

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası  
Fizika-Riyaziyyat və Texnika Elmləri Bölməsi  
Fizika İnstitutu

---

4

# Fizika

Cild

II

1996

Bakı \* Elm

# ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В СЛОИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ

С.Н.МУСТАФАЕВА, В.А.АЛИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана,  
Баку-143, пр.Г.Джавида, 33

В слоистых монокристаллах  $TlGaSe_2$  изучены температурные зависимости проводимости вдоль и поперек слоев в широкой области температур от 10 до 293 К. Показано, что в области низких температур в монокристаллах  $TlGaSe_2$  как вдоль, так и поперек слоев имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Определены плотность состояний  $N_F=1,3 \cdot 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$ , разброс по энергии этих состояний  $J=0,011 \text{ эВ}$ , расстояния прыжков  $R$  с уменьшением температуры от 30 до 10 К увеличивается от 130 до 170 Å.

К настоящему времени многие физические свойства слоистых монокристаллов  $TlGaSe_2$  и процессы переноса заряда в них достаточно подробно изучены [1-3]. Однако, как показал проведенный нами анализ опубликованных работ, основное внимание авторы уделяли процессам переноса заряда по разрешенной зоне этих полупроводников, считая, что основной вклад в проводимость вносят носители, переходящие из одной разрешенной зоны в другую или из примесных состояний в одну из разрешенных зон. Достаточно высокая концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне (порядка  $10^{19} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$ ) [4,5] приближает эти кристаллы по энергетической структуре к аморфным полупроводникам. Одним из возможных механизмов переноса заряда в аморфных и компенсированных полупроводниках являются термически активированные перескоки. При этом носители заряда перескакивают от одного центра, локализованного в запрещенной зоне, к другому с испусканием или поглощением фона. Обычно прыжковую проводимость наблюдают при низких температурах, когда она доминирует над проводимостью термовозбужденных носителей заряда в разрешенной зоне.

В настоящей работе приведены результаты изучения процессов переноса заряда в слоистых монокристаллах  $TlGaSe_2$  в постоянном электрическом поле и при низких температурах. Проводимость образцов определяли как вдоль ( $\sigma_{\perp c}$ ), так и поперек ( $\sigma_{\parallel c}$ ) слоев кристаллов. В качестве контактного материала был использован индий, который вплавлялся в кристаллы и создавал омический контакт с  $TlGaSe_2$ . Образцы для измерений имели толщину порядка 100-130 мкм. Амплитуда приложенного к кристаллу постоянного электрического поля соответствовала омической области вольт-амперной характеристики.

Проводимость образцов  $TlGaSe_2$  была измерена в области температур 10-293 К. Образцы устанавливались в гелиевом криостате марки "УТРЕКС" с системой стабилизации температуры (точность стабилизации 0,02 К).

Измерения проводились в направлении охлаждения кристалла, что исключало влияние термического опустошения локальных уровней.

На рис. 1 приведена температурная зависимость электропроводности монокристаллов  $TlGaSe_2$  вдоль слоев ( $\sigma_{\perp c}$ ) в температурном диапазоне 10-232 К. С понижением температуры от 232 до 150 К  $\sigma_{\perp c}$  экспоненциально уменьшалась. В этой области температур основной вклад в проводимость вносят носители заряда, активированные с мелкого примесного уровня  $E_F=0,04 \text{ эВ}$ . С дальнейшим понижением температуры проводимость увеличивалась и при  $T=104 \text{ K}$  достигала максимального значения.

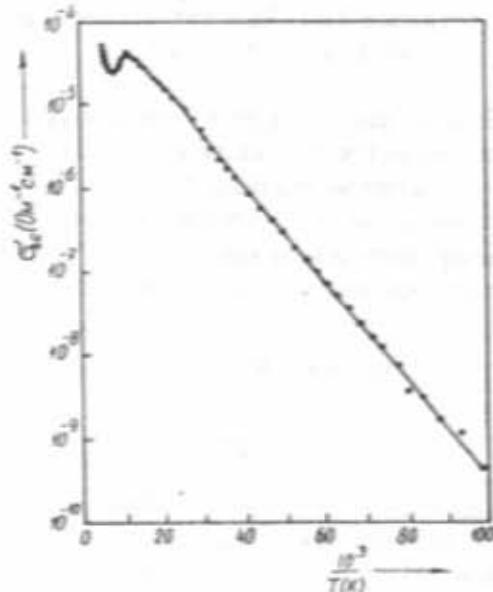


Рис.1. Температурная зависимость проводимости вдоль слоев монокристаллов  $TlGaSe_2$ .

Аномальный ход  $\sigma_{\perp c}$  в этой области температур обусловлен, по-видимому, фазовым переходом, наличие которого установлено также и из измерений теплоемкости и оптических свойств монокристаллов  $TlGaSe_2$  в области температур 100-120 К [6]. При  $T < 104 \text{ K}$   $\sigma_{\perp c}$  вновь уменьшалась по мере понижения температуры с переменной энергией активации. Эксперименталь-

ные точки в области низких температур (10-30 K) плохо укладывались на одну прямую в координатах  $\lg\sigma_{\perp c}$  от  $10^3/T$  (рис.1). Примерное значение энергии активации проводимости в этой области температур составляло ~ 0,01 эВ. Однако, эти точки хорошо спрямлялись в координатах  $\lg\sigma_{\perp c}$  от  $T^{-1/4}$  (рис.2). Указанный экспериментальный факт свидетельствует о том, что в

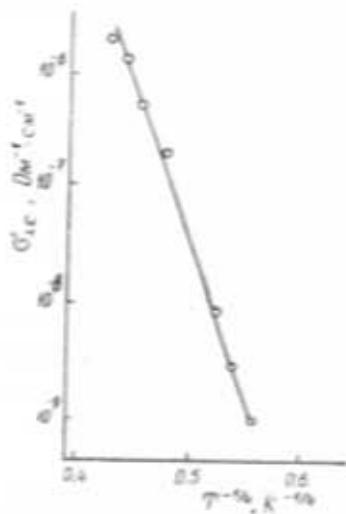


Рис.2. Низкотемпературная проводимость монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub> вдоль их слоев в координатах Мотта.

данной области температур в монокристаллах TiGaSe<sub>2</sub> наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. При таком типе проводимости зависимость  $\lg\sigma=f(T^{-1/4})$  должна представлять собой прямую с наклоном  $T_0$  [7]:

$$\sigma \sim \exp[-(T_0 / T)^{1/4}] \quad (1)$$

$$T_0 = \frac{16}{N_F \cdot k \cdot a^3} \quad (2)$$

где  $N_F$  - плотность состояний вблизи уровня Ферми,  $k$  - постоянная Больцмана,  $a$  - радиус локализации. Из рис. 2 определено значение  $T_0=5,4 \cdot 10^5$  K. Зная  $T_0$ , по формуле (2) определили плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми. Для  $N_F$  получено значение  $1,3 \cdot 10^{19}$  эВ<sup>-1</sup>см<sup>-3</sup>. При расчете  $N_F$  для радиуса локализации взято значение  $\approx 30$  Å [8] по аналогии с монокристаллом GaSe - бинарным аналогом монокристалла TiGaSe<sub>2</sub>. Значение  $N_F$  хорошо согласуется по порядку величины с нашими предыдущими результатами по изучению прыжковой проводимости монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub> в переменных электрических полях  $N_F=5,4 \cdot 10^{19}$  эВ<sup>-1</sup>см<sup>-3</sup>.

По формуле:

$$R(T) = \frac{3}{8} \cdot a \cdot T_0^{1/4} T^{-1/4} \quad (3)$$

определен расстояние прыжков  $R$  носителей заряда при различных температурах. С уменьшением температуры от 30 до 10 K значение  $R$  увеличивалось от 130 до 170 Å. Как видно, среднее расстояние прыжка  $R$  в 5 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда.

Из условия [7]:

$$\frac{4}{3} \pi R^3 N_F \cdot \frac{J}{2} = 1 \quad (4)$$

определен разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми:

$$J=0,011 \text{ эВ.}$$

Вышеизложенное относилось к случаю проводимости монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub> вдоль слоев ( $\sigma_{\perp c}$ ). Несколько иной характер имела температурная зависимость проводимости TiGaSe<sub>2</sub> вдоль оси С кристалла ( $\sigma_{\parallel c}$ ). Проводимость образцов, изготовленных в сэндвич-варианте, была измерена в интервале температур 96-293 K (рис.3). К сожалению, при более низких температурах измерения не производились из-за малости величины токов в образцах.

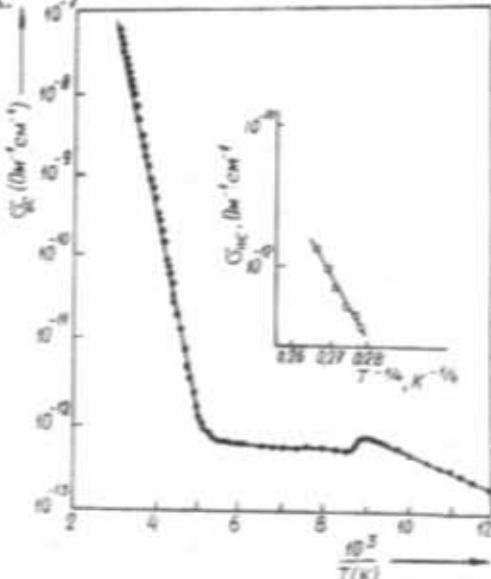


Рис.3. Зависимость  $\sigma_{\parallel c}$  в монокристаллах TiGaSe<sub>2</sub> от температуры в координатах  $\lg\sigma_{\parallel c}$  от  $10^3/T$  и  $\lg\sigma_{\parallel c}$  от  $T^{-1/4}$ .

Высототемпературная ветвь зависимости  $\sigma_{\parallel c}(T)$  носила экспоненциальный характер. Наклон этой зависимости в интервале температур 210-293 K составлял 0,54 эВ. Ниже 210 K энергия активации проводимости непрерывно уменьшалась и при  $T \leq 165$  K  $\sigma_{\parallel c}$  почти не зависела от температуры. Однако, при  $T=113$  K на зависимости  $\sigma_{\parallel c}(T)$  наблюдался небольшой "всплеск" проводимости. Как было отмечено выше, в монокристаллах TiGaSe<sub>2</sub> в области температур

100-120 K имеет место фазовый переход. О непрерывном уменьшении энергии активации проводимости до нуля в монокристаллах TiGaSe<sub>2</sub> при низких температурах сообщалась и в работе [3], однако причина такого поведения σ в [3] не установлена. Монотонно уменьшающуюся с понижением температуры проводимость σ<sub>||c</sub> TiGaSe<sub>2</sub> мы связываем с прыжками носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Перестроенная в координатах  $I_{GSE}^2$  от  $T^{-1/4}$  зависимость проводимости представлена на вставке рис.3. Наклон этой зависимости составлял  $T_0 = 3,4 \cdot 10^6$  K. Для плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми получено значение  $N_F = 2 \cdot 10^{18}$  эВ<sup>-1</sup>см<sup>-3</sup>. Расстояния прыжков носителей заряда поперек слоев монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub>, определенные по формуле (3), составляли: 129 Å при 200 K и 136 Å при 165 K.

Наблюдаемая в TiGaSe<sub>2</sub> температурно-независимая проводимость, по-видимому, есть не что иное, как безактивационная прыжковая проводимость, когда прыжки носителей заряда происходят с испусканием фононов.

Полученные нами экспериментальные результаты показали, что при низких температурах как вдоль, так и поперек слоев монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub> имеет место прыжковый механизм переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Однако, следует отметить, что прыжковая проводимость вдоль слоев монокристаллов TiGaSe<sub>2</sub> становится преобладающей над проводимостью по разрешенной зоне только при очень низких температурах (10-30 K), в то время как поперек слоев TiGaSe<sub>2</sub> прыжковая проводимость наблюдается при довольно высоких температурах ( $T \leq 210$  K) и охватывает более широкий температурный диапазон.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Isaaks T.J., J.D. Feichter J. Solid State Chem., 1975, v.14, № 3, p.260-263.
- [2] D. Müller, H. Hahn. Zs. Anorg. allg. Chem., 1978, v.438, p.258-272.
- [3] И.А. Карпович, А.А. Червова, Л.И. Демидова Изв. АН СССР, неорганические материалы, 1972, т.8, № 1, с.70-72.
- [4] А.М. Дараваш, А.Э. Бахышев, В.И. Тагиров ФТП, 1977, т.11, № 4, с.780-781.
- [5] С.Н. Мустафаева, С.Д. Мамедбейли, И.А. Мамедбейли, Неорганические материалы, 1994, т.30, № 5, с.626-628.
- [6] С.Г. Абдулаева, А.М. Абдулаев, К.К. Мамедов, Н.Т. Мамедов, ФТП, 1984, т.26, № 2, с.618-620.
- [7] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах, М.: Мир, 1974-472 с.
- [8] С.Н. Мустафаева, Неорганические материалы, 1994, т.30, № 5, с. 619-621.

S.N.MUSTAFAYEVA, V.Ə.ƏLİYEV

## TiGaSe<sub>2</sub> MONOKRİSTALLARINDA YÜKDAŞIMA PROSESİ

TiGaSe<sub>2</sub> laylı monokristallarında geniş temperatur aralığında (10-293 K) elektrikkeçirmənin anizotropiyası və temperatur asılılığı tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, TiGaSe<sub>2</sub> monokristallarında Fermi səviyyəsinin yaxınlığında lokallaşmış səviyyələr boyunca keçiricilik baş verir. Fermi səviyyəsi yaxınlığında enerji hallarının sıxlığı təyin olunmuşdur:  $N_F = 1,3 \cdot 10^{19}$  ev<sup>-1</sup>cm<sup>-3</sup>. Sıçrayışların uzunluğu dəyişkən olub, 30 K temperaturda olan 130 Å -dən 10 K temperaturda 170 Å qədər artır.

S.N.MUSTAFAEVA, V.A.ALIEV

## CHARGE TRANSPORT IN LAYER TiGaSe<sub>2</sub> SINGLE CRYSTALS.

The present report gives experimental results on the behaviour of the electric conductivities along ( $\sigma_{||c}$ ) and across ( $\sigma_{\perp c}$ ) the layers in TiGaSe<sub>2</sub> single crystals at 10-293 K. It was shown that at temperatures  $T=10-30$  K hopping conductivity at Fermi level takes place along the layers in TiGaSe<sub>2</sub> single crystals. The conductivity of specimens on the base of TiGaSe<sub>2</sub> in sandwich-structure ( $\sigma_{\perp c}$ ) shows hopping character at the temperatures  $T \leq 210$  K. Density of localized states near the Fermi level  $N_F = 1,3 \cdot 10^{19}$  ev<sup>-1</sup>cm<sup>-3</sup> and hopping distances R at various temperatures were calculated, for example, hopping distance along the layers in TiGaSe<sub>2</sub> single crystals was equal to 130 Å at 30 K and 170 Å at 10 K.

Редактор: Ф.М. Гашимзаде.  
Поступило 20.12.96

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ GaP И $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ .

М.И.АЛИЕВ, Ш.Ш.РАШИДОВА

Институт Физики АН Азербайджана  
Баку, 370143, пр.Г.Джавида, 33.

*Изучены спектры поглощения в кристаллах GaP и отражения в  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$  до и после облучения быстрыми электронами дозой  $\Phi=10^{16}$  эл/см<sup>2</sup> и энергией  $E=6$  МэВ при 300 К.*

Установлено, что сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую сторону и увеличение коэффициента поглощения на 15 % при 1,4 эВ связаны с образованием радиационных дефектов. В спектрах отражения кристаллов  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$  наблюдается линия A при 2,3 эВ. В результате облучения эта линия исчезает, что говорит, по-видимому о ее примесном и экситонно-примесном происхождении.

Изучение оптических свойств многих полупроводников, в частности соединений  $A^3B^5$ , показало наличие сложных линейчатых спектров поглощения и отражения в области длинноволнового края фундаментального поглощения [1-3].

Эта работа посвящена результатам исследования влияния электронного облучения на спектры поглощения кристаллов GaP и отражения света в области 1-6 эВ в кристаллах  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ . Спектры отражения и пропускания регистрировались на спектрофотометрах "Specord M-40" и "СФ-46".

На спектре отражения обнаружен пик при энергии 3,1 эВ в  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$  (рис.1, кр.1). После облучения наблюдается сужение и смешение пика в длинноволновую область ( $E=2,5$  эВ) (рис.1, кр.2), а также увеличение коэффициента отражения почти на 15 % в  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ .

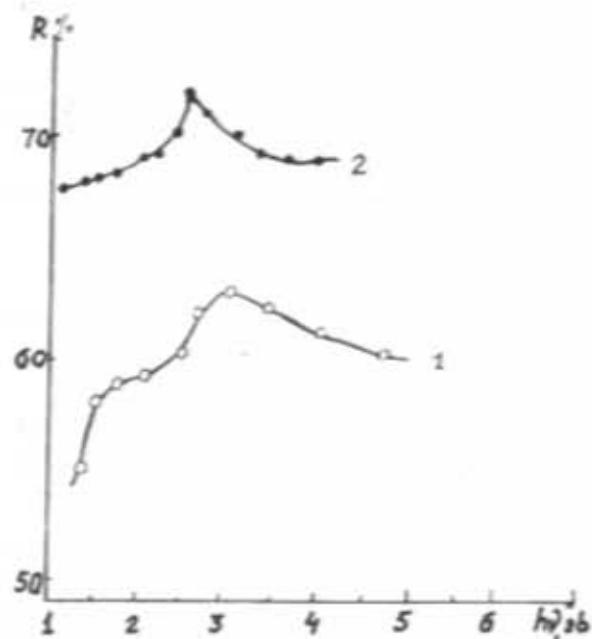


Рис.1. Спектр отражения в области (1-6) эВ кристалла  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$  до (кр.1) и после облучения (кр.2).

Наблюдаемый пик при энергии 3,1 эВ в образце  $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$  соответствует расчетным данным [2] для межзонных расстояний  $\Gamma_1^c - \Gamma_{15}^v$ . Влиянием облучения исчезает ступенька, наблюдавшаяся в области (1,5-3) эВ, которая имеет примесное или экситонно-примесное происхождение [3].

На рис.2 изображен спектр поглощения в GaP до и после облучения. Ясно виден сдвиг края поглощения в длинноволновую область, обусловленный по-видимому, радиационными дефектами. Этот сдвиг равен 0,13 эВ.

Наблюдаемое уменьшение  $E_g$  связано, по всей видимости, с заметным уменьшением ширины запрещенной зоны [4,5] в связи с образованием радиационных дефектов.

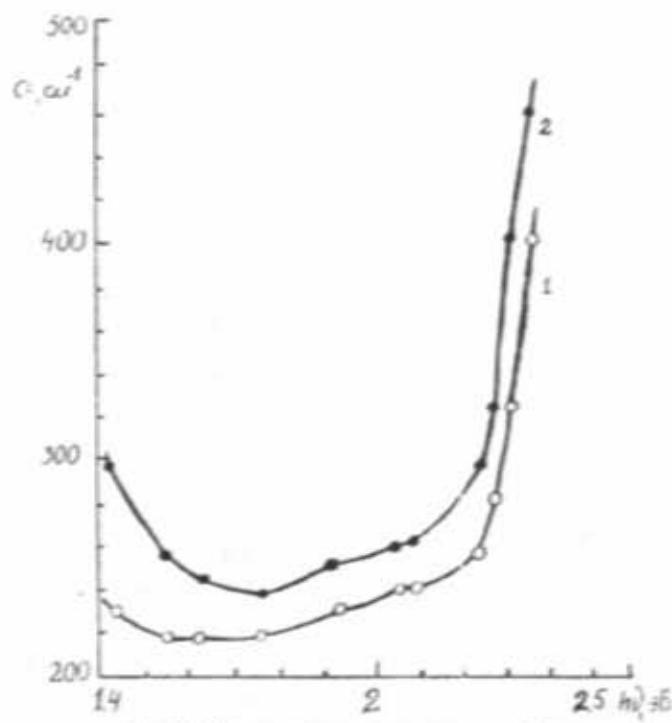


Рис.2. Спектр поглощения в области (1,35-2,48) эВ до (кр.1) и после облучения (кр.2) кристалла GaP.

1. А.Н.Пихтин, Д.А.Яськов , ФТТ. 1969, т.11, с.561.
2. В.В.Соболев, Оптические фундаментальные спектры соединений группы A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>. Кипенев "Штиинца", 1975, с.67.
3. С.Г.Кроитору, С.Л.Пышкин, С.И.Радауцан, В.В.Соболев, "Оптика и спектроскопия", 1968, т.25, с.382.
4. В.В.Соболев, В.И.Донецких, Изв.АН МССР, сер.физ.-техн. и мат. наук, 1972, т.1, с.54.
5. А.А.Колб, А.П.Бутурлакин, Д.Б.Гоэр, Укр.Физ.-журн. 1991, т.36, № 5, с. 724.

M.I.ƏLİYEV, S.S.RƏŞİDOVA.

**GaP VƏ Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As KRİSTALLARININ OPTİK XASSƏLƏRİNƏ  
ELEKTRON ŞÜALANMASININ TƏ'SİRİ**

GaP və Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As kristallarının buraxma və əksolma spektrleri, şüalanmadan əvvəl və şüalanmadan ( $F=10^{16}$  el/sm<sup>2</sup>, E=6 MeV) sonra, tədqiq olunmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, sür'ətli elektronlarla şüalanmadan sonra  $E_g$ -nin kiçilmesi radiasiya defektlerinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Müşahidə olunmuş, bağlı eksitonların A xətti (2,3 eV), ehtimal ki, nümunənin yüksək keyfiyyətliliyindən xəbər verir. Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As kristallarında şüalanmanın tə'siri ilə (1,5-3) eV enerji oblastındaki pille yoxa çıxır ki, bu da onun aşqar və ya aşqar-eksiton təbiətli olduğunu göstərir.

M.I.ALIEV, Sh.Sh.RASHIDOVA

**INFLUENCE OF ELECTRON IRRADIATION ON THE  
OPTICAL PROPERTIES OF GaP AND Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As CRYSTALS**

The transmission and reflection spectra in (1-6) eV region in GaP and GaAlAs crystals before and after irradiation with rapid electrons with doses  $\Phi=10^{16}$  el/sm<sup>2</sup> and energy E=6MeV at the 300 K are investigated

It is established that decrease of  $E_g$  at irradiation with rapid electrons is connected with formation of the radiation defects.

Поступило 07.07.95

Редактор: Б.Г.Тагиев

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭКСТРЕМУМОВ ЗОН В Г (000) CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Т.Г.КЕРИМОВА, Ш.С.МАМЕДОВ, И.А.МАМЕДОВА

Институт Физики АН Азербайджана  
Баку-143, пр. Г.Джавида, 33

*Определены значения вкладов в температурный коэффициент смещения края поглощения от электрон-фононного взаимодействия  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{эф}}$  и расширения решетки  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ . Вычислены значения деформационных потенциалов дна зоны проводимости и вершины валентной зоны 12,3 и 10,9 эВ соответственно.*

Полупроводниковые соединения A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>4</sub>, кристаллизующиеся в пространственной группе S<sub>4</sub><sup>2</sup> исследуются сравнительно недавно. Однако, исследования энергетического спектра этих соединений как экспериментально, так и теоретически оказались весьма плодотворными при построении их зонного спектра. Наиболее изученными среди этих соединений являются CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Для этих соединений построена зонная структура, объясняющая поляризационную зависимость оптических спектров в области края собственного поглощения [1]. С другой стороны, исследования энергетического спектра полупроводников под действием внешних возмущений (температура, давление и др.) дают дополнительную информацию об энергетическом спектре. Так при исследовании края собственного поглощения при различных температурах и одноосном давлении в CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [2,3] были получены весьма интересные результаты.

В [2] исследовано влияние одноосного давления на край собственного поглощения CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Свои выводы авторы [2] сделали следя за смещением изотропной точки при  $\lambda=4900 \text{ \AA}$  под давлением до 7,8 Па. Обнаружено, что при приложении давления вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси с барических коэффициентами одинаковы по величине и противоположны по знаку. При ( $P \parallel c$ ) барический коэффициент  $\left(\frac{dE}{dP}\right) = 8,6 \times 10^{-9} \text{ эВ/Па}$ ,

а при ( $P \perp c$ )  $\left(\frac{dE}{dP}\right) = -8,6 \times 10^{-9} \text{ эВ/Па}$ .

В [3] нами исследовано влияние температуры на смещение края собственного поглощения в интервале 77-300 К в поглощения смещается по линейному закону. Температурные коэффициенты смещения  $\left(\frac{dE}{dT}\right) = -5,3 \times 10^{-4} \text{ эВ/К}$  (при  $E \perp c$ ),  $\left(\frac{dE}{dT}\right) = 5,1 \times 10^{-4} \text{ эВ/К}$  (при

$E \parallel c$ ). В интервале температур 80-100 K температурные коэффициенты смещения принимают положительные значения.

Известно, что смещение дна зоны проводимости и вершины валентной зоны с температурой и давлением описываются деформационными потенциалами экстремумов зон. Поэтому определение деформационных потенциалов полупроводников является важной задачей.

В настоящем сообщении приводятся результаты определения деформационных потенциалов экстремумов зон в CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> в Г (000).

В общем случае в температурный коэффициент смещения края собственного поглощения вносят вклад два фактора - электрон-фононное взаимодействие  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{эф}}$  и де-

формация решетки  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$  [4]. Часть, описываемая электрон-фононное взаимодействие имеет следующий вид:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -\frac{8}{9\pi} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} (k_B \Omega^{2/3} / h^2 M v^2) \cdot (m_b C_b^2 + m_e C_e^2) \quad (1)$$

В случае решеточного расширения

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = 2 \alpha_L (C_e + C_b) \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2)  $M = 18,87 \times 10^{-22} \text{ г}$ ,  $\Omega = 3,34 \times 10^{-22} \text{ см}^{-3}$  масса и объем элементарной ячейки, соответственно,  $v$  - скорость звука в материале ( $v = k_B \theta_D / h (\Omega_1 / 6\pi^2)^{1/3}$ ,  $\theta_D$  - температура Дебая, равная 173 K [5]. Объем, приходящийся на один атом  $\Omega_1 = 2,246 \times 10^{-23} \text{ см}^{-3}$ . По известным значениям  $\theta_D$  и  $\Omega_1$ , была вычислена скорость звука  $v = 1,6 \times 10^5 \text{ см/с}$ .  $\alpha_L$  - линейный коэффициент расширения решетки  $m_e$  и  $m_b$  - эффективные массы дна зоны проводимости и вершины валентной зоны,  $C_e$  и  $C_b$  -

деформационные потенциалы дна зоны проводимости и вершины валентной зоны, соответственно.

Решая систему уравнений (1) и (2) при известных значениях  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\phi$  и  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$  можно оценить деформационные потенциалы экстремумов зон в CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Температурный коэффициент  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$  смещения края собственного поглощения связан с барическим коэффициентом  $\left(\frac{dE}{dP}\right)$  следующим соотношением

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -3 \left(\frac{\alpha_L}{k}\right) \frac{dE}{dP} \quad (3)$$

В этом выражении  $\alpha_L$  - линейный коэффициент расширения,  $k$  - коэффициент сжимаемости. Для  $\alpha_L = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3}$  значения  $\alpha_a = 7,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $\alpha_c = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  были взяты из [6].

К сожалению в литературе отсутствует значение коэффициента сжимаемости для CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Поэтому этот параметр нами был выбран анализируя значения коэффициента сжимаемости для тройных соединений (CuInSe<sub>2</sub>,  $k=2,3 \cdot 10^{-11} \text{ I/Pa}$  [7], CdGeAs<sub>2</sub>,  $k=1,43 \cdot 10^{-11} \text{ I/Pa}$ , AgGaS<sub>2</sub>,  $k=1,5 \cdot 10^{-11} \text{ I/Pa}$ , HgIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>,  $k=3,33 \cdot 10^{-11} \text{ I/Pa}$  [8]). Из приведенных данных видно, что коэффициент сжимаемости для тройных соединений изменяется в пределах  $(1,5 \div 3,3) \cdot 10^{-11} \text{ I/Pa}$ . Поэтому для CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> коэффициент сжимаемости нами был выбран равным  $\approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ I/Pa}$ . Для определения  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$  нами было использовано значение барического коэффициента  $\left(\frac{dE}{dP}\right) = 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ эВ/Па}$

[2]. Вычитая из общего коэффициента смещения края поглощения долю, связанную с расширением решетки, можно определить  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\phi$  - часть, связанную с электронным взаимодействием. Подставляя значения  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\phi$  и  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$  в выражения (1) и (2) и решая эту систему уравнений можно определить деформационные потенциалы дна зоны проводимости и вершины валентной зоны. Для решения системы уравнений (1) и (2) необходимо знание эффективных масс дна зоны проводи-

мости и вершины валентной зоны. Для эффективных масс электронов дна зоны проводимости  $\Gamma_1^c$  и вершины валентной зоны  $\Gamma_2^v$  были использованы следующие значения  $m_e^* = (m_e^{1/2} \cdot m_h)^{1/3} = 0,203 \text{ м}_e$  и  $m_v^* = (m_v^{1/2} \cdot m_h)^{1/3} = 0,664 \text{ м}_v$  ( $m_e^{1/2} = 0,198$ ,  $m_h^{1/2} = 0,214$ ,  $m_v^{1/2} = 0,877$ ,  $m_h^{1/2} = 0,381$ ) [9].

Решая систему уравнений (1) и (2) для деформационных потенциалов получены следующие значения  $C_e = 351$ ,  $C_b = 319$  для  $P \parallel c$ , а для случая  $P \perp c$  система уравнений не имеет решения. С другой стороны деформационные потенциалы экстремумов зон имеют очень большие значения в отличии от изоэлектронных аналогов CuInSc<sub>2</sub> ( $C_e = 9,48 \text{ эВ}$ ,  $C_b = 7,78 \text{ эВ}$ ) [7], AgInTe<sub>2</sub> ( $C_e = -11,08 \text{ эВ}$  и  $C_b = 8,82 \text{ эВ}$ ) [10]. Это, по-видимому, обусловлено тем, что барические коэффициенты для изотропной точки при  $P \parallel c$  и  $P \perp c$  имеют большие значения [2] (почти на два порядка отличаются от значений барических коэффициентов для изоэлектронных аналогов). Следует отметить, что изотропная точка при  $\lambda = 4900 \text{ \AA}$  (2,53 эВ) энергетически расположена в более длинноволновой области спектра, чем оптические переходы A', B', C' (2,95; 3,23; 3,34 эВ при  $T = 300 \text{ К}$ ) [1].

Поскольку изоэлектронным аналогом CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> является ZnGeP<sub>2</sub>, то можно предположить, что барические коэффициенты экстремумов зон в CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> будут иметь близкие значения. Используя значения барических коэффициентов ZnGeP<sub>2</sub>  $\left(\frac{dE}{dP}\right)(A') = -1,91 \cdot 10^{-11}$

$$\text{эВ/Па}, \quad \left(\frac{dE}{dP}\right)(B') = -1,87 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па},$$

$\left(\frac{dE}{dP}\right)(C') = -1,87 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}$  [11] для температурного коэффициента смещения края, связанного с расширением решетки, получено следующее значение:  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = 2,44 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К}$ , а для электрон-фононного взаимодействия  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\phi = -5,34 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ . Решая систему уравнений (1) и (2) для деформационных потенциалов были получены следующие пары значений  $C_e = 12,3$ ,  $C_b = -10,9$  и  $C_e = -10,2$ ,  $C_b = 11,6 \text{ эВ}$ . Поскольку необходимо выполнение условия  $|C_e| > |C_b|$  [7] нами выбрана следующая пара значений:  $C_e = 12,3$  и  $C_b = -10,9 \text{ эВ}$ .

Из-за отсутствия данных для эффективных массах для состояний  $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^+$  вычисленные деформационные потенциалы относятся к со-

станию  $\Gamma_2^v$ ,  $\Gamma_1$  вершины валентной зоны и дна зоны проводимости, соответственно.

Теперь используя значения деформационных потенциалов попытаемся разобраться как будут смещаться экстремумы зон при приложении давления вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси С. Согласно [2] при приложении давления параллельно оси С ( $P \parallel c$ ) тетрагональное сжатие ( $2-c/a$ ) увеличивается, что приводит к увеличению кристаллического расщепления. Одновременно увеличивается и ширина запрещенной зоны [2]. Известно, что когда деформационные потенциалы состояний дна зоны проводимости и вершины валентной зоны имеют разные знаки, то зоны двигаются в одном и том же направлении [7]. Для увеличения ширины запрещенной зоны экстремумы зон должны двигаться вверх (рис.1а).

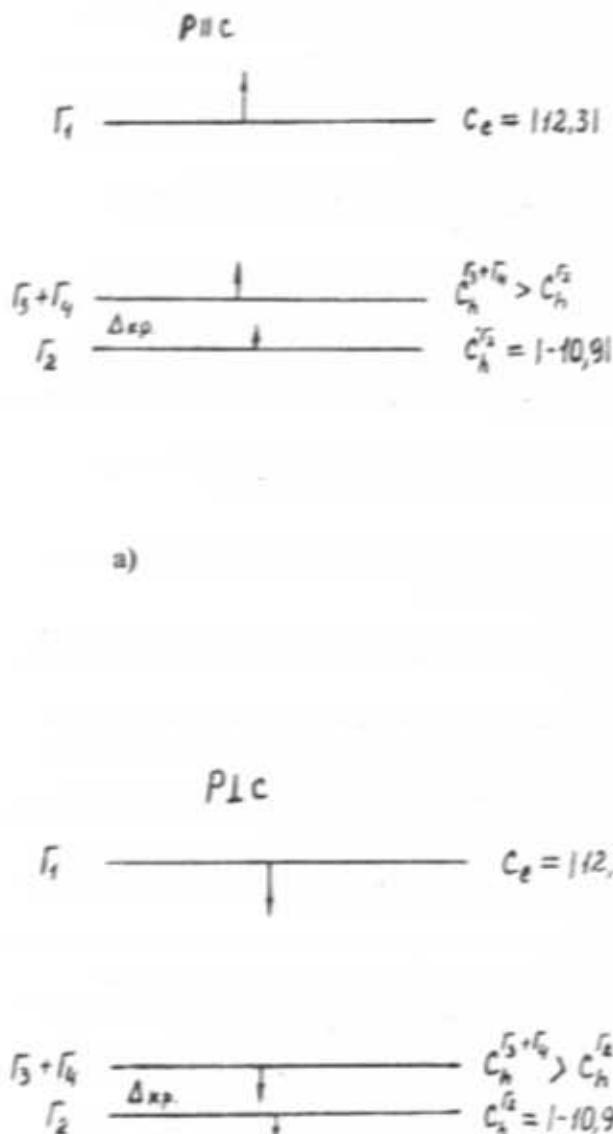


Рис.1. Движение зон в CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> при одностороннем давлении а)  $P \parallel c$ , б)  $P \perp c$ .

Из-за отсутствия значений эффективных масс для состояния  $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^v$  валентной зоны нам не удалось оценить значение деформационного потенциала для этой зоны.

Однако, анализируя поведение экстремумов зон под давлением можно оценить значение деформационного потенциала для  $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^v$ . Поскольку кристаллическое расщепление увеличивается при приложении давления параллельно оси С, то это возможно только в случае, если значение деформационного потенциала  $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^v$  будет больше значения деформационного потенциала состояния  $\Gamma_2^v$  валентной зоны (рис.1а).

В случае приложения давления перпендикулярно тетрагональной оси С ( $P \perp c$ ) кристаллическое расщепление уменьшается, так как уменьшается тетрагональное сжатие ( $2-c/a$ ), при этом уменьшается также и ширина запрещенной зоны. Это возможно в случае, если экстремумы зон будут двигаться вниз (рис.1б).

В последние годы деформационные потенциалы красв зон в полупроводниках определяют также из температурной зависимости смещения края собственного поглощения по методике Manoogian-Leclerc [12]. Согласно [12] температурная зависимость смещения края поглощения полупроводников описывается выражением

$$E_0(0)-E(T)=UT^x + V\phi[\coth(\phi/2T)-1] \quad (4)$$

где  $U$ ,  $V$ ,  $\phi$  и  $x$  - параметры, независящие от температуры. В этом выражении  $U$  описывает расширение решетки,  $V$  - электрон-фононное

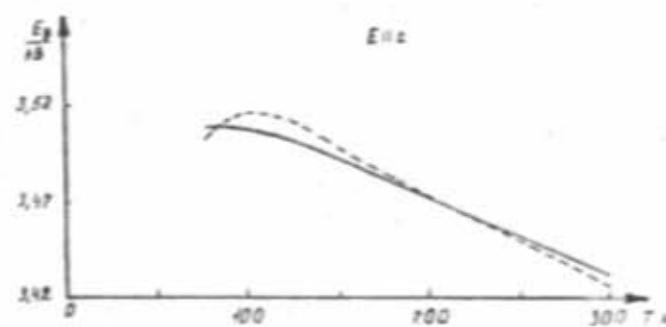


Рис.2. Температурная зависимость смещения края поглощения CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. (пунктирная линия - эксперимент, сплошная - расчет методом М-Л, параметры  $U=-2,44 \times 10^{-5}$  эВ/К,  $V=2,7 \times 10^{-4}$  эВ/К,  $\phi=360$  К,  $E(0)=3,51$  эВ).

взаимодействие,  $\varphi$  - параметр, имеющий раз мерность температуры. Поскольку в темпера турный коэффициент смещения края погло щения вносят вклад два фактора (расширение решетки и электрон-фононное взаимодей ствие), то в рамках параметров M-L [12] первое слагаемое в выражении (4) описывает расширение решетки, а второе-электрон- фононное взаимодействие.

Дифференцируя уравнение (4) и полагая, что  $\varphi/2T < \pi$  (это условие выполняется для ряда полупроводников [10,12,13]) и разлагая  $\coth \varphi/2T$  в ряд, при  $x=1$ , получим  $\left(\frac{dE}{dT}\right) =$

$(U+2V)$ . Так как  $U=-2,44 \times 10^{-5}$  эВ/К, то  $V=2,7 \times 10^{-4}$  эВ/К. Подставляя эти параметры и варьируя  $E_0$  и  $\varphi$  методом наименьших квадратов была проведена подгонка уравнения (4) под экспериментальную зависимость  $E_0=f(T)$  (рис.2). Точность подгонки составляет  $\sim 0,2\%$ . Последнее указывает на то, что деформационные потенциалы, вычисленные выше, опи сывают температурную зависимость смещения края поглощения в  $CdGa_2S_4$ .

В заключении авторы выражают благодарность чл.-корр. АН Азербайджана Ф.М.Гапимзаде за полезные советы и обсуж дения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т.Г.Керимова, Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук, Баку, 1986 - 33 с.
2. Л.М.Сусликов, З.П.Гадымали, Д.Щ.Ковач, В.Ю.Сливка, ФТП, 1982, в.1, с. 143.
3. Т.Г.Керимова, Ш.С.Мамедов, Неорганические материалы, 1993, т.29, № 7.
4. H.I.Fan, Phys.Rev., 1951, v.82, p.900
5. M.A.Aldzhanov, D.A.Guscinov and R.K.Veliev, Phys. stat. sol. (a), 1984, v.86, p.19.
6. П.И.Бабюк, В.Ф.Дону, В.Ф.Жигарев, Г.Ф.Мо-чарник, Изв.АН Молд. ССР, серия физ.тех. и мат. наук, 1981, № 2, с.72.
7. C.Rincon J. Phys. Chem. Solids 1988, v. 49, p.391.
8. Tu.Hailing, G.A. Saunders, W.A.Lambson, R.S.Fegolson, J.Phys. C.Solid Stat. Physics, 1982, v.15, p.1399.
9. V.J.Chizikov, V.L. Paniytin, B.E. Ponedelnikov, and A.E. Rocenson, J.Physique 1981, v.42, p.1003
10. M.Quintero, R.Towar, C.Bellabarba, and J.C. Woolley Phys.Stat.Sol. 1990, v.162, p.517
11. M.Cubo, K.Fukado, S.Shirakawa, J.Naudi, Phys. Letters 1982, v.90A, p.97
12. A.Manogian and A.Leclerc, Phys.stat.sol. 1979 v.92, k23
13. M.Quintero, B.D.Marks, and J.C.Woolley J.Appl. Phys. 1989 v.66, N6, p.2402

T.G.KƏRİMOVA, Ş.S.MƏMMƏDOV, İ.A.MƏMMƏDOVA

## CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-da $\Gamma(000)$ -də ZONALARIN EKSTREMULARININ DEFORMASIYA POTENSİALLARI

$CdGa_2S_4$  üçqat birləşməsində udulma sərhədi sürüşməsinin temperatur əmsallarını təşkil edən hissələr (qəfəs genişlənməsi  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$  və elektron-fonon qarşılıqlı tə'siri  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\neq p}$ ) tə'yin edilmişdir. Valent və keçirici zonalar üçün deformasiya potensialları ( $C_v=12,3$  və  $C_b=-10,9$  ev/vahid genişlənmə) hesablanmışdır.

## DEFORMATION POTENTIALS OF BAND EXTREMA IN $\Gamma(000)$ IN CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

T.G.KERIMOVA, SH.S.MAMEDOV, I.A.MAMEDOVA

For the ternary compound  $CdGa_2S_4$  the contributions from lattice dilatation  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$  and electron- phonon interaction  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\neq p}$  to the temperature coefficient of the absorption edge are determined. The valence and band conduction band deformation potentials are also determined:  $C_v=12,3$  and  $C_b=-10,9$  ev/unit dilatation.

Поступила 15.06.96

Редактор : Ф.М.Гапимзаде

# ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ДВУСТОРОННЕЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ

М.Я.БАКИРОВ, Ф.Д.САФАРОВА

Институт Физики АН Азербайджана  
Баку-143, пр. Г.Джавида, 33

Экспериментально доказано, что при одновременном освещении обеих сторон высоковольтного кремниевого преобразователя солнечной энергии в электрическую фототок увеличивается в 2 раза, а фотонапряжение в 2,5 раза. В результате, мощность, получаемая из единого элемента, увеличивается в 3 раза. Элементы такого типа более радиационно-стойкие.

Наиболее важным шагом в развитии производства кремниевых солнечных элементов является создание высоковольтных фотогенераторов с выходным напряжением 5-10 кВ [1]. Они представляют собой малогабаритную фотобатарею, сконструированную из множества микрофотопреобразователей с вертикальными Р-п переходами, соединенными последовательно.

Отличительной особенностью высоковольтных фотопреобразователей является высокая плотность фотонапряжения на единицу длины (30-40 В/см) и линейная зависимость фототока в широком диапазоне мощности падающего света ( $10^{-2}$ - $10^3$  Вт/см $^2$ ) [2,4]. У хорошо скомпилированных фотобатарей КПД достигает ~ 10 %. Эти фотобатареи обладают повышенной радиационной стойкостью по сравнению с обычными кремниевыми фотопреобразователями [5].

Основным недостатком высоковольтных фотопреобразователей является низкое значение фототока, величина которого определяется размерами отдельных микрозлементов.

Однако имеется реальная возможность увеличения фототока в них. Дело в том, что матричные высоковольтные фотопреобразователи с вертикальным Р-п переходом являются одной из разновидностей двусторонне-чувствительных элементов. Обе их поверхности свободны от контактов. Это позволяет, освещая одновременно обе поверхности, увеличить фототок. Это явление возбудило интерес к исследованию фотоэлектрических и радиационных характеристик высоковольтных кремниевых солнечных элементов с двусторонней чувствительностью.

Исследуемые элементы были изготовлены диффузией фосфора в Р-Si с удельным сопротивлением 5 Ом·см. Они состоят из 25 последовательно соединенных микрозлементов с размерами 17x7x1 мм.

На рис. 1 показаны вольт-амперные характеристики симметричного высоковольтного

кремниевого солнечного элемента, снятые при раздельном и одновременном освещении обеих сторон лампой накаливания мощностью 100 мВт/см $^2$ . Видно, что при раздельном освещении каждой стороны, элемент дает фототок короткого замыкания 150 МКА и напряжение холостого хода 7,5 В. При этом коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики  $\gamma=0,53$  и максимальная мощность при оптимальной нагрузке  $P_{max}=0,6$  мВт.

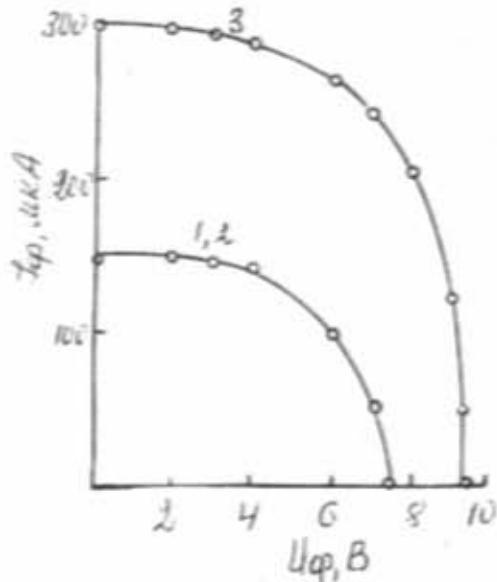


Рис.1. Вольтамперные характеристики высоковольтного кремниевого солнечного элемента, состоящего из 25 микрозлементов (Размер 12x7x1 мм): 1;2 - при раздельном освещении каждой стороны. 3 - при одновременном освещении обеих сторон ( $W=100$  мВт/см $^2$ ).

При одновременном освещении элемента с обеих сторон  $J_{sc}=300$  МКА,  $U_{oc}=9,33$  В,  $\gamma=0,67$  и  $P_{max}=1,88$  Вт, т.е. фототок увеличивается в два раза, фотонапряжение на 30 % и максимальная мощность увеличивается в три раза. Увеличение мощности связано с ростом фотото-

ка, фотонапряжения и коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики. Отличительной особенностью высоковольтных кремниевых солнечных элементов с двусторонней чувствительностью является повышение фототока и фотонапряжения при одновременном освещении их с обеих сторон. Рост фотонапряжения при этом объясняется расширением объема генерации fotoносителей и увеличением коэффициента их собирания.

Мы изучали процесс деградации фототока при электронном облучении. Облучение производилось ускоренными электронами с энергией 5 МэВ при комнатной температуре в темноте.

Измерения показали, что скорость деградации фототока в высоковольтных элементах значительно меньше, чем в обычных кремниевых элементах, облученных в идентичных условиях (Рис.2). Результаты показали, что критический интегральный поток электронов, определяемый 25 %-ным спадом фототока в высоковольтных элементах на один ( $\Phi_{kp}=5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) порядок больше ( $\Phi_{kp}=5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ), чем в планарных элементах. При этом спад фотонапряжения составляет 10 %.

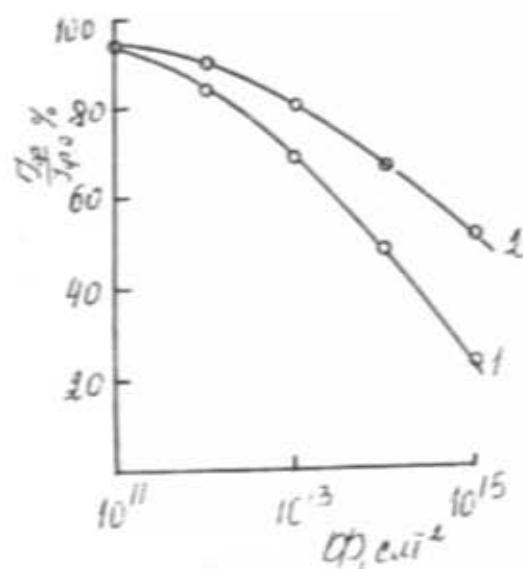


Рис.2. Спектральные характеристики высоковольтного кремниевого солнечного элемента до (1) и после (2) электронного облучения в дозе  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Причиной уменьшения фототока является падение времени жизни неосновных носите-

лей заряда в  $n^-$  и  $P$ -слоях, что доказывается измерением спектральной характеристики. Облучение создает одинаковые радиационные дефекты как в  $n^-$ , так и в  $P$ -частях, и это приводит к уменьшению времени жизни и, связанному с ним коэффициента сопротивления. Однако, основную роль играет уменьшение коэффициента сопротивления со стороны слаболегированного  $P$ -слоя.

Измерение спектрального распределения чувствительности показало, что в высоковольтных элементах с вертикальным  $P-n$  переходом при электронном облучении фоточувствительность уменьшается во всем рабочем диапазоне (рис. 3), что связано с введением радиационных дефектов в  $n^-$  и  $P$ -слоях.

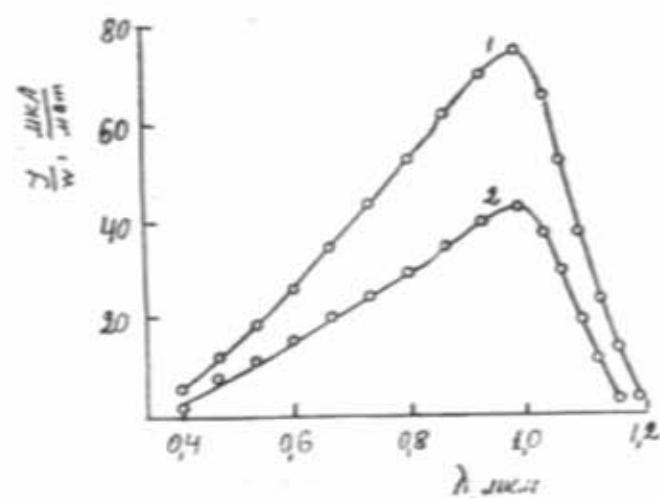


Рис.3. Дозовые зависимости фототока в планарных (1) и высоковольтных (2) кремниевых солнечных элементах, облученных ускоренными электронами в идентичных условиях.

Таким образом экспериментально показано, что при одновременном освещении с обеих сторон удается повысить мощность высоковольтных кремниевых солнечных элементов, которые обладают более высокой радиационной стойкостью.

## ЛИТЕРАТУРА

- Д.С.Стребков, В.С.Косарев. Полупроводниковый фотоэлектрический генератор. Авт. свид. № 288163 (СССР).
- А.П.Ландсман, Д.С.Стребков. Гелиотехника, 1973, № 1, с.3-6.
- А.П.Ландсман, Д.С.Стребков, В.А.Унишков, В.А.Чварнова. Гелиотехника, 1970, № 1, с.3-6.

4. А.П.Ландсман, Д.С.Стребков, В.А.Унишков. - ФТП, 1971, т.5, вып. 11, с.213-218.
5. М.Я.Бакиров, Р.С.Мадатов, Ю.П.Мустафасв., Ф.Б.Гаджиев. - Гелиотехника, 1988, № 5, с.76-77.

BAKİROV M.Y., SƏFƏROVA F.D.

YÜKSƏK VOLTLU İKİ ÜZLÜ SILİSIUM GÜNƏŞ ELEMENTİNİN  
FOTOELEKTRİK VƏ RADİASIYA XARAKTERİSTİKALARI

Təcrübə olaraq göstərilmişdir ki, iki üzlü yüksək volthu silisium güneş elementinin hər iki üzünü birdən işıqlandırıldığda foto cərəyan iki dəfə, foto gərginlik isə 2,5 dəfə artır.

Neticedə elementin verdiği güc üç dəfə artır. Bu cür elementlər radasiyaya qarşı daha davamlı olurlar.

BAKİROV M.J., SAFAROVA F.D.

PHOTOELECTRICAL AND RADIATION CHARACTERISTICS OF  
HIGH-VOLTAGE SILICEOUS SOLAR ELEMENTS WITH  
BILATERAL SENSIBILITY

It is established that at the simultaneous bilateral lighting of high-voltage siliceous solar elements the power increases by 3 time because of photocurrent increases by 2 time and photovoltage increases by 2,5 time.

It is shown that this elements are more radiation-resistant than other solar elements.

Поступила 06.05.96

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ p-Ag<sub>2</sub>Te

Ф.Ф.АЛИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана  
Баку-143, пр.Г.Джавида, 33

Проведен анализ электропроводности ( $\sigma$ ) в p-Ag<sub>2</sub>Te при низких температурах. Показано, что плато в  $\sigma$  (T) до 40 К обуславливается постоянством концентрации и подвижности дырок, а минимум связан с уменьшением подвижности электронов и дырок при T~65 K и увеличением концентрации электронов за счет испарения из акцепторного уровня и генерации из валентной зоны в зону проводимости при T>65 K. Показано, что значительное уменьшение подвижности электронов в области температур 50-65 K обусловлено рассеянием электронов на акустических колебаниях решетки и резонансным рассеянием на акцепторных уровнях.

Теллурид серебра относится к узкозонным полупроводникам, которые обладают высокой подвижностью носителей тока и малой теплопроводностью. Поэтому изучение их электрических свойств открывает богатые перспективы их практического использования. В связи с этим изучение электропроводности в p-Ag<sub>2</sub>Te при низких температурах представляет особый интерес.

У p-Ag<sub>2</sub>Te при низких температурах наблюдаются две особенности температурной зависимости электропроводности -  $\sigma$  (T): плато до T~40 K и минимум при ~65 K (рис.1).

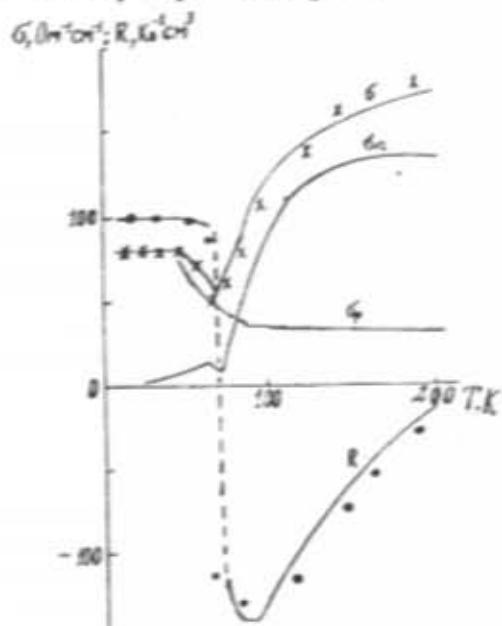


Рис.1. Температурные зависимости электропроводности ( $\sigma$  - общая,  $\sigma_e$  - электронная и  $\sigma_p$  - дырочная) и коэффициента Холла R в p-Ag<sub>2</sub>Te.

Как известно, общая проводимость, обусловлена (в данном случае) суммой электропроводностей двух типов носителей тока, электронов  $\sigma_e = e n U_e$  и дырок  $\sigma_p = e p U_p$ . При низких температурах (4-40 K) проводимость в p-Ag<sub>2</sub>Te

полностью обусловлена дырками, т.е. при T<40 K концентрация дырок очень велика по сравнению с концентрацией электронов, подвижности электронов при этом на порядок больше подвижности дырок, поэтому  $pU_p >> nU_e$ . При T>40 K изменяются концентрации электронов и подвижности обоих носителей тока с температурой. Поэтому достигаемый минимум  $\sigma$  (T) требует анализов  $n(T)$ ,  $U_e(T)$  и  $U_p(T)$ .

Подвижность дырок  $U_p$  при T<40 K почти не зависит от температуры, т.е. дырки при низких температурах рассеиваются на ионах зированных примесей [1,2], а после T~40 K рассеяние происходит на акустических колебаниях решетки, благодаря чему уменьшается  $U_p$  с температурой, в результате уменьшается  $\sigma$  (T) примерно на 7 %. Из рис.1 видно, что  $\sigma$  (T) при ~65 K уменьшается примерно на 12 %, т.е. остальное уменьшение  $\sigma$  (T) происходит за счет уменьшения  $U_e$  в области температур 50-65 K. А возрастание  $\sigma$  (T) при T>65 K обусловлено возрастанием концентрации электронов с температурой.

Для анализов  $n(T)$ ,  $U_e(T)$  необходимо знать энергию активации акцепторов ( $E_a$ ) и температурную зависимость уровня Ферми в целом. Малое значение ширины запрещенной зоны ( $E_{gap} = 0.035$  эВ и  $\alpha = \frac{\partial E_F}{\partial T} = -7 \cdot 10^{-5}$  эВ·К<sup>-1</sup>) [3] и

высокие значения концентрации акцепторов  $N_A$  не дают возможность определить значение  $E_a$  для p-Ag<sub>2</sub>Te. Для определения  $E_a$  можно поступить следующим образом: как известно, термоэдс ( $\alpha_p$ ) для любой степени вырождения дырочного газа и стандартной зоны определяется следующим образом:

$$\alpha_p = -\frac{k}{e} \left[ \frac{F_{r+2}(\mu_p^*)}{F_{r+1}(\mu_p^*)} - \mu_p^* \right] \quad (1)$$

где,  $\mu_p^* = \mu_p/KT$  приведенный химпотенциал,  $\mu_p$  - уровень Ферми. Из формулы (1) определен  $\mu_p$

при температуре  $T \approx 20$  К. Зная значения  $\mu_e$  можно найти величину  $\varepsilon_a$  из следующей формулы:

$$\mu_e = -\frac{1}{2}(e_g - \varepsilon_a) - \frac{KT}{2} \ln \left[ \frac{8\pi^{3/2} h^3 N_a}{(2\mu_p \cdot KT)^{3/2}} \right] \quad (2)$$

При значениях  $N_a = 6,25 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $\mu_p = 0,12$  эВ и  $T \approx 20$  получено, что  $\varepsilon_a = 0,030$  эВ (отчет от дна зоны проводимости). Если известно значение  $\varepsilon_a$  и  $\mu_e$  тогда можно определить концентрацию электронов на акцепторном уровне

$$n_a = N_a \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp \left( -\frac{\varepsilon_a + \mu_p}{KT} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

Расчет показывает, что при  $T < 65$  К когда при низких температурах  $\sigma$  остается постоянной, энергия Ферми несколько меньше основного состояния акцептора  $\Delta_{ea} = e_g - \varepsilon_a$ . При дальнейшем росте температуры ( $KT > \Delta_{ea}$ ) число свободных мест на акцепторах истощается, т.е. начинается испарение акцепторных электронов по закону  $n_a \sim T^{1.5}$ , в то же время начинается процесс возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости, в результате увеличивается концентрация зонных электронов - наступает собственная проводимость. За счет  $n_a$  и  $n_v$  увеличивается общая концентрация электронов ( $n = n_a + n_v$ ) по закону  $n \sim T^{2.7}$ .

Из вышеизложенного видно, что при низких температурах идут два конкурирующих процесса: тепловой заброс свободных электронов на акцепторные уровни и тепловая генерация электронно-дырочных пар. При  $T < 65$  К доминирует первый процесс, а при  $T > 65$  К - второй.

Теперь перейдем к анализу температурных зависимостей подвижности электронов и дырок. Они проводятся следующим образом:

1. Определяются значение "b" (где  $b = U_e/U_p$ ) по данным максимального значения коэффициента Холла  $-R$  (рис.1).

$$R_{max} = \frac{(1-b)^2}{4bcN_a} \quad (4)$$

где  $cN_a$  можно вычислить по начальной части кривой зависимости  $R(T)$  в которой  $R$  не зависит от температуры. Поскольку "b" зависит от  $T$ , полученные значение "b" справедливы только для температуры, где  $R_{max}$ . В остальной области температур "b" можно выбирать так, чтобы вычисленные значения  $R$  по ниже следующей формуле совпадали с экспериментальным:

$$R = \frac{1}{cN_a} \cdot \frac{(1-c)(1-b^2c)}{(1+bc)^2} \quad (5)$$

где  $c = n/p$ . Потом с помощью "b" подобраны значения  $U_e$  в формуле:

$$\sigma = cN_a U_e \frac{1+bc}{b(l-c)} \quad (6)$$

где расчетные значение  $\sigma$  совпадают с экспериментальными (рис.1) А подвижность дырок определена как  $U_p = R\sigma$  до  $T < 40$  К, а выше  $\sim 40$  К  $U_p = U_e/b$  (рис.2).

2. Как отмечалось в работе [4], при сильном вырождении и кейновском законе дисперсии при рассеянии на ионизированных примесях и на акустических колебаниях решетки подвижности носителей тока выражаются следующими формулами:

$$U_{exp} = \frac{3\pi h^3 \epsilon^2}{2em_0^{*2}} \cdot \frac{1}{f_{exp}} \quad (7)$$

$$U_{ak} = \left( \frac{\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{e\rho U_L^2 h^3 n^{-1/3}}{E^2 K T m_0^{*2}} \quad (8)$$

где,  $f$  - фактор, учитывающий влияние непараллельности на вероятность рассеяния, который изучен для n-Ag<sub>2</sub>Te в работе [4],  $\rho$  - плотность кристалла,  $U_L$  - скорость звука в кристалле,  $E$  - постоянная деформационного потенциала и  $\epsilon$  - диэлектрическая постоянная. Значение  $\rho$ ,  $U_L$ ,  $\epsilon$  взяты из [5]. Результаты для  $U_e$  приведены в виде графика на рис.2.

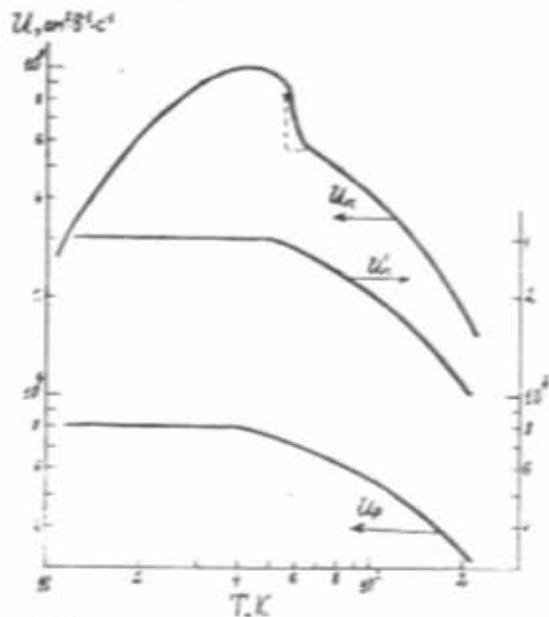


Рис.2. Температурные зависимости подвижности электронов ( $U_e$  - полуэкспериментальная,  $U_e$  по формуле (7) и (8)) и  $U_p$  - дырок.

По данным  $\rho$ ,  $n$ ,  $U_e$  и  $U_p$  вычислены парциальные электроводности (рис.1). Как видно, из рис.1 при  $T < 40$  К  $\sigma_p$  не зависит от  $T$ , а после  $\sim 40$  К с ростом  $T$  уменьшается  $U_p$ , что приводит к уменьшению  $\sigma_p(T)$ .

Особый интерес представляет зависимость  $\sigma_e(T)$ . Как видно, из рис.1  $\sigma_e(T)$  сначала увеличивается незначительно, затем начиная ~

30 K растет значительно, и при ~ 65 K проходит через минимум. Причина минимума  $\sigma_e(T)$  может быть связана со следующим обстоятельством: при  $T < 65$  K  $U_e(T)$  увеличивается до ~40 K, затем в области температур 50-65 K сильно падает (примерно в 2 раза). В отличии от  $U_e(T)$ , расчетная кривая  $U_e(T)$  до температуры 50 K не зависит от температуры, после 50 K падает примерно по закону  $U_e \sim T^{-0.1}$ . Вопрос теперь сводится к выяснению причины аномального изменение  $U_e$  с ростом температуры: при низких температурах электроны рассеиваются на акцепторных примесях, когда средняя тепловая энергия много меньше энергии акцепторного уровня  $E_a$ . С ростом температуры возрастают захваты электронов на акцепторы, что приводит к уменьшению зонных электронов и увеличению  $U_e$  при  $T < 40$  K. А уменьшение  $U_e(T)$  после ~40 K связано с рассеянием электронов на акустических колебаниях. Сильно падение  $U_e(T)$  в области

температур 50-65 K обусловлено рассеянием электронов на акустических колебаниях решетки и резонансным рассеянием электронов на акустических фонах и резонансным рассеянием на акцепторных уровнях (дополнительное рассеяние), когда уровень Ферми расположен в узкой окрестности вблизи  $E_a$ .

Таким образом минимум  $\sigma_e(T)$  обусловлена сильным уменьшением в области температур 50-65 K и возрастанием концентрации электронов при  $T < 65$  K.

Из высказывания о температурных зависимостях концентрации и подвижности электронов и дырок можно сделать вывод о минимуме  $\sigma(T)$ , т.е. минимум  $\sigma(T)$  обусловливается уменьшением подвижности электронов и дырок при  $T < 65$  K и увеличением концентрации зонных электронов в результате испарения из акцепторного уровня и генерации из валентной зоны в зону проводимости при  $T < 65$  K.

## ЛИТЕРАТУРА

- С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. АН СССР, "Неорганические материалы", 1988, т.24, № 2, с.341-343.
- С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, С.Г. Абдинова, З.С. Гасанов, Д.М. Рагимова. Физика. Изв. Вузов, 1990, № 6, с.41-45.
- С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, С.А. Зейналов, Н.А. Вердиева. Известия АН Азерб. Респуб., 1993, № 3, с. 53-59.
- С.А. Алиев, У.Х. Суюнов, М.И. Алиев, ФТП, 1973, т.7, в.10, с.2024-2027.
- Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, М.: Наука, 1979. -399с.

## F.F.ƏLİYEV

### p-Ag<sub>2</sub>Te KRİSTALININ ELEKTRİK KEÇİRİCİLİĞİ (σ) TEMPERATURLARDAKI XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Məqalədə aşağı temperaturlarda p-Ag<sub>2</sub>Te kristalının elektrik keçiriciliyi ( $\sigma$ ) tədqiq olunmuşdur. Elektrik keçiriciliyin temperatur asılılığında özünəməxsus iki xüsusiyyət aşkar olunmuşdur ki, - ~40 K qədər  $\sigma$  temperaturdan asılı deyildir ki, bu akseptorların konsentrasiyasının sabitliyi və deşiklərin ion aşkarlarından səpilməsi ilə, ~ 65 K-də isə minimumdan keçir ki, o isə  $T < 65$  K qədər elektronların və deşiklərin yürüklüğünün azalması və  $T > 65$  K isə zona elektronlarının akseptor səviyyəsindən buxarlanması və valent zonasından generasiyası hesabına artması ilə əlaqədardır. Elektronların yürüklüğünün azalması isə onların qəfəsin akustik rəqslarından və rezonans nəticəsində akseptor səviyyəsindən səpilməsi ilə əlaqədardır.

## F.F. ALIYEV

### LOW TEMPERATURE PECULIARITIES OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF p-Ag<sub>2</sub>Te

These analysis of electrical conductivity ( $\sigma$ ) in p-Ag<sub>2</sub>Te at low temperatures was made. It is shown that the plateau in  $\sigma(T)$  up to ~ 40 K is due to concentration constancy and hole mobilities while the minimum is related to electron and holes mobilities decrease at  $T \approx 65$  K, and to increase of concentrations related to evaporation from acceptor levels and generation from valent band into conduction band at  $T = 65$  K. It is shown that significant decrease of electron mobility in temperature range 50-65 K is due to electron scattering on acoustic oscillations of lattice and by resonant scattering on acceptor levels.

Редактор: А.М.Пашаев.

Поступило 07.06.96

ПРОЦЕССЫ РЕКОМБИНАЦИИ В  $n\text{-Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ 

Ф.Н.КАЗИЕВ, Ш.М.КУЛИЕВ, А.К.МАМЕДОВ, Г.С.СЕЙДЛИ

Институт Физики АН Азербайджана  
Баку-143, пр.Г.Джавида, 33

В работе исследовались электрические свойства, спектры и кинетика фототока в монокристаллах  $n\text{-Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ , отожженных в парах ртути, с высокими значениями времени жизни носителей заряда (для данного состава). Показано, что в области примесной проводимости ( $80\text{--}180\text{ K}$ ) время жизни определяется совместным действием двух процессов - межзонной излучательной рекомбинации и рекомбинации через локальные уровни в запрещенной зоне. Относительная эффективность каждого из механизмов рекомбинации зависит от температуры. Определены основные параметры рекомбинационных центров.

Исследование рекомбинации носителей заряда в монокристаллах  $n\text{-Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$  с  $x=0.3$  п-типа посвящено довольно много работ [1-7]. Было установлено, что в чистых некомпенсированных кристаллах межзонная излучательная рекомбинация является основным механизмом как в области собственной ( $200\text{--}300\text{ K}$ ) проводимости, так и в примесной области, т.е. при более низких температурах [1-3]. В кристаллах же с высокой степенью компенсации и более низкой подвижностью температурная зависимость времени жизни носителей заряда в области примесной проводимости определяется рекомбинацией через локальные уровни в запрещенной зоне [4,5]. Вместе с тем, в определении глубины залегания рекомбинационных уровней наблюдается значительный разброс - от  $10\text{--}30\text{ мэВ}$  от дна зоны проводимости [6,7], до  $18\text{--}100\text{ мэВ}$  от потолка валентной зоны [1,4,5], что обусловлено как различиями в технологии получения кристаллов, так и неконтролируемыми примесями в полупроводниковом материале.

Исследовались специально нелегированные монокристаллы  $n\text{-Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$  с  $x=0.3$  п-типа проводимости, полученные методом направленной кристаллизации с последующим длительным отжигом в насыщенных парах ртути. После механических и химических обработок образцы имели размеры  $\sim 3\text{x}1\text{x}0.15\text{ mm}^3$ . Измерения времени жизни в интервале температур  $80\text{--}300\text{ K}$  производились из релаксационных кривых фототока. Кинетика фототока исследовалась при низком уровне оптического возбуждения. В качестве источника излучения и модулятора использовался ОКГ ЛГ-126 ( $\lambda=3.39\text{ мкм}$ ) и электрооптический модулятор МЛ-3, соответственно. Питание модулятора осуществлялось от генератора Г5-54. Установка позволяла облучать образцы прямоугольными световыми импульсами с временем фронта  $\sim 1\text{--}10^{-4}\text{ с}$ . Релаксация фототока происходила по экспоненциальному закону.

На рис.1 представлены спектры фото-проводимости образца при температурах  $80\text{ K}$  (кривая 1) и  $300\text{ K}$  (кривая 2). При  $T=80\text{ K}$  максимум зависимости  $U_i(\lambda)$  расположен при  $\lambda \approx 4.3\text{ мкм}$ . Кроме основного максимума наблюдается примесный пик при  $\lambda \approx 6.2\text{ мкм}$ . При  $T=300\text{ K}$  основной максимум расположен в районе  $3.5\text{ мкм}$ .

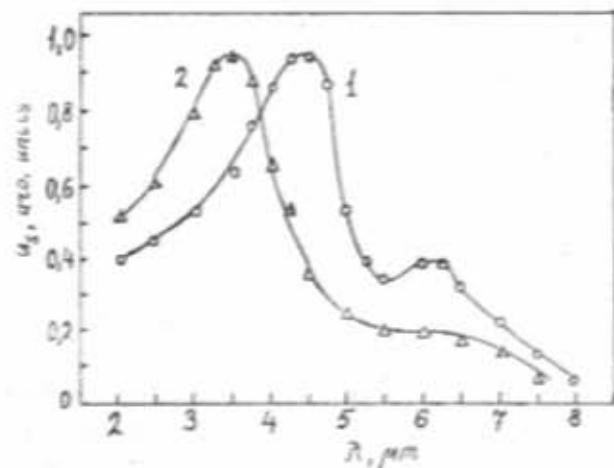


Рис.1. Спектральные характеристики фотосигнала образца  $n\text{-Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$  при  $T=80\text{ K}$  (кривая 1) и  $T=300\text{ K}$  (кривая 2).

На рис.2 приведена температурная зависимость коэффициента Холла  $R_H$  (кривая 1). В области температур  $80\text{--}180\text{ K}$  коэффициент Холла почти не зависит от температуры, т.е. примесные центры находятся в полностью ионизованном состоянии. В области собственной проводимости ( $T > 200\text{ K}$ ) зависимость  $R_H(T)$  определяет ширину запрещенной зоны для данного состава  $E_g \approx 0.27\text{ эВ}$ . Концентрация некомпенсированных доноров  $N_D-N_A$ , найденная из измерений коэффициента Холла при  $T=80\text{ K}$  составила  $N_D-N_A \approx 1.4 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ . Темпе-

ратурная зависимость подвижности электронов  $\mu_e(T)$  представлена кривой 2 на рис.2.

В области температур 80÷300 К зависимость  $\mu_e(T)$  следует закону  $\mu_e \sim T^{-1}$ . Величина подвижности ( $\mu_e \approx 8 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/Вс при 80 К) и указанная температурная зависимость позволяют предположить, что доминирующим механизмом рассеяния электронов в изученном интервале температур является полярное оптическое рассеяние с небольшим вкладом от рассеяния на ионизованных примесных центрах [8].

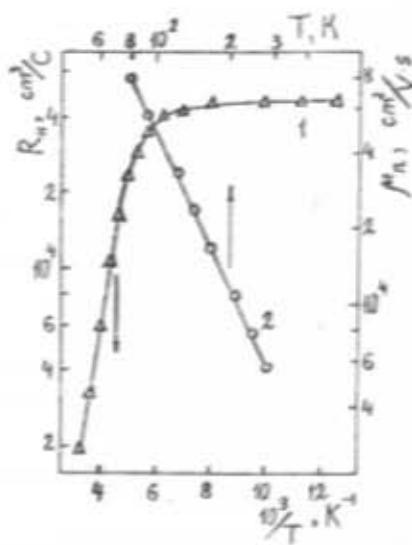


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента Холла (кривая 1) и подвижности электронов (кривая 2).

На рис.3 приведена экспериментально полученная температурная зависимость времени жизни носителей заряда (кривая 3). Как видно из рис.3, с понижением температуры от комнатной время жизни экспоненциально увеличивается, достигая максимального значения в области перехода от примесной к собственной проводимости. Причем, наклон на этом участке зависимости  $\tau_{exp}(T)$  соответствует приблизительно половине ширины запрещенной зоны. В области примесной проводимости (80÷180 К)  $\tau_{exp}$  уменьшается с понижением температуры. На этом же рисунке представлены расчетные зависимости  $\tau(T)$  для различных механизмов рекомбинации. При этом времена жизни, ограниченные межзонной излучательной рекомбинацией  $\tau_R$  (кривая 1), и межзонной ударной Оже-рекомбинацией с участием двух электронов и тяжелой дырки  $\tau_A$  (кривая 2), рассчитывались на основе результатов работ [9,10]. Как видно из рис.3, в области температур 200÷300 К расчетная зависимость  $\tau_R(T)$  хорошо согласуется с экспериментальной

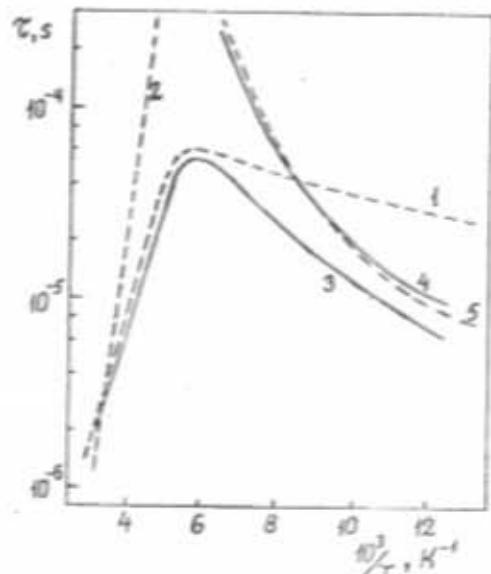


Рис.3. Температурная зависимость времени жизни в n-Hg<sub>0.7</sub>Cd<sub>0.3</sub>Te. Расчетные зависимости: 1 -  $\tau_R$ , 2 -  $\tau_A$ , 3 - экспериментальная кривая, 4 -  $\tau = (\tau_{exp}^{-1} - \tau_R^{-1})^{-1}$ , 5 - расчет по теории Шокли-Рида.

кривой  $\tau_{exp}(T)$ . Это указывает на то, что из межзонных механизмов доминирующим процессом в области 200÷300 К является межзональная излучательная рекомбинация. В районе  $T=300$  К значения  $\tau_A$  и  $\tau_R$  оказываются близкими. При  $T>300$  К вклад межзональной ударной рекомбинации резко возрастает. В области же примесной проводимости (80÷200 К) расчетные значения  $\tau_A$  оказались в 20÷50 раз выше экспериментальных значений времени жизни. Таким образом, при низких температурах межзональные Оже процессы в исследуемых кристаллах n-Hg<sub>0.7</sub>Cd<sub>0.3</sub>Te не существенны. Расчетные значения  $\tau_A$  близки к  $\tau_{exp}$  в районе температур 170÷190 К (рис.3), однако, с понижением температуры до 80 К  $\tau_R$  уменьшается примерно в 2 раза, тогда как  $\tau_{exp}$  падает в 7÷8 раз в том же диапазоне температур. Такое поведение  $\tau_{exp}(T)$  указывает на то, что при низких температурах рекомбинация носителей заряда происходит с участием примесных уровней в запрещенной зоне.

Расчеты показывают, что при температуре перехода от примесной к собственной проводимости ( $T \approx 180$  К) уровень Ферми расположен в верхней половине запрещенной зоны ( $E_F \approx 0.27$  эВ,  $E_F \approx 0.07$  эВ). При  $T=80$  К уровень Ферми располагается на 0,04 эВ ниже дна зоны проводимости. С другой стороны, наклон зависимости  $\tau_{exp}(T)$  на рис.3 в области температур 120÷160 К составляет около 0,025 эВ. Из анализа данных по Холловским измерениям и времени жизни следует, что реком-

бинационные уровни располагаются в нижней половине запрещенной зоны.

В предположении одного типа рекомбинационных уровней ( $t_1$ ) с концентрацией  $N_{t_1}$ , расположенных на расстоянии  $E_{vt}$  от валентной зоны и при низком уровне оптического возбуждения, выражения для времени жизни электронов  $\tau_e$  и дырок  $\tau_p$  в теории Шокли-Рида имеет вид [11]

$$\tau_e = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1) + \tau_{p0} \left[ p_0 + p_1 + N_r \left( 1 + \frac{p_0}{p_1} \right)^{-1} \right]}{n_0 + p_0 + N_r \left( 1 + \frac{p_0}{p_1} \right)^{-1} \cdot \left( 1 + \frac{p_1}{p_0} \right)^{-1}} \quad (1)$$

$$\tau_p = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1) + \tau_{n0} \left[ n_0 + n_1 + N_r \left( 1 + \frac{n_0}{n_1} \right)^{-1} \right]}{n_0 + p_0 + N_r \left( 1 + \frac{n_0}{n_1} \right)^{-1} \cdot \left( 1 + \frac{n_1}{n_0} \right)^{-1}} \quad (2)$$

где  $\tau_{n0} = (\gamma_n N_n)^{-1}$ ,  $\tau_{p0} = (\gamma_p N_r)^{-1}$ ,

$$n_i = N_i \exp \left( -\frac{E_i - E_{vt}}{kT} \right), \quad p_i = N_i \exp \left( -\frac{E_{vt}}{kT} \right); \quad \gamma_i$$

и  $\gamma_i$  - коэффициенты захвата электронов и дырок на  $t$ -центры рекомбинации,  $N_n$  и  $N_r$  - эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, соответственно.

В рассматриваемом случае материала  $n$ -типа и рекомбинационных уровнях, расположенных в нижней половине запрещенной зоны, имеем  $n_0 >> p_1$ ,  $p_1 >> p_0$  и  $n_0 >> p_0$ . С другой стороны, для центров Шокли-Рида акцепторного типа имеет место неравенство  $\tau_{n0} >> \tau_{p0}$  [12]. Тогда (1) и (2) для температурной области примесной проводимости записутся в виде

$$\tau_n \approx \tau_{n0} \frac{p_1 + N_r}{n_0 p} \approx \frac{\tau_{n0}}{n_0} \left[ N_r \exp \left( -\frac{E_{vt}}{kT} \right) + N_r \right] \quad (3)$$

$$\tau_p \approx \tau_{n0} \frac{p_1}{n_0} \approx \frac{N_r}{n_0} \exp \left( -\frac{E_{vt}}{kT} \right) \quad (4)$$

Для области повышенных температур ( $p_1 >> N_r$ ) из соотношений (3) и (4) получаем

$$\tau_n \approx \tau_p \approx \frac{\tau_{n0}}{n_0} N_r \exp \left( -\frac{E_{vt}}{kT} \right) \quad (5)$$

Для выяснения относительной эффективности различных механизмов рекомбинации в области примесной проводимости и определения параметров рекомбинационных центров была рассчитана и построена температурная зависимость вспомогательной величины - "остаточного" времени жизни, определяемого как  $\tau_1^{-1} = \tau_{n0}^{-1} - \tau_p^{-1}$  (рис.3, кривая 4).

Зависимость  $\tau_1(T)$  в области температур 100-160 К, как видно из рис.3, получается более резкой по сравнению с  $\tau_{n0}(T)$ . В районе  $T=115$  К зависимости  $\tau_1(T)$  и  $\tau_p(T)$  пересекаются.

Для области повышенных температур ( $p_1 >> N_r$ ), согласно (5) имеем  $\tau_0 \approx \tau_p$  и, следовательно,  $\Delta p \approx \Delta p$ . Эффективность времени жизни определяется при этом выражением:

$$\tau_{eff}^{-1} = \tau_p^{-1} + \tau_{SR}^{-1} \quad (6)$$

где  $\tau_{SR}$  - время жизни для рекомбинации Шокли-Рида.

Температурная зависимость  $\tau_1(T)$  была проанализирована на основе модели Шокли-Рида, полагая  $\tau_1^{-1} = \tau_{n0}^{-1} - \tau_p^{-1} = \tau_{SR}^{-1}$ , в соответствии с выражением (6).

Измерения  $\tau_1$  при двух различных температурах позволили определить, используя формулы (3) и (5), параметры  $E_{vt}$ ,  $\tau_{n0}$  и  $N_r$ . По наклону зависимости  $\tau_1(T)$  в области повышенных температур ( $p_1 >> N_r$ ) найдена глубина залегания  $t$ -уровня рекомбинации от края валентной зоны  $E_{vt} = 0,08$  эВ. По формуле (5) найдено значение параметра  $\tau_{n0} \approx 6 \cdot 10^{-6}$  с. Концентрация центров рекомбинации  $N_r$  определялась из формулы (3) при значении параметра  $\tau_1$  для температуры  $T \approx 115$  К, соответствующей пересечению зависимостей  $\tau_p(T)$  и  $\tau_1(T)$ . Найденное значение составило  $N_r \approx 1,5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Расчетная температурная зависимость времени жизни по теории Шокли-Рида  $\tau_{SR}(T)$  при вышеуказанных значениях параметров удовлетворительно согласуется с зависимостью  $\tau_1(T)$ , как видно из рис.3 (кривые 4 и 5).

Полученное значение  $E_{vt}$  удовлетворительно коррелирует с энергетическим интервалом между собственным и примесным максимумами в спектре фотопроводимости изучаемых кристаллов (около 0,09 эВ, рис.1).

Используя значения параметров  $\tau_{n0}$  и  $N_r$  было определено сечение захвата электрона на  $t$ -центр рекомбинации из соотношения  $\tau_{n0}^{-1} = \gamma_n N_n = \langle v_T \rangle S_{av} N_r$ , где  $\langle v_T \rangle$  - тепловая скорость носителя заряда. Найденное значение  $S_{av} \approx 2 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> характерно для захвата электрона на нейтральный (после захвата дырки) центр, т.е.  $t$ -центр, вероятно, однозарядный акцептор.

Выявленные рекомбинационные центры могут быть связаны с собственными дефектами решетки - вакансиями ртути (второе зарядовое состояние ртутной вакансии), либо с атомами остаточной примеси. Однако в монокристаллах  $Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te$   $n$ -типа, отожженных в парах ртути, концентрация

вакансий в металлической подрешетке мала. Вероятно, г-центры рекомбинации связаны с фоновой примесью, замещающей вакансию ртути.

Таким образом, в исследованных кристаллах n-Hg<sub>0.7</sub>Cd<sub>0.3</sub>Te температурная зависимость времени жизни в области 80–180 K определяется совместным действием двух механизмов рекомбинации. В области 80–110 K, выше относительная эффективность рекомбинации Шокли-Рида через уровень акцепторного типа, расположенный на 0,08 эВ от валентной зоны. Однако, из-за большого значения

эффективной плотности состояний в валентной зоне (эффективная масса дырки m<sub>e</sub>≈0,6 m<sub>0</sub>, а электрона m<sub>h</sub>≈0,02 m<sub>0</sub>) рекомбинационное время Шокли-Рида (3) уже в районе T≈115 K сравнивается с межзонным излучательным временем рекомбинации τ<sub>R</sub>, а при T>120 K заметно превышает его (рис.3, кривые 1 и 5). В результате, начиная уже с T≈120 K основной вклад вносит межзональная излучательная рекомбинация, которая остается доминирующим процессом вплоть до T≈300 K.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Л.Баженов, Б.Л.Гельмонт, В.И.Иванов-Омский, А.А.Малькова, В.К.Огородников, Т.Ц.Тотиева, ФТП, 1982, т.16, в.1, с.109–112.
2. J.Allegre , J.Calas, C.Fau, Infrared Phys., 1982, v.22, p. 65-75.
3. J.Schilz, G.Nimtz, C.Geibel, J.Ziegler, J.Crystal Growth, 1988, v.86, p.677-681.
4. М.Г.Андрюхин, М.Г., В.И.Иванов-Омский, В.А.Мальцева, В.К.Огородников, Т.Ц.Тотиева, ФТП, 1979, т.13, в.2, с.362–364.
5. Л.А.Бовина, Д.В.Соболев, В.И.Ставес. Тезисы докл. II Респ. конфер. по фотозелектрическим явл. в полупроводниках. Одесса, 1982, с.56.
6. R.Pratt, J.Hewet, P.Capