизических характеристик при комнатной температуре. Кристаллические наночастицы твердых растворов синтезированы низкотемпературным методом горения. В качестве горючего компонента использован спиртный раствор дигидразида малоновой кислоты, определенное количество которого смешали азотнокислыми растворами магния и железа с молекулярным соотношением 1:2. Полученный раствор выпаривали до получения сухого остатка, где минеральные и органические субстрата смешаны в молекулярном уровне, возможно и в виде металло-комплексов. Рентгенографические исследования полученных образцов показали что, полученные наночастицы  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  и имеют кубическую фазу. Размеры наночастиц были равны 30-100нм [4]. Установлено, что с увеличением температуры отжига размер наночастиц растет(см.рис.1). Для исследования электрофизических характеристик были синтезированы композиты на основе наночастиц  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  и полимера. В качестве компонентов были использованы наночастицы  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  и полимер. в виде порошка. Содержание магнитных наночастиц на основе  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4(\text{Маг.})$  в композите варьировалось от 15 до 45%об. Размеры наночастиц изменялись в диапазоне 30-100нм. Композиты были получены из гомогенной смеси компонентов путем горячего прессования при температуре  $180^\circ\text{C}$  и давлении 15МПа. Содержание компонентов варьировалось в широком диапазоне (15-45% (Маг.) и 85-55% ПП соответственно). Толщина образцов составляла  $150\mu\text{m}$ . На всех образцах были исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ), удельное сопротивление и диэлектрические параметры в зависимости от объемного содержания наполнителя (Маг.) и частоты. Измерение исследуемых параметров проведены при  $T=293\text{K}$ . Образцы для измерения дисперсионных зависимостей диэлектрических характеристик в переменном электрическом поле были синтезированы в виде дисков диаметром 20мм и толщиной около 150мкм.

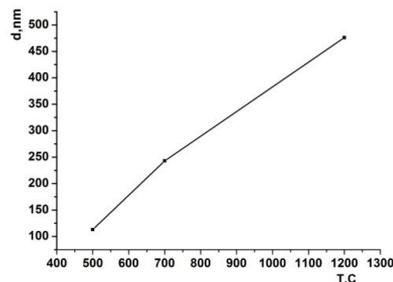


Рис.1 Зависимость размера наночастиц от температуры отжига

Обнаружено влияние содержания компонентов на электрические характеристики композитов: 1) ВАХ в исследованных образцах носит сильно нелинейный характер, а именно, наблюдается резкое возрастание величины электрического тока (на 2-3 порядка) с ростом приложенного напряжения. 2) удельное сопротивление композитов с ростом процентного содержания магнитных наночастиц с начало монотонно, а затем сильно уменьшается (рис. 2). Это является важным фактором для создания композитов с различными характеристиками. Результаты обсуждаются с точки зрения переноса носителей тока в поликристаллических структурах, а именно: а) туннелированием носителей заряда через межкристаллические и межфазные потенциальные барьеры, возникающие между частицами наполнителя из-за наличия между ними тонких полимерных изолирующих прослоек; б) переносом носителей заряда через непосредственные кон-

такты между частичками наполнителя, которые образуют в композиции проводящие цепочки. Кроме того, установлено, что с уменьшением размера nano частицы величина  $\varepsilon$  растет. Из рисунка 2 видно, что с ростом температуры отжига значение электропроводности монотонно растет. Значение емкости  $C$  и тангенса угла диэлектрических потерь ( $D$ ) исследуемых композитов определяли с помощью иммитанса –спектрометра E7-20.

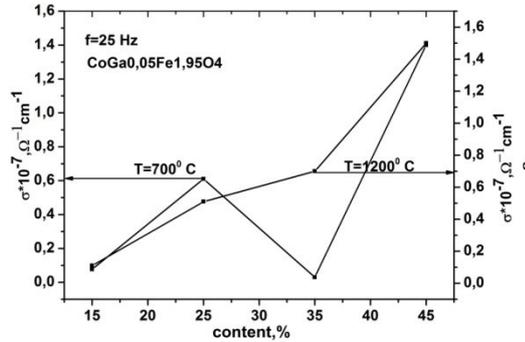


Рис.2. Зависимость электропроводности от процентного содержания компонентов

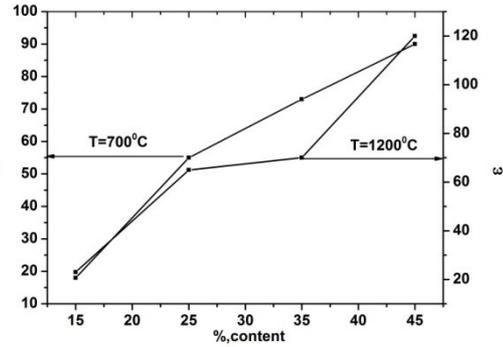


Рис.3. Зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания компонентов

Погрешности измерений не превышали 5%. Затем на основании измеренной емкости с помощью формулу (1) определяли величину модуля комплекса диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (1)$$

$C$ -емкость образца;  $d$  и  $S$ -его толщина и площадь контакта;  $\varepsilon_0$ -диэлектрическая постоянная. В экспериментах частота подаваемого на образец электрического поля изменялась от 25 до  $10^6$ Гц. Амплитуда измерительного напряжения  $U=1$ В. Зависимость диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) от частоты имеет релаксационный характер, а именно, с ростом частоты  $\varepsilon$  монотонно уменьшается. Такой характер изменения соответствует дипольной и миграционной поляризациям. Уменьшение  $\varepsilon$  в зависимости от частоты объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации [5]. Из рисунка 3 видно, что не зависимо от времени отжига с ростом процентного содержания наполнителя величина диэлектрической проницаемости растет.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chien C.L. Giant magneto-transport phenomena in granular magnetic systems// . Mater.Sci. & Eng.-1995.-В31,Р.127-131.
2. Быков Е.А. , А.Б Ганыиина. В.С Грановский. Магниторефрактивный эффект в гранулированных пленках с туннельным магнитосопротивлением // ФТТ.- 2000.-Т.42,-В.3.- С.487-491.
3. Казанцева Н.Е.,Пономаренко ,А.Т.Шевченко,. В.Г.,Калинин Ю.Е,Ситников А.В. Свойства и перспективы применения гранулированных ферромагнетиков в области СВЧ // Физика и химия обработки материалов. -2002.-№ 1.- С. 5-11.
4. Hasanli Sh.M.,Allazov M.R. A.KHuseynova, Samedova U.F., Imanova A.Y.. Effect of annealing temperature of the electrical properties solid solution  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel structure. The seventh eurasian conference nuclear science and application. Book of abstracs. Baku, oktober 21-24,2014. Н.138.
- 5.Сажина Б.И. Электрические свойства полимеров, п.р., Л., Химия, 224 с, 1986.

## NEODİUMLA AŞQARLANMIŞ GaSb KİNETİK XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

A.Ə. Zamanova, İ.Ş. Dadaşov, A.M. Qurbanov, G.Ə. Qaraşova

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

[Zamanova.90@list.ru](mailto:Zamanova.90@list.ru)

$A^{III}B^V$  birləşmələri içərisində  $GaSb$  geniş tətbiq sahələrinə malikdir. Bu material kvant generatorlarında, tunel diodlarında, tenzometriyada və elektronikanın başqa sahələrində geniş istifadə olunur.

$GaSb$  ilk dəfə Velker tərəfindən öyrənilmişdir.  $GaSb$  qəfəs sabiti  $a=6,096A^0$ -dir, ərimə temperaturu  $983 K$ -dir.  $GaSb$ -da kimyəvi rabitə əsasən kovalentdir. İon rabitənin dərəcəsi bu birləşmə üçün  $0,12$ -dir. Koordinasiya ədədi dördür. Qadağan olunmuş zonasının eni  $0K$  temperaturunda  $\sim 0,8eV$ -dur.  $GaSb$  monokristalını almaq üçün adətən Çoxralski və Bridjmen metodlarından istifadə olunur.  $GaSb$  alınmasında həm də üfüqi zona əritmək metodundan istifadə olunur.

Ekspərimental olaraq müəyyən edilmişdir ki,  $GaSb$  alınmasında istifadə olunan qabın materialından və onun əlavə olaraq təmizlənmə metodundan asılı olmayaraq bütün hallarda yükdaşıyıcıların (deşiklərin) konsentrasiyası  $\sim 10^{17} sm^{-3}$  ətrafında dəyişir.

Adətən  $GaSb$ -un sintezi kvars ampulalarda həyata keçirilir. Bundan ötrü stexiometrik nisbətdə götürülmüş komponentlər analitik tərzidə çəkilərək kvars ampulaya doldurulur. Ampuladakı hava  $\sim 10^{-4} mm$  civə sütununa kimi sorulur. Bu qayda ilə alınan nümunələrdədeşiklərin konsentrasiyası  $\sim (1,1 \div 1,5) \cdot 10^{17} sm^{-3}$  qiymətini aşmır. Daha yüksək konsntrasiyalı nümunələrin alınması adətən,  $GaSb$ -mun aşqarlanması ilə həyata keçirilir.

Aşqarlanma zona əritmə metodu ilə aparılır ( $10mm/saat$ -sürətlə 4 dəfə sağa və sola olmaqla). Bu üsulla alınan nümunələr p-tip keçiriciliyə malik olurlar.

Bu işdə məqsəd  $4f$ -keçid elementlərindən olan  $Nd$ -la aşqarlanmış nümunələr almaq və onların bir sıra elektrofiziki xassələrini (xüsusi elektrik keçiriciliyə, Xoll effektivliyi, termo e.h.q. və s.) tədqiq edilmişdir.

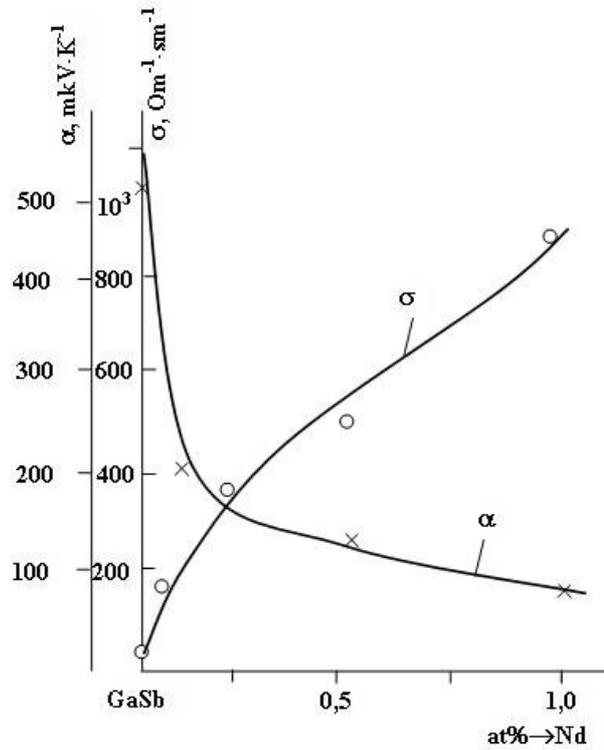
Həmin məqsədə nail olmaq üçün bizim tərəfimizdən aşağıdakı tərkibdə bir sıra nümunələrin sintez olunması lazım gəlmişdir.

1.  $GaSb$
2.  $GaSb < 0,1 at\% Nd >$
3.  $GaSb < 0,5 at\% Nd >$
4.  $GaSb < 1,0 at\% Nd >$

Qeyd edək ki, bir neçə onilliklər ərzində  $GaSb$ -un müxtəlif elementlərdə aşqarlanmasına çoxlu miqdarda işlər həsr olunmuşdur.

Son zamanlar isə  $A^{III}B^V$  binar birləşmələrdən bəzilərinə ( $GaAs$ ,  $GaSb$ ,  $InSb$  və s.)  $3d$  və  $4f$  keçid elementlərilə təsir etməklə bir sıra nümunələr alınıb tədqiq olunur. Buna səbəb  $3d$  və  $4f$  elementlərində elektronla tam dolmayan səviyyələrin mövcud olmasıdır. Aydın olmuşdur ki, bu və ya digər ərintilərin alınması prosesində kristal daxilində elə bir şərait yarana bilər ki, dolmayan səviyyələrin bir qismi elektronlarla tutula bilər və bu da ana maddənin ( $GaSb$ ) bir sıra fiziki xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Həm də bu elementlərin bəzən dəyişkən valentlik göstərməsi də fiziki xassələrə ciddi təsir göstərə bilər.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq sintez olunmuş nümunələrdə xüsusi elektrik keçiriciliyini ( $\sigma$ ), Xoll sabitini ( $R_x$ ) və termo e.h.q. ölçməklə bir sıra parametrlər təyin edilmişdir.  $300K$  temperaturda xüsusi elektrik keçiriciliyi və termo e.h.q.-nin tərkibdən asılı olaraq necə dəyişməsi şəkildəki əyriyədən görünür (şəkil 1).



Göründüyü kimi tərkibdən asılı olaraq xüsusi elektrik keçiriciliyi qanunauyğun şəkildə artır, termo e.h.q. isə azalır. Həm də *GaSb*-da *f* elementi *Nd*-un nisbətən kiçik fazilərində  $\sigma$ -ın nisbətən ciddi artması  $\alpha$ -nın isə nisbətən ciddi azalması müşahidə olunur. Çox ehtimal ki, əyrinin belə gedişi *Nd*-un aşqar faizinin artması ilə yükdaşıyıcıların aşqar atomlarından səpilməsinin nisbətən intensiv olduğunu göstərir.

### ƏDƏBİYYAT

1. Алиев М.И., Сафаралиев Г.И., Дадашов И.Ш. и др Изв. АН АН СССР, Неорг. Материалы. Т.12, 32, 1976
2. Dadaşov İ.Ş., Əzimov K.Ə. Mürəkkəb aşqarlanmış *GaS*<*Mn*, *Ce*> kinetik xassələrinin tədqiqi, ADPU-nun xəbərləri, Bakı, №5, 2009
3. Dadaşov İ.Ş., Quliyev Ə.N. Mürəkkəb aşqarlanmış *GaSb* elektrofiziki xassələri, ADPU-nun X elmi Konfransı, Bakı, 2012

### TERAHERTZ WAVES ON THE MESOSCOPIC STRUCTURES OF $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ CRYSTALS

<sup>1</sup>R.M. Sardarli, <sup>1</sup>A.P. Abdullayev, <sup>1</sup>N.A. Aliyeva, <sup>1</sup>A.A. Orujova,  
<sup>2</sup>I.M. Aliyev, <sup>2</sup>J.H. Jabbarov, <sup>2</sup>R.Sh. Rahimov, <sup>2</sup>R.N. Ismailova

<sup>1</sup>Institute of Radiation Problems Azerbaijan National Academy of Sciences,  
<sup>2</sup>Baku State University

In layered crystals of the  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  family the presence of wide temperature ranges is indicated, in which on the primitive translation of the lattice of the initial phase superlattices with periods of 5-15 nm are superimposed. At that, the neutron-diffraction patterns show the presence of superstructural reflections: both reflections that are multiple of the initial

translation of the lattice and incommensurable superstructural ones. Our research showed that layered crystals of the  $\text{TlInS}_2$  family are crystallized with the formation of both incommensurable and commensurate superlattices and could be used for the generation of terahertz waves.

**Introduction.** A number of works [1, 2] have been devoted to the creation of the terahertz Bloch generator on the basis of semiconductor superlattices [3-12]. Both at the improper phase transitions (accompanied by quadrupling cells and by incommensurable phases) and in the polytypic modifications of layered ferroelectric semiconductors of the  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  family, a periodically spatially changing superlattice (in this case, direction (001)) with the period of 5-15nm is superimposed to the initial translation of the lattice. Such a structure develops additional periodic potential, which leads to partitioning of the quasi-impulse Brillouin zones and allowed energy bands of the electron of the initial phase into the collection of relatively narrow ( $10^5$ - $10^7\text{cm}^{-1}$ ) Brillouin mini-zones and narrow ( $10^{-3}$ - $10^{-1}\text{eV}$ ) allowed energy mini-bands and mini band gaps. Due to the small sizes of these mini-zones in the superlattices, Bloch electron oscillations appear along with the Wannier-Stark levels [2] in already relatively weak static electric fields ( $10^2$ - $10^4\text{V/cm}$ ). In superlattices with the period of  $100\text{\AA}$  in the  $E_C$  fields equal to  $4\text{kV/cm}$ , the frequency of Bloch oscillations is:  $f_c \equiv \Omega_c / (2\pi) \approx 1\text{THz}$  (where  $\Omega_c$  is angular frequency).

The presence of Bloch oscillation in the superlattices has been cogently confirmed in a number of experimental works. This makes the idea of creation of a terahertz Bloch generator based on semiconductor superlattices and with a frequency that would be continuously retuned by the static electric field extremely attractive.

**Results.** We considered the low-energy spectrum of a  $\text{TlGaSe}_2$  crystal which is a structural analog of a  $\text{TlInS}_2$  crystal. We investigated the dispersion relationships for the transverse acoustic phonons in  $\text{TlGaSe}_2$  and the low-frequency phonons which are active in the infrared and Raman spectra of the  $\text{TlGaSe}_2$  compound [13-16]. The frequency of acoustic phonons in the direction (001), which is perpendicular to layers, is considerably lower than in the direction (100) which lies inside the layer. Such behavior is typical for layered crystals, and it confirms that intra-layer bonding among ions is considerably stronger than interlayer bonding. To clarify the structure of polytypic modifications of  $\text{TlGaSe}_2$ , we carried out neutron-diffraction measurements of several samples of the compound. The measurements resulted in two diffraction patterns. This enabled us to draw a conclusion that here we have two polytypic modifications which will be called below ' $\alpha$ - $\text{TlGaSe}_2$ ' and ' $\beta$ - $\text{TlGaSe}_2$ '. The neutron-diffraction pattern indicates only the reflections that are relevant to the monoclinic structure. In addition to regular monoclinic reflections (hol), strong superstructural reflections of the  $(\text{hol} + \frac{1}{2})$  type are also observed as well as weak satellites of the  $(\text{hol} + m \cdot \frac{1}{10})$  type. Both types of additional reflections are observed at  $h=2xn+1$  and disappear at  $h=2xn$ . Analysis allows us to draw the conclusion that in  $\beta$ - $\text{TlGaSe}_2$  there is lattice modulation which results in the formation of long-period structure with the period of modulation of  $C_{\text{mod.}} = 10xc_{\text{pr}} = 160\text{\AA}$ , where  $c_{\text{pr}}$  is the lattice constant of a primitive cell.

We have carried out neutron-diffraction measurements of  $\alpha$ - and  $\beta$ -  $\text{TlGaSe}_2$  in the temperature range of 4-600K. The neutron- diffraction measurements of  $\alpha$ - $\text{TlGaSe}_2$  showed that below 100K phase transition (FT) occurs along with quadrupling of the unit cell volume.

We also carried out a study on temperature dependence of scattering intensity at (1,1;1.25) while heating and cooling. In both cases it is evident that the superlattice appears at a temperature of 216K. Thus, in the  $\text{TlInS}_2$  compound, in the temperature range of 216-200K there is a disproportionate phase with  $q_{\text{ink}} = (\delta\delta 1/4)$ .

In relaxed ferroelectrics based of layered crystals of the  $\text{TlInS}_2$  family [16-18] in the temperature range between  $T_f$  and  $T_d$  (where  $T_f$  represents Vogel –Fulcher temperature –the

temperature of transition from the nano-domain state to the ordered macro-domain state, and where  $T_d$  represents Burns temperature, the temperature of transition from the vapor phase to the nano-domain state), a crystal is in disproportionate superstructural state. This is characterized by the section where weak temperature dependence of conductivity (210-240K) is observed.

It should be noted that such kind of conductivity at low temperatures ( $T < 170\text{K}$ ) is typical of crystals of this class and indicative of presence of non-activation hopping conductivity at which carrier hops within the localized zone occur with emission of phonon. In our opinion, the mechanism of attenuation of temperature dependence of the conductivity section in the  $T_f - T_d$  temperature range is fundamentally different for this temperature range. It is known that this temperature range is characterized by the disturbance in the translation invariant periodicity of the crystal lattice of  $\text{TlInS}_2$  and by the appearance of the superlattice aliquant of the initial translation of the lattice. In this case, parabolic zones split into mini-zones which in turn are divided by small band-gaps and have a Brillouin zone determined by the period of the superlattice.

Author's studies theoretically examine the flow of current in the structures with superlattices. They show that the flow is determined by resonance tunneling through the potential barriers dividing wells. In this case, we must take it into account that the defects formed by radiation exposure have a radius of localization of 10nm, i.e., they can quantize spatially and form structures with charge carriers geometrically constrained in all three dimensions (quantum points). The lower limit for the size of a quantum point is determined from the condition when at least one electron level exists at the quantum point. This size must not be less than 4nm.

When measuring  $\sigma(T)$  in the region of the disproportionate phase, due to certain conditions, energy levels of the quantum point turn out to be in potential wells caused by the superlattice of the  $\text{TlInS}_2$  crystal. Resonance tunneling is achieved from the electron levels of the quantum point through potential barriers, which eventually leads to the observed attenuation of the temperature dependence of conductivity in the domain of existence of the relaxed state.

Our research showed that layered crystals of the  $\text{TlInS}_2$  family are crystallized with the formation of both incommensurable and commensurate superlattices and could be used for the generation of terahertz waves.

**Conclusions.** In layered crystals of the  $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$  family the presence of wide temperature ranges is indicated, in which on the primitive translation of the lattice of the initial phase superlattices with periods of 5-15 nm are superimposed. Our research showed that layered crystals of the  $\text{TlInS}_2$  family are crystallized with the formation of both incommensurable and commensurate (of the initial translation) superlattices and could be used for the generation of Terahertz radiation.

## REFERENCES

1. F. Bloch. Z. Phys., **52**, 555 (1928); C. Zener. Proc. Royal Soc. (London) Ser. A, **145**, 523 (1934).
2. G.H. Wannier. Rev. Mod. Phys., **34**, 645 (1962).
3. J. Feldmann, K. Leo, J. Shah, D.A.B. Miller, J.E. Cunningham, T. Meier, G. vonPlessen, A. Schulze, P. Thomas, S. Schmitt Rink. Phys. Rev. B, **46**, 7252 (1992).
4. M. Sudzius, V.G. Lyssenko, F. Löser, K. Leo, M.M. Dignam, K. Köhler. Phys. Rev. B, **57**, R12693 (1998).
5. F. Löser, Y.A. Kosevich, K. Köhler, K. Leo. Phys. Rev. B, **61**, R13373 (2000).

6. A.A.Andronov, M.N.Drozdo, D.I.Zinchenko, A.A.Marmalyuk, I.M.Nefedov, Yu.N.Nozdryn, A.A.Padalisa, A.V.Sosnin, A.V.Ustinov, V.I.Shashkin UFN (in Russian), v.173, 7, p.780,(2003).
7. R.M.Sardarly, O.A.Samedov, A.A.Bayramov, A.P.Abdullayev, F.T.Salmanov. Fizika (in Russian), v.14, 3, pp.80-84 (2008).
8. Yu.A. Romanov, Yu.Yu. Romanova Physics of the Solid State, vol.46, 1. Translated from Fizika Tverdogo Tela, 46, 1, p.162, 2004.
9. L. Esaki, R. Tsu. IBM J. Res. Dev. **14**, 61 (1970).
10. Yu.A. Romanov, E.V. Demidov Physics of the Solid State, vol.41, is.9, Translated from Fizika Tverdogo Tela vol.41, is.9, p.1698, (1999).
11. Yu.A. Romanov, Yu.Yu. Romanova Physics of the Solid State, vol.43, is.3, Translated from Fizika Tverdogo Tela vol.43, is.3, p.520, (2001).
12. Yu.A. Romanov Physics of the Solid State, vol.45, is.3, Translated from Fizika Tverdogo Tela vol.45, is.3, p.529 (2003).
13. S.B. Vahrushev, B.E. Kvatkovski, N.M. Okuneva, K.R. Allahverdiyev, R.M. Sardarly Neutron diffraction investigations of TlGaSe<sub>2</sub> crystals. Leningrad 12p. (Preprint №886 Ph.Tech.Inst. after A.F.Ioffe) (1984).
14. R.M. Sardarly Oscilating spectrums of A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> и A<sup>III</sup>B<sup>III</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> compounds. ELM, Baku, 225p (2004).
15. R.M. Sardarly, O.A. Samedov, I.Sh. Sadykhov, A.I. Nadzhafov and F.T.Salmanov. Physics of the Solid State, Vol. 47, No. 9, pp.1729-1733 (2005).
16. R.M. Sardarly, N.T. Mamedov, K. Wakita, Y. Shim, O.A. Samedov, A.I. Nadzhafov and E.A. Zeynalova Phys.Stat.Sol. 2006(a) 203, No. 11, pp.2845-2851.

### ОСОБЕННОСТИ ТЕРАГЕРЦОВЫХ СПЕКТРОВ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ TlInS<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Р.М. Сардарлы, <sup>2</sup>А.З. Бадалов, <sup>1</sup> А.П. Абдуллаев, <sup>2</sup>Т.Н. Везирова,  
<sup>3</sup>F. Garet, <sup>3</sup>J.-L. Coutaz, <sup>1</sup>А.А. Оруджова, <sup>4</sup>Дж.Г. Джаббаров, <sup>4</sup>И.М. Алиев  
<sup>1</sup>Институт Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана,  
<sup>2</sup>Национальная Академия Авиации, Баку, Азербайджан.  
<sup>3</sup>IMEP-LAHC, UMR CNRS 5130, University of Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France.  
<sup>4</sup>Бакинский Государственный Университет

Получены и проанализированы колебательные спектры кристаллов TlInS<sub>2</sub> в терагерцовой (0,1 -3 ТГц) области. Наблюдаемая низкочастотная полоса связывается с либрационными колебаниями нанослоев (“бозонный пик”). Показана связь когерентного низкочастотного колебания с неупорядоченным характером структуры кристалла. Делается вывод о наличии топологической неупорядоченности, которая проявляется на уровне слоистой подсистемы.

Монокристаллы TlInS<sub>2</sub> выращивались из расплава методом направленной кристаллизации (метод Бриджмена –Стогбаргера). Спектры измерялись стандартной схемой терагерцовой спектроскопии во временной области. В импульсной терагерцовой схеме волновая форма терагерцового импульса  $E(t)$  регистрируется путем получения выборки значений поля терагерцового импульса в различные моменты времени. Ультракороткий лазерный импульс, расщепляется на импульс накачки и зондирующий импульс, которые используются, соответственно, для генерации и детектирования терагерцовых импульсов. Зондирующий лазерный импульс взаимодействует с опреде-

ленным участком терагерцового импульса. Терагерцовое поле, регистрируется как функция временной задержки зондирующего импульса. Преобразование Фурье от волновой формы позволяет получить спектр терагерцового импульса

$$E(\omega) = A(\omega)e^{-i\varphi(\omega)} = 1/2\pi \int dt E(t) e^{-i\omega t} \quad (1)$$

Терагерцовый спектр (1) является комплексной величиной. Терагерцовый импульс обычно содержит всего несколько осцилляций поля, поэтому его спектр может простираться более чем на октаву (в спектральном интервале, равном одной октаве, наибольшая частота в два раза превосходит наименьшую). Записывая волновую форму терагерцового импульса после его взаимодействия с некоторой мишенью и затем, вычисляя спектр по формуле (1), можно получить спектральную характеристику кристалла в диапазоне частот, присутствующих в спектре импульса. В связи с тем, что получение спектра происходит путем регистрации волновой формы (осциллограммы) импульса, то данный метод получил название терагерцовой спектроскопии во временной области (в англоязычной литературе—Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz TDS).

В [6] методом неупругого рассеяния нейтронов для TlGaSe<sub>2</sub> (структурный аналог TlInS<sub>2</sub>) была измерена поперечная акустическая ветвь в направлении [001]. На основании этих измерений можно оценить значение соответствующей частоты жесткослойной моды. Известно, что дисперсионное соотношение для акустического фона дается уравнением

$$\omega^2 = 2/M \sum_n f_n [1 - \cos(nkd)] \quad (4)$$

где  $f_n$ —силовая константа для слоев, отдаленных друг от друга на расстояние  $nd$  ( $d$ —расстояние между соседними слоями),  $M$ —масса элементарной ячейки. Если вклад от взаимодействия ближайших соседних слоев преобладает над другими межслоевыми силами, то первое слагаемое в (4) является определяющим и акустическая ветвь имеет форму синусной кривой

$$\omega = 2 \left( \frac{f_1}{M} \right)^{1/2} \sin(kd/2) \quad (5)$$

Спектр решеточных колебаний кристалла TlInS<sub>2</sub> исследован достаточно подробно методами Рамановского рассеяния, дальней инфракрасной спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов [4]. В настоящей работе приводится спектр пропускания кристалла TlInS<sub>2</sub> измеренный в терагерцовой области спектра при помощи спектроскопии во временной области (Time-Domain spectroscopy). Линии поглощения наблюдаемые до 20см<sup>-1</sup> ( $\approx 0,6$ ТГц) являются поперечными (ТО) модами  $V_u$  симметрии совпадающие с частотами измеренным по спектрам инфракрасного отражения [4]. Это частоты  $V_u^1(ТО)=1$ ТГц (33,3см<sup>-1</sup>),  $V_u^2(ТО) = 1,5$ ТГц (50,0см<sup>-1</sup>),  $V_u^3(ТО)=2,7$ ТГц (90,0см<sup>-1</sup>) трансляционных мод кристалла TlInS<sub>2</sub>.

Общепризнано, что эти моды, которые, проявляются на частотах ниже фононных, вызваны существованием квазилокальных колебательных мод [12]. Природа этих мод в настоящее время широко обсуждается. Ряд авторов считает, что указанные моды представляют собой локальные колебания структурных образований: фракталов, доменов, нанонеоднородностей топологической неупорядоченности [9, 13]. Другие приписывают их коррелированным колебаниям молекулярных кластеров. Рассматривается связь бозонного пика с релаксационными свойствами стеклообразных твердых тел [11].

Исследования физических свойств кристаллов слоистых тройных халькогенидов таллия, объединяющиеся общей формулой  $A^3B^3C^6$ , обнаруживают особенности в энер-

гетическом спектре характерные для сильно неупорядоченных систем. Среди них, следовало бы отметить:

- прыжковый характер проводимости, описываемая в Мотовском приближении, которая, как известно, была разработана для аморфных систем;

- наличие суперионной проводимости и “S” образные вольтамперные характеристики, которые наблюдаются в сильно дефектных или легированных полупроводниках;

- широкие температурные области релаксорного поведения диэлектрических спектров, описываемые соотношениями Фогеля-Фулчера (такое поведение, характерно для сильно разупорядоченных систем);

- наличие множества политипных модификаций и смеси политипов, что приводит к псевдотетрагональному поведению моноклинных кристаллов, в частности, наблюдаются изотропные оптические спектры в плоскости спаянности;

- нейтрондифракционные и рентгеноструктурные исследования обнаруживают широкие температурные области с несоизмеримыми сверхструктурными трансляциями;

- экспериментальные исследования плотности фононных состояний кристаллов TlSe, в области упругих колебаний, (выполненные методами неупругого некогерентного рассеяния нейтронов), имеют несколько завышенные значения, по сравнению с расчетными (полученными, как в приближении жестких ионов, так и при расчетах выполненных из первых принципов).

Следует отметить, также, что кристаллы семейства  $A^3B^3C^6_2$  обладают широкой областью гомогенности [14]. Согласно диаграмме состояния, коэффициент сегрегации в области гомогенности меньше единицы. Поэтому при выращивании монокристаллов существует большая вероятность отклонения их состава от стехиометрии, т.е. в составах на основе  $TlInS_2$  существует температурный интервал между точками ликвидуса и солидуса. Это, по всей видимости, является причиной одномерного неупорядоченного характера структуры этих материалов -возникновения политипов, смеси политипов и несоизмеримых сверхструктур в кристаллах семейства  $TlInS_2$ . Таким образом, внутри-слоевая структура этих кристаллов соответствует стехиометрии, однако, существуют варианты стыковки слоев. Подтверждением этого предположения может служить наблюдаемые в нейтрондифракционных спектрах несоизмеримых сверхструктур, которые, как известно, можно представить как чередующиеся соизмеримые и разупорядоченные области.

Таким образом, в кристаллах семейства  $TlInS_2$  мы имеем мезоскопическую структуру с периодически чередующимися соизмеримыми (commensurate) и разупорядоченными (discommensurate) слоями. Эти кристаллы образуют обширное семейство тройных слоистых полупроводников. Характерной особенностью таких слоистых кристаллов является богатый низкоэнергетический спектр (относительно фононных частот), вызванный колебанием тяжелых трансляционно-неэквивалентных слоев связанных между собой операцией инверсии. Наличие такого большого числа универсальных закономерностей, характерных для неупорядоченных систем и наблюдаемых в кристаллах семейства  $TlInS_2$ , позволяет сделать заключение, что они основаны на общих особенностях строения этих материалов. Соединения семейства  $TlInS_2$  не просто являются “плохими”, кристаллами или аморфными системами, а, скорее всего мы имеем дело с топологически неупорядоченными мезоскопическими структурами с характерным пространственным масштабом. При этом “хаос” в таких системах не абсолютный, а как показывают эксперименты по нейтронной и рентгеновской дифракции, колебательным спектрам (Рамановское рассеяние, инфракрасное поглощение, неупругое когерентное рассеяние нейтронов) периодичность в расположении атомов сохраняется (трансляционная упорядоченность) в пределах нескольких координационных сфер, а далее она нарушается.

Т.о. исследуемый класс соединений следует отнести к топологически-неупорядоченным твердым телам, неупорядоченность которых проявляется на уровне топологии их слоистой (или цепочечной) подсистемы, т.е. пространственного (геометрического) размещения структурных комплексов (слоев и цепочек), которые и ответственны за низкочастотную динамику этих материалов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Muller, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. Chem. **438**, 3, 258 (1978).
2. W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone et.al. Phys. Rev. B, **26**, 6, 3211 (1982).
3. O.Z. Alekperov, G.B. Ibragimov, A.I. Nadjafov, A.R. Fakix. Phys. Status Solidi C, **6**, 5, 977 (2009).
4. A.M. Panich and R.M. Sardarly: Physical properties of the low dimensional  $A^3B^6$  and  $A^3B^3C^6_2$  compounds (Nova Science Publishers. Inc. New York, 2010) p. 287.
5. N.M. Gasanly, A.F. Goncharov, N.N. Melnik. Phys. Stat. Sol (b), **116**, 2, 427 (1983).
6. С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. Нейтронографическое исследование кристалла  $TlGaSe_2$ . Препринт №886 ФТИ, Л., 1984, с. 12.
7. Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, B.S. Kulbuzhev, V.B. Shirokov, V.I. Torgashev, A.A. Volkov, Yu.I. Yuzyk. Phys. Stat. Sol. (b), **153**, 529 (1989).
8. В.К. Малиновский. ФТТ **41**, 5, 808 (1999).
9. И.А. Рыжов. ФТТ **44**, 12, 2229 (2002).

### ВЛИЯНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ФЛУКТУАЦИЙ НА ПРОВОДИМОСТЬ $Bi_2Sb_2CaCu_2O_x$

С.С. Рагимов, Г.И. Керимова

Институт Физики НАН Азербайджана, Az-1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33  
[sadiyar@mail.ru](mailto:sadiyar@mail.ru)

*Проведено исследование температурной зависимости удельного сопротивления сверхпроводящей  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  (3 мкм) пленки. Анализируется дополнительная проводимость, обусловленная флуктуационными эффектами. Проведены расчеты согласно теории Варламова-Ливанова, и оценены энергия Ферми, межплоскостное постоянное спаривания, длина когерентности исследованного образца.*

Исследование электрофизических свойств ВТСП в области сверхпроводящего фазового перехода представляет особый интерес. Действительно, в ВТСП материалах, в которых наблюдаются фазовые переходы 2-го рода в области сверхпроводящего фазового перехода, проявляются такие интересные явления, как дополнительная проводимость за счет флуктуационного механизма, влияние дополнительных фаз на температуру перехода и на ширину перехода, кроссовер из 2D в 3D проводимость и т.д. [1, 2].

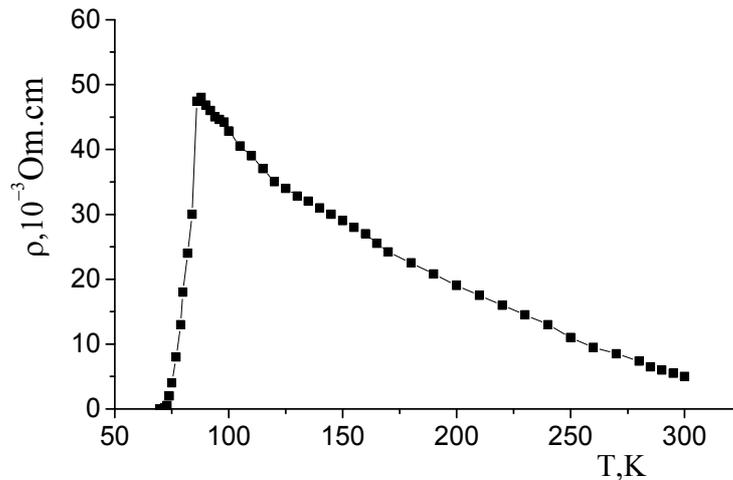
При приближении к критической температуре перехода  $T_c$ ,  $\rho(T)$  отклоняется от линейности на определенном интервале температур  $\Delta T$ , и система переходит в СП состояние. Куперовские пары возникают в результате тепловых флуктуаций при температурах выше  $T_c$ , что в свою очередь создает дополнительный канал для электрического тока.

В данной работе представлены температурная зависимость удельного сопротивления сверхпроводящего  $Bi_2Sb_2CaCu_2O_x$  ( $d=3\text{мкм}$ ) пленки и анализ дополнительной проводимости в области сверхпроводящего фазового перехода.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** На рис.1 представлен температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$   $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ . Как видно, характер  $\rho(T)$  в нормальной фазе имеют полупроводниковый ход зависимости. Отклонение от линейности температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho$  является общей характерной чертой ВТСП материалов. Начиная с некоторой температуры  $T^*$ , сопротивление уменьшается с понижением температуры более резко, чем при высоких температурах. Более резкое уменьшение сопротивления образца ниже  $T^*$  является следствием образования при этих температурах сверхпроводящих пар [1, 3].

Известно, что продольные и поперечные длины когерентности в ВТСП материалах, очень малы [3]. Короткие длины когерентности приводят к достаточно малому объему когерентности, где содержится только несколько куперовских пар. В результате этого термодинамические флуктуации играют существенную роль в таких системах; флуктуации параметра порядка сказываются на транспортных, магнитных и термодинамических свойствах.

В работе [4] показано, что учет сильных 2D сверхпроводящих флуктуаций при  $T > T_c$  приводит к избыточной проводимости в  $\text{CuO}_2$ - плоскости и к полупроводниковой зависимости сопротивления  $\rho(T)$ . Однако, следует остановиться и на одном важном аспекте связанным с неоднородной структурой исследуемых образцов.



**Рис.1.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$

Процесс переноса заряда при всех значениях кислородного индекса происходит по двум различным каналам: в плоскости  $ab$ , когда металлическая проводимость возникает из-за допирования плоскостей  $\text{CuO}_2$  дырками, и вдоль оси  $c$  (по активационному механизму). Для исследования флуктуационной проводимости в сверхпроводниках, при температурах немного выше критической  $T_c$ , применяется метод добавочной проводимости (парапроводимость) [1-4].

Как известно, в области фазового перехода (ФП) на проводимость существенно влияют сверхпроводящие флуктуации.

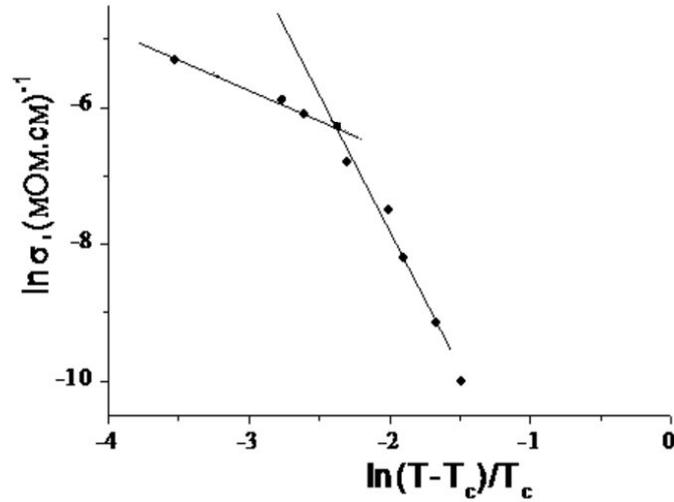


Рис. 2. Зависимость приведенной электропроводности от температуры для образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ .

В рамках теории Гинзбурга -Ландау, флуктуационная поправка к проводимости для ВТСП материалов была вычислена Варламовым и Ливановым [5]. Согласно этой теории дополнительная проводимость имеет вид:

$$\Delta\sigma = \left( \frac{e^2}{16\hbar d} \right) \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)^{-1} \left[ 1 + J \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)^{-1} \right]^{-1/2} \quad (1)$$

где  $J=(2\xi_c(0)/d)^2$ -постоянная межплоскостного спаривания. Из уравнения (1) видно, что при высоких температурах  $T \gg T_c$  (где  $J \ll \varepsilon$ ;  $\varepsilon = (\frac{T}{T_c} - 1)$ ),  $\Delta\sigma$  пропорциональна  $\varepsilon^{-1}$  (2D-проводимость), а при приближении к температуре перехода  $T_c$  (где  $J \gg \varepsilon$ ),  $\Delta\sigma$  изменяется пропорционально  $\varepsilon^{-1/2}$  (3D-проводимость).

На рис.2 представлена зависимость  $\ln\Delta\sigma/\sigma$  от  $\ln(T-T_c)/T_c$  для исследованного образца. Согласно экспериментальным данным, по (1) была вычислена температура перехода 2D-3D флуктуационной проводимости для исследованного образца ( $T_{кр}=91\text{K}$ ). Была оценена энергия Ферми для этих образцов согласно экспериментальным данным и соотношению [6]

$$\sigma/\Delta\sigma = (E_F/k_B T_{c0})(1/BC)[\varepsilon/(1+\varepsilon)] \quad (2)$$

где A, B и C-постоянные. Получено, что энергия Ферми  $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  ( $E_F = 0,12\text{эВ}$ ). Оценена также постоянная межплоскостного спаривания ( $J=0,056$ ), длина когерентности ( $\xi_0 = 1,82\text{\AA}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gauzzi A., Pavuna D. Phys. Rev. B, 1995-1, v.51, №21, p.15420-15428
2. Аскерзаде И.Н., Рагимов С.С. Письма в ЖТФ, 2009, т.35, и.11, стр.82-87
3. P. Mandal, A. Podder and S. Das, J.Phys.Condens.Matter, 6, 5689(1994)
4. L.B. Ioffe, A.I. Larkin, A.A.Varlamov, and L.Yu, Phys.Rev., B47, 8936(1993)
5. А.А. Варламов, Д.В. Ливанов ЖЭТФ, 98, 584(1990)
6. P.Villers, R. Doyle and V. Gridin, J.Phys.Condens.Matter.,4(1992),p.9401

**PARABOLİK POTENSİALLI KVANT MƏFTİLİNDƏ ELEKTRON QAZININ TERMOELEKTRİK HƏRƏKƏT QÜVVƏSİ**

**X.A. Həsənov<sup>\*</sup>, C.İ. Hüseynov<sup>\*</sup>, V.V. Dadaşova<sup>\*\*</sup>**  
*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti<sup>\*</sup>*  
*Bakı Dövlət Universiteti<sup>\*\*</sup>*

Təqdim olunan işdə parabolik potensiallı kvant məftilində cırlaşmış elektron qazının termoelektrik hərəkəti qüvvəsi hesablanmışdır. Burada əsas halın enerji spektri və dalğa funksiyaları aşağıdakı kimidir.

$$\varepsilon_{0,0,k} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar \omega \quad (1)$$

$$\psi_{0,0,k} = \frac{1}{R\sqrt{\pi L}} \exp\left(-\frac{r^2}{2R^2} + i k z\right) \quad (2)$$

Düzbucaqlı məhdudlayıcı potensial modeli üçün birölçülü elektron qazının termoelektrik hərəkət qüvvəsi əvvəl [1] isində verilmişdir. İkiölçülü elektron qazı üçün həm nəzəri nəticələr [2], həm də təcrübi nəticələr [3, 4] göstərir ki, ümumi termoelektrik hərəkət qüvvəsinə fonon sövqünün əlavəsi çox böyükdür. Kvant məftilinin oxu boyunca yönələn temperatur qradienti hesabına əmələ gələn termo e.h.q  $\alpha_e$ -diffuziya və  $\alpha_{ph}$ -fonon 2 hissədən

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_{ph} = \frac{\beta_e}{\sigma} + \frac{\beta_{ph}}{\sigma}$$

şəklində olur [6]. Burada  $\sigma$  –kvant məftilinin oxu boyunca xüsusi elektrik keçiriciliyidir.

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau(k_F)}{m} \quad (3)$$

Qiymətləndirmələr göstərir ki, aşağı temperaturalarda güclü cırlaşmış elektron qazı üçün əsas səpilmə mexanizmi ionlaşmış aşqarlardan səpilmə, fononlar üçün isə nümunənin sərhədlərindən səpilmədir. Elektronlar üçün relaksasiya müddəti

$$\tau(k_F) = \frac{1}{N_I} \frac{\hbar^3 k_F}{2m} (\varepsilon(k_F))^2 \left( \frac{Z e^2}{\chi} \exp(R^2 k_F^2) \Gamma(0, R^2 k_F^2) \right)^{-2} \quad (4)$$

ifadəsi ilə verilir. Fononlar üçün  $\tau_{ph} = L / s$ ,  $s$ -səsin sürətidir.

$$n = \frac{2}{\pi} k_F = \frac{2}{\pi \hbar} \sqrt{2m(\xi - \hbar \omega)} \quad (5)$$

$$\varepsilon(k_F) = 1 + \frac{2m e^2}{\pi \hbar^2 k_F \chi} \exp(2R^2 k_F^2) \Gamma(0, 2R^2 k_F^2) \quad (6)$$

Dalğa ədədi və elektronların sıxlığı Fermi səviyyəsində (5) münasibətləri ilə təyin edilirlər. Burada  $\varepsilon(k_F)$ -dielektrik funksiya,  $\chi$ -statik dielektrik nüfuzluğu,  $\Gamma(0, x)$ -natamam Qamma funksiyadır.

$$\beta_e = -\frac{1}{eT} \frac{\pi^2}{3} (k_0 T)^2 \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \quad (7)$$

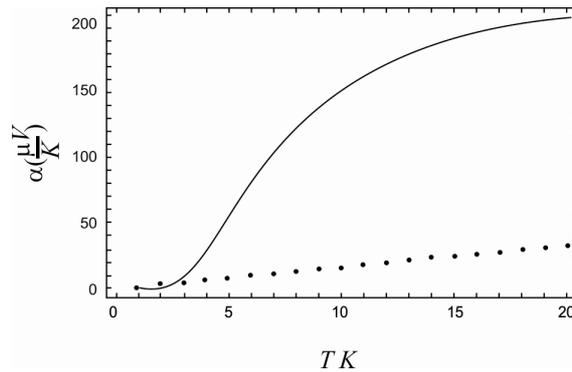
$$\beta_{ph} = -\frac{k_0}{e} \sigma A_{ph} \quad (8)$$

$$A_{ph} = \frac{4m^2 e^2 \beta^2 L s k_F}{\pi \hbar \rho (k_0 T \varepsilon(k_F))^2} \times \int_0^{\infty} (1 + a^2 (1 + x^2)) \exp(-2 R^2 k_F^2 x^2) \left( \exp(b \sqrt{1 + x^2}) - \exp(-b \sqrt{1 + x^2}) \right)^2 x dx, \quad (9)$$

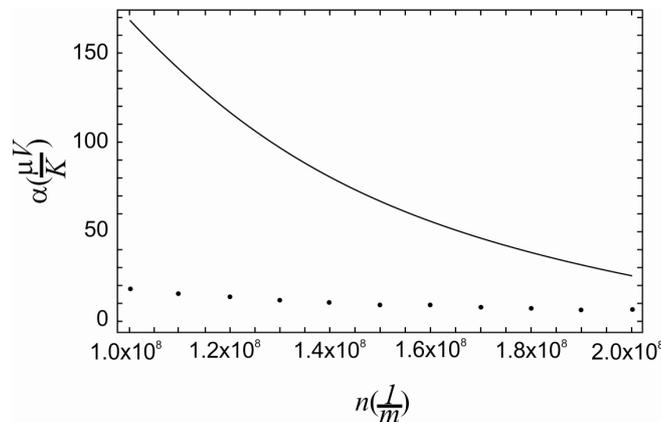
Burada aşağıdakı işarələr daxil edilmişdir.

$$a = \frac{2k_F E_1}{e \beta} ; \quad b = \frac{\hbar s k_F}{k_0 T} \quad (10)$$

(9) ifadəsində bilavasitə  $E_1$  –deformasiyavə  $\beta = \sqrt{0.8 \varepsilon_{14} / \chi}$  [7] pyezoakustik potensiallar halında akustik fononların elektronlarla qarşılıqlı təsirinin əlavəsi daxil edilmişdir. GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As kvant məftilinin CaAs-in aşağıdakı parametrləri üçün ədədi hesablamalar aparılmışdır. Kütləsi  $m=0,067m_0$  olan elektron,  $m_0$ -sərbəst elektronun kütləsi,  $\rho=3.3 \cdot 10^4$  kq / m<sup>3</sup> kristalın sıxlığı,  $S=5 \cdot 10^5$  E<sub>1</sub>=7,4eV,  $\varepsilon_{14}=0,16C/m^3$ , kvant məftilinin uzunluğu  $L=3 \cdot 10^{-4}$ m, elektronların xətti sıxlığı  $n=1.6 \cdot 10^8$  m<sup>-1</sup>,  $\omega=7 \cdot 10^{13}$ s<sup>-1</sup>. Şəkil 1-də fonon sövqünün nəzəri hesablanmış termoelektrik hərəkət qüvvəsinin (bütöv xətt) temperatur asılılığı göstərilmişdir. Müqayisə üçün həmin şəkildə diffuziya hesabına əmələ gələn termoelektrik hərəkət qüvvəsi (qırıq xətt) verilmişdir. Kvant məftilinin qalınlığı parabolik potensialın parametrinə uyğun olaraq 100 Å seçilmişdir.  $\hbar\omega = 14,6eV / d$  (Å) [8].



Şəkil 1. Fonon sövqünün (bütöv xətt) və diffuziya (qırıq xətt) termoelektrik hərəkət qüvvələrinin temperatur asılılıqları



Şəkil 2. Fonon sövqünə görə termo ehq-nin (bütöv xətt) və diffuziya termoehq-nin (qırıq xətt) konsentrasiya asılılıqları .

1–2 K-də diffuziya termoehtq tonon sövqünün termoehtq-ni üstələyir ,temperaturun artması ilə fonon termoehtq kəskin artır və diffuziya termoehtq-dən təxminən bir tərtib çox olur.2 şəkildə fonon sövqünün termoelektrik hərəkət qüvvəsinin(bütöv xətt) və diffuziya termoelektrik hərəkət qüvvəsi(qırıq xətt) göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi diffuziya termoelektrik hərəkət qüvvəsi konsentrasiya ilə tərs mütənasibdir, fonon sövqünə görə termoehtq isə konsentrasiyanın kvadratından tərs mütənasib asılıdır. [1] işində Kubakaddinin düzbucaqlı potensiallı kvant məftili üçün fonon sövqünün termoelektrik hərəkət qüvvəsi bizim aldığımızdan fərqlənir,ancaq kefiyyətə nəticələr üst-üstə düşürlər.

## ƏDƏBİYYAT

1. S.S. Kubakaddi and P. N. Butcher J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989) 3939-3946.
2. S.K. Lyo. Phys.Rev.B, **38**, 6345, (1988)
3. F.M. Hashimzade, M M Babayev, B H Mehdiyev and Kh.A.Hasanov. Moldav.Phys.J. No.3-4,(2010)
4. R. Fletcher, J.C Maan, G. Weimann, Phys.Rev.B **32** , 8477 (1985)
5. R Fletcher, J J Harris, C.T. Foxon, M.Tsaousidou, P N Butcher, Phys.Rev.B **50** , 14991 (1994)
6. Б.М. Аскеров Электронные явления переноса в полупроводниках (Москва, Наука), 1985, 320 с.
7. В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. ( Москва, Наука), 1984 352 с.
8. Э.П. Сиявский, С.М. Сокович ФТТ, **42** , в.9, с.1685 (2000)

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ УГЛЕРОДА, ОСАЖДЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

**Б.А. Наджафов, В.В. Дадашова\***

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана*

*Бакинский Государственный Университет\**

[bnajafov@rambler.ru](mailto:bnajafov@rambler.ru)

*В работе исследованы различные параметры пленок аморфного и нанокристаллического сплава кремния–углерода ( $a$ -нк- $Si_{1-x}C_x:H$  ( $x=0-1$ )), легированного фосфором ( $PH_3$ ) и бором ( $B_2H_6$ ). Изучены свойства этих пленок, полученных на различных подложках из кварца, стекла и кремния с покрытием  $Fe, Al, Pd, Ni, Ti, Ag$ . С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучена морфология полученных нанотрубок. Также изучены структурные свойства пленок с помощью инфракрасной спектроскопии и дифракции рентген-лучей. Созданы каскадные солнечные элементы площадью  $S=1,0\text{см}^2$  и обладающие коэффициентом полезного действия 14,09 %.*

**Введение.** Изучение аморфного и нанокристаллического кремния-углерода  $a$ -нк- $Si_{1-x}C_x:H$  ( $x=0-1$ ), полученного различными методами и при различных режимах, представляет большой интерес в области наноэлектроники. В указанных пленках большой интерес представляет процесс появления наноразмерных эффектов, в число которых входят: кластеры, нанопроволоки, нанотрубки, наночастицы, фуллерены, эндофуллерены, квантовые точки, квантовые ямы, графены и тд. Введение водорода играет огромную роль при получении пленки и представляет особый интерес.

Для получения таких пленок выбираются различные виды подложек, например такие как: кварц, стекло, кристаллический и монокристаллический кремний и т.д.

Имеется ряд работ, которые посвящены получению пленок  $a$ -нк- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , ( $x=0\div 1$ ) и созданию фотоэлектрических преобразователей на их основе [1-15]. Пленки полученные методами магнитного распыления, быстрой термической обработкой, лазерным отжигом и ионной имплантацией показаны в работах [1-5]. В работе [6] показано, что в нанокристаллических пленках SiC толщиной 0,5–1 мкм, полученных в плазме 80%  $\text{H}_2$ +20% Ar на подложке из кварца, при повышении температуры подложки от 200 до 600°C, наблюдается увеличение плотности нанокристаллов SiC, средний размер которых составлял  $\sim 12\div 24$  нм. Обнаружено, что в полученных из газовой смеси  $\text{SiH}_4+\text{H}_2+\text{PH}_3$  или  $\text{SiH}_4+\text{H}_2+\text{B}_2\text{H}_6$ , на кварцевой или же кремниевой подложке пленках, с увеличением концентрации  $\text{PH}_3$ , уменьшается средний размер зерен ( $d$ ) и доля кристаллических зерен объема ( $V_C$ ). При легировании бором, с увеличением концентрации  $\text{B}_2\text{H}_6$ , значение  $d$  не меняется, а  $V_C$  увеличивается [6]. Проведенные исследования показали, что  $(\text{H}_3)_3\text{SiCl}$  может быть использован как источник компонентов для синтеза SiC [7]. Однако, пленки синтезированные из его паров, характеризуются избытком углерода. В зависимости от температуры синтеза локализованный углерод может быть представлен как в аморфном состоянии, так и в нанокристаллическом. Повышение температуры синтеза приводит к общему повышению степени кристалличности пленок SiC, минимальная температура  $T=870^\circ\text{C}$  [7].

С помощью просвечивающей электронной микроскопии изучены электрические свойства и индуцированные током структурные изменения углеродных нанотрубок, содержащих наностержни Cu. Диаметр и длина нанотрубки со стержнем составляет 18 и 256 нм соответственно, а толщина слоя графита равна  $\sim 1$  нм. При приложении смещения 1,4 В, ток в трубке увеличивается до 10 мкА (плотность тока  $4,0\cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>) и одновременно начинается движение наностержня к концу трубки. Удельное сопротивление нанотрубки и наностержня составляет  $3,0\cdot 10^{-5}$  и  $1,2\cdot 10^{-4}$  Ом·м, соответственно [8].

Методом стимулированного ВЧ-плазмой ХГФО, при средней мощности, высоком давлении и низкой температуре подложки, получен гидрогенизированный нанокристаллический кремний р-типа (нк-Si:H) с высокой проводимостью. При изучении оптоэлектронных и структурных свойств полученного материала, установлено, что пленки состоят из нанокристаллитов, внедренных в аморфную матрицу  $\text{SiH}_x$ . Полученные на основе пленок солнечные элементы типа  $n-i-p$  имеют напряжение холостого хода 0,9 В, коэффициент заполнения 0,7 и к.п.д. 9,0% [9]. В настоящее время к.п.д. солнечных элементов полученных на основе нанокристаллических пленок достигает 14%.

В работе [10] изучено использование одностенных углеродных нанотрубок (УН) в фотовольтаических устройствах в сочетании с Si. Гетеропереходные солнечные элементы на основе структуры УН/Si имеют к.п.д. около 14% за счет использования фотоактивности УН. А также на основе углеродных нанотрубок изготавливаются чувствительные элементы газовых наносенсоров [11].

Эксперименты показывают, что изменением технологических параметров и условий, аморфные пленки можно осадить на различных структурные фазы. Кроме того, в зависимости от условий осаждения, как сами структуры пленок, так и их оптоэлектронные свойства сильно зависят от скорости осаждения, температуры подложки, типа подложки и геометрии металлических покрытий.

В работе рассмотрены некоторые параметры тонких пленок аморфного и нанокристаллического кремния –углерода  $a$ -нк- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , ( $x=0\div 1$ ). Также рассмотрен механизм легирования данной пленки фосфором ( $\text{PH}_3$ ) и бором ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучена морфология полученных нанотрубок, длина которых в зависимости от условий осаждения составляет  $1\div 4$  мкм.

Структурные свойства пленок проанализированы методом ИК спектроскопии и методом рентгеновской дифракции (РД). Замечено, что в зависимости от условий получения пленок, происходит такое изменение параметров, которое характерно для нанокристаллических тонких пленок.

**Экспериментальная часть и результаты.** В данной работе исследованы пленки аморфного и нанокристаллического сплава кремния-углерода ( $a$ -нк- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  ( $x=0\div 1$ )), легированного фосфором ( $\text{PH}_3$ ) и бором ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), полученных на различных подложках кварца, стекла и кремния с покрытием Fe, Al, Pd, Ni, Ti, Ag.

Поскольку Al и Ag имеют небольшие диффузионные барьеры и обладают плохим смачиванием поверхности с одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ), то они стремятся к агрегации и образованию больших кластеров. С другой стороны, энергия связи между Fe и (ОСУНТ) велика, но из-за большой энергии коррозии и плохого смачивания Fe может образовывать изолированные кластеры. Отметим, что ОСУНТ получается с использованием газовой смеси  $\text{CH}_4$  и Ar. Струя ВЧ-микроплазмы генерируется при атмосферном давлении с помощью одноструйчатого электрода и направляется на подложку  $\kappa$ -Si покрытой пленкой Fe.

Изменяя параметры синтеза в широком диапазоне (внутреннего диаметра сопла электрода, скорости потока метана и температуры подложки) получены такие углеродные микроstructures, как алмазные частицы, углеродные нанопроволоки, углеродные нанотрубки и конусообразные микрочастицы Si.

Также изучено влияние условий роста, скорости потока метана и типа подложки на распределение структур и свойства двухступенчатых углеродных нанотрубок (ДУН). При скорости потока  $600\text{см}^3/\text{мин}$  получают ДУН с преимущественно полупроводниковыми свойствами. При более высокой скорости потока ( $700\text{см}^3/\text{мин}$ ) образуется смесь одностенных и двустенных нанотрубок, большинство из которых являются полупроводниковыми. При более низких скоростях ( $300\div 500\text{см}^3/\text{мин}$ ) преобладают металлические многостенные углеродные нанотрубки (МУН). Длина полученных нанотрубок составляет  $1\div 4\text{мкм}$  [12].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Najafov B.A., Madatov R.S., Abasov F.P. Nanocrystalline silicon of carbon process deposited by reactive magnetron sputtering for creation of solar cells. **European Science and Technology, MATERIALS OF THE VIII INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE Munich, Germany**, October 16th – 17th, 2014 pp.262-269.
2. Najafov B.A., Abasov F.P. Formation of thin films for creation of solar cells. **/FOTONICS RUSSIYA**, 2(44)204. pp.73-90.
3. Najafov B.A., Abasov F.P., The resulting hydrogenated carbon silicon thin films deposited reactive magnetron sputtering for creation of solar cells. **European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences. Vienna, Austria**, 30<sup>th</sup> July 2014. pp.-137-151.
4. Наджафов Б.А. Электрические свойства аморфных пленок твердого раствора  $\text{Ge}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{:H}_x$ . // Физ. и техн. Полупроводников, т. 34, в.11, 2000, с. 1383-1385.
5. Najafov B.A. Absorption, photoconductivity and current-voltage characteristics of amorphous  $\text{Ge}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{:H}$  solid solutions. // Укр. Физ. журн., 2000, т. 45, №10, с. 1221-1224
6. Наджафов Б.А., Исаков Г.И., Фигаров В.Р. Оптические свойства водородированных аморфных пленок твердого раствора  $a\text{-Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{:H}$ . // Прикладная физика, 2004, № 4, с. 107-114

7. Наджафов Б.А. Солнечные преобразователи на основе  $a\text{-Si}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}\text{:H}_x$ . // Прикладная физика, 2005, с.97-102
8. Najafov B.A. Solar cells based on  $a\text{-Si}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}\text{:H}$  amorphous films. // Укр. Физ. журн., 2005, т. 50, № 5, p. 477-482
9. Najafov B.A. and Isakov G.I. Electrical properties of amorphous  $\text{Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}\text{:H}_x$  films. // Inorganic Materials, 2005, № 7, vol. 41, p.787-791
10. Наджафов Б.А., Исаков Г.И. Оптические свойства аморфных пленок твердого раствора  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}_c$  различной концентрацией водорода. // Журнал прикладной спектроскопии, 2005, т.72, № 3, с. 371-376
11. Наджафов Б.А. Определение содержания водорода аморфных пленок твердого раствора  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  оптическим методом. // (ISIAEE), Solar Energy, 2005. № 1, (21), с. 30-34
12. Наджафов Б.А. Фотовольтаические эффекты в аморфных пленках  $a\text{-Si}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}\text{:H}_x$ . // ISIAEE Solar Energy, 2005, № 3, (33), p. 59-63
13. Najafov B.A. and Figarov V.R. Solar energy converters based on  $a\text{-Si}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}\text{:H}$  films. // International Journal of Sustainable Energy, 2007, vol.26, № 3, p.149-157
14. Najafov B.A. and Isakov G.I. Properties of amorphous  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  ( $x=0-1$ ) films. // Inorganic Materials, 2009, vol. 45, № 7. p. 713-718.
15. Najafov B.A., Dadashova V.V. Optoelectronic properties of thin hydrogenated  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  ( $x=0 \div 1$ ) films produced by plasma chemical pacs 78.66.-w, 81.15.cd deposition technique. **Optics, lasers, and quantum electronics**. ISSN 2071-0186. Ukr. J. Phys. 2014. Vol. 59, No. 10.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРЕКУРСОРОВ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М. А. Джафаров, Э. Ф. Насиров, С.А. Джахангирова, Р. Ф. Мехтиев

[maarif.jafarov@mail.ru](mailto:maarif.jafarov@mail.ru)

*Представлены результаты сравнительного анализа структуры и морфологии поверхности пленок меди, индия, олова, цинка и их слоевых композиций, изготовленных путем электрохимического осаждения. Изучено влияние режимов электроосаждения на структуру, оптические свойства и морфологию поверхности аморфных и кристаллических пленок. Путем последовательного электрохимического осаждения изготовлены пленочные композиции Cu/Sn/Zn/S, являющиеся моделями прекурсоров кестерита. Такие прекурсоры после их преобразования путем последующих отжигов в полупроводниковые материалы  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  будут использованы в качестве базовых слоев дешевых и эффективных тонкопленочных солнечных элементов.*

**Введение.** Ежегодный рост потребления энергии требует расширения рынка солнечных элементов. Вместе с тем высокие производственные затраты при создании кремниевых солнечных батарей обуславливают развитие нового поколения фотоэлектрических преобразователей на основе тонких полупроводниковых пленок. Среди поглотителей в таких тонкопленочных солнечных элементах до последнего времени наибольший интерес вызывали халькопиритные пленки, в частности диселенид меди и индия  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) и твердые растворы на его основе  $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})(\text{S}, \text{Se})_2$  (CIGS) благодаря высокому коэффициенту поглощения, а также химической и физической стойкости этих материалов [1–3]. Согласно данным [1], использование

халькопиритных полупроводниковых поглотителей *p*-типа проводимости в сочетании с буферными слоями и прозрачными электропроводящими контактами CdS и ZnO *n*-типа обеспечивает получение коэффициента полезного действия (эффективности) солнечных элементов 20.3%. Тем не менее дефицит индия и высокая стоимость индия и галлия, а также токсичность галлия побудили исследователей к поиску Альтернативных фотоэлектрических материалов. Решение этих проблем заключается в использовании полупроводниковых соединений семейства кестеритов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (общее обозначение CZTS), которые родственны халькопиритам и могут быть получены из структуры CIS или CIGS путем изоэлектронных замен двух атомов In (или In и Ga соответственно) одним атомом Zn и одним атомом Sn. Установлено [2], что распространение цинка и олова в земной коре больше, чем индия, в 1500 и 45 раз соответственно, а цена In почти на 2 порядка выше стоимости Zn и Sn. Главная тенденция развития солнечных элементов на основе CIS и CZTS, которая будет обеспечивать их успешную коммерциализацию, состоит в поиске дешевой и высокопроизводительной технологии изготовления материалов поглотителей. Из-за сложности одноэтапного осаждения слоев трех- или четырехкомпонентных полупроводниковых соединений большинство исследователей настаивает на целесообразности использования двух этапов: на первом этапе выполняется изготовление прекурсоров-пленок, которые содержат только металлы или металлы с примесью определенного количества халькогена (серы или селена), а на втором этапе прекурсоры обогащаются халькогенами в атмосфере селена, серы или, например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и превращаются в кестерит.

**Методика эксперимента.** Электрохимическое осаждение пленок меди, индия, селена, олова и цинка, а также изготовление прекурсоров халькопирита и кестерита-послойных композиций Cu/Sn/Zn/S соответственно-выполнялось при комнатной температуре, за исключением электроосаждения некоторых слоев селена, которое с целью получения кристаллических пленок происходило при температуре 90°C (отмечено как СТ\*) в водных электролитах. Для осуществления режимов электроосаждения СТ использовали источник питания ТЭС 5060-1 и стандартную двухэлектродную электрохимическую ячейку с анодами из платины или из соответствующего металла (например, из Cu для процесса меднения и т. п.). В качестве электрода сравнения, относительно которого приведены потенциалы рабочего электрода, был взят насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl (х.с.э.). Рабочими электродами были подложки, на которых выращивались пленки, а именно покрытые прозрачными электропроводящими оксидами  $\text{SnO}_2\text{:F}$  или  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$  стеклянные пластины (соответственно подложки FTO или ITO), молибденовая (Mo) или медная (Cu) жесть или вышеуказанные подложки с электроосажденными слоями (при послойном изготовлении прекурсоров). Толщины электроосажденных пленок определяли с помощью гравиметрического метода по изменению массы рабочего электрода после электролиза с использованием приведенных в справочной литературе данных о плотностях веществ. Рентген-дифрактометрические исследования структуры электроосажденных пленок выполнялись на основании анализа дифрактограмм для соответствующих образцов, полученных с помощью дифрактометра ДРОН-4М.

Морфологию поверхности получаемых слоев исследовали с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-100У в режиме регистрации вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 30кВ. Анализ оптических свойств электроосажденных пленок селена на подложках FTO и ITO основывался на измерениях коэффициента пропускания  $T_0=f(\lambda)$  в диапазоне длин волн света  $\lambda=350-900$  нм с помощью спектрофотометра СФ-46, в основу работы которого положен принцип

измерения соотношения двух световых потоков, прошедших сквозь исследуемый образец и сквозь контрольный образец соответственно. В качестве контрольного образца была использована пластина FTO или ITO. Оптическую ширину запрещенной зоны (щель подвижности для аморфных пленок) слоев селена  $E_g$  определяли путем экстраполяции на ось энергий линейных участков зависимостей  $-\ln T_0$   $hv$  от энергии фотона  $hv$  для аморфных слоев и  $[-\ln T_0 \cdot hv]^2$  от  $hv$  для кристаллических пленок соответственно. Разупорядоченность структуры электроосажденных слоев оценивали по величине энергии Урбаха  $E_0$ , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости  $\ln[-\ln T_0]$  от  $hv$ .

**Экспериментальные результаты.** *Изготовление пленочной композиции для прекурсора CZTS.* Для изготовления прекурсоров кестеритов проводилось электрохимическое осаждение слоев цинка и олова на подложки из медной жести. Все электроосажденные пленки олова были светлыми, сплошными и имели хорошую адгезию к поверхности. Рентгендифрактометрический анализ электроосажденных в различных режимах слоев олова показал, что пленки состояли из фазы Sn тетрагональной модификации (JCPDS 04-0673). По данным растровой электронной микроскопии, лучшие морфологические характеристики поверхности имели слои олова, изготовленные в нестационарных режимах. Анализ структурных параметров как по методу наименьших квадратов показал, что наиболее близкими к эталону по параметрам решетки и наименее напряженными были пленки олова. Однако в режиме РИМП раствор для осаждения олова быстро загрязнялся ионами меди из подложки, окисляющейся при реверсном потенциале, что приводило к разложению электролита и выпадению осадков. Электроосаждение цинка на поверхность медной пластинки обеспечивало образование светлых, сплошных, хорошо сцепленных с подложкой слоев. Рентгендифрактометрический анализ выявил, что пленки состояли исключительно из фазы Zn гексагональной модификации (JCPDS 04-0831). Поскольку режим перемешивания электролита неблагоприятен для морфологии поверхности цинковых слоев, осажденных на медные подложки, при первой попытке электрохимического изготовления прекурсора кестерита мы, учитывая результаты приведенных выше исследований отдельных электроосажденных слоев, осаждали цинк на поверхность олова, используя следующие режимы: последовательное осаждение слоев меди, олова и цинка и электроосаждение селена в режиме СТ. На рис. 1 показаны рентген-дифрактограмма и растровый электронно-микроскопический снимок поверхности электроосажденной композиции Cu/Zn/Sn/S.

**Обсуждение.** При создании прекурсоров халькопиритов и кестеритов, учитывая важность точного контроля толщин пленок компонентов, из которых они состоят, необходимо, чтобы каждый слой пленочной композиции был надежно сцепленным с основой, хорошо структурированным, ненапряженным, термодинамически стабильным, гладким и, желательно, однофазным. Исследование структурных параметров и морфологии поверхности индивидуальных пленок и пленочных композиций металлов, которые входят в состав прекурсоров CZTS, выявило оптимальные режимы их электрохимического осаждения, которые преимущественно были нестационарными. Анализ структуры, морфологии поверхности и оптических свойств слоев селена показал, что метод электроосаждения позволяет выращивать как аморфные, так и кристаллические пленки. В оптимизированных режимах создание слоев композиций с определенными соотношениями толщин пленок индивидуальных компонентов не является проблемой, поскольку регулируются длительностью отдельных процессов электроосаждения.

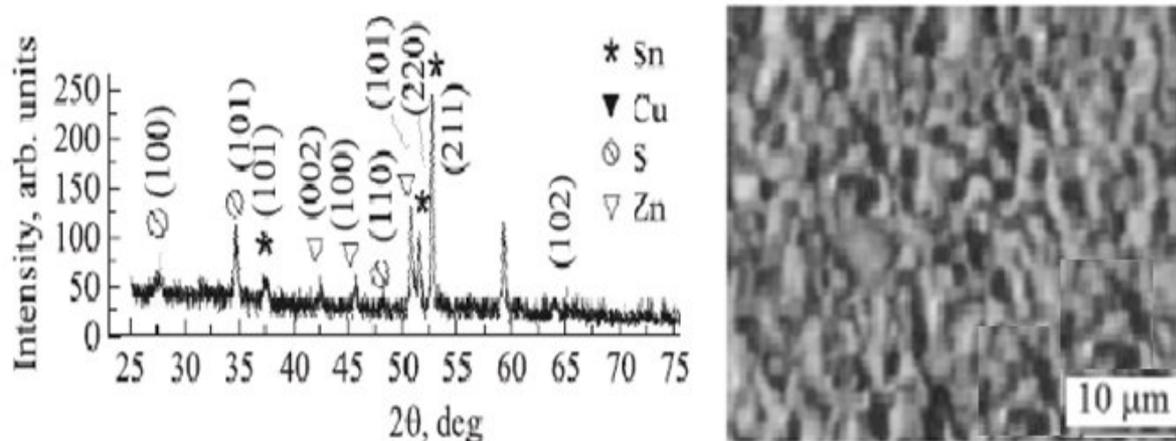


Рис.1. Рентген-диффрактограмма и полученный методом растровой электронной микроскопии снимок поверхности электроосажденной композиции Cu/Sn/Zn/S для прекурсора кестерита.

**Заключение.** Применение современных электрохимических методик с использованием стационарных и импульсных источников электрического питания, обеспечило выявление режимов управляемого выращивания слоев меди, индия, селена, олова и цинка с определенными фазовым составом, параметрами кристаллических решеток, размером зерен, текстурой и морфологией поверхности. Удалось изготовить индивидуальные пленки и пленочные композиции Cu/Sn/Zn/S, являющиеся моделями прекурсоров халькопирита и кестерита соответственно, которые после преобразования путем последующих отжигов в полупроводниковые материалы  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  будут использоваться в качестве базовых слоев дешевых и одновременно эффективных тонкопленочных солнечных элементов нового поколения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Т.В. Панова, В.И. Блинов. Определение индексов отражающих плоскостей: Описание лабораторной работы по курсу Рентгеноструктурный анализ“ (Омск, Омск. гос. ун-т, 2004).
- 2 Л.С. Палатник. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум: Учеб. пособие (Киев, Вища шк., 1983).
- 3 А.К. Штольц, А.И. Медведев, Л.В. Курбатов. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах: Учебное электронное текстовое издание (Екатеринбург, ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2005).

#### ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛ $\square$ НОК ZnS:Cu

М.А. Джафаров, Э.Ф. Насиров, Р. Джафарли, Р.Ф. Мехтиев

[maarif.jafarov@mail.ru](mailto:maarif.jafarov@mail.ru)

*Разработана методика осаждения ZnS:Cu электрохимическим методом. В работе исследованы морфология поверхности, структура, фазовый состав пленок, синтезированных при различных температурах режимах. Получены спектральные распределения коэффициентов пропускания и отражения, по которым рассчитаны спектры поглощения и значения ширины запрещенной зоны ZnS:Cu в пленочном состоянии в зависимости от температуры нанесения. Исследование оптических*

*характеристик конденсатов позволило рассчитать ширину их запрещенной зоны, а также уточнить фазовый состав полученных пленок.*

**Введение.** Создание светодиодов для видимой и, особенно, ультрафиолетовой области спектра является актуальной задачей полупроводниковой оптоэлектроники. Одним из наиболее перспективных материалов для использования в устройствах этого типа является такой широкозонный полупроводниковый материал, как сульфид цинка [1]. Кроме того, ZnS также используется в микро-, опто- и акустоэлектронике, в качестве базовых слоев детекторов различных типов излучения [2, 3]. В последнее время широкозонные соединения ZnS (ZnSe) привлекают повышенное внимание исследователей как альтернативный CdS материал для окон тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) на основе поглощающих слоев CIS (CuInSe<sub>2</sub>), CIGS (CuGaSe<sub>2</sub>) [6], Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe) и Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) [4]. Селенид цинка (*E<sub>g</sub>* 2,67эВ) имеет большую, чем CdS (*E<sub>g</sub>* 2,42эВ), ширину запрещенной зоны, что позволяет расширить диапазон fotocувствительности преобразователей и увеличить их токи короткого замыкания. Важным с экологической точки зрения является то, что ZnS является нетоксичным («Cd-free») материалом, благодаря отсутствию в составе тяжелых металлов. Усилия ученых привели к тому, что, например, КПД СЭ на основе гетероперехода ZnS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> в настоящее время доведен до 15,7%, что близко к эффективности фотопреобразователей с окном из CdS (20,1 %) [5]. Однако для широкомасштабного использования СЭ с окном из ZnS необходимо дальнейшее снижение стоимости получения как поглощающих, так и буферных слоев. Как правило, пленки ZnS для приборного использования наносят вакуумным испарением шихты, полученной измельчением монокристаллического материала. Это существенно повышает стоимость слоев, сложная ростовая аппаратура, сверхчистые исходные компоненты. В связи с этим, быстро развиваются альтернативные методы получения пленок ZnS:Cu путем испарения компонент соединения, химического синтеза материала из раствора, электрохимического синтеза и т.д. Целью данной работы было получение ZnS:Cu электрохимическим методом, что позволяет осуществлять при нормальных условиях, осаждение поликристаллических пленок соединения высокой чистоты, исследование их структурных и оптических свойств.

**Методика исследований.** Тонкие пленки соединений ZnS:Cu получали методом одностадийного электроосаждения из буферных растворов электролитов, содержащих 0.002 М CuCl, 0.02 М ZnCl<sub>2</sub> и 0.02 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Осаждение пленок проводился в трехэлектродной электрохимической ячейке. Рабочий электрод - подложка ситалла или стекло/ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>) Электрод сравнения -3М хлорсеребряный электрод (ХСЭ), контрэлектрод -графит. Исследование особенностей электрохимического осаждения проводилось при помощи потенциостата/гальваностата. Электроосаждение проводили при комнатной температуре в течение 45 минут при постоянном потенциале. Образцы отжигали при T=450°C в течение 30-60 мин в атмосфере серы. Были получены вольтамперограммы и проанализированы серии образцов CZS с шагом потенциала 50mV: от -0,9 до -1,10V. На основании этих данных для образцов CZS был выбран E=-1,02V.

Исследование морфологии поверхности пленок проводилось с использованием сканирующего микроскопа JSM-6390LV. Для рентгенофазового анализа синтезированных порошков использовался дифрактометр Siemens D500. Исследования проводились в медном излучении с графитовым монохроматором во вторичном пучке. Полнопрофильные рентгенограммы измерены в интервале углов  $10 < 2\theta < 90$ , где  $2\theta$  – брегговский угол, с шагом 0,02 и временем накопления 10 секунд в каждой точке. Структурные исследования выращенных пленок выполнялись на дифрактометре ДРОН-4-07 в Ni-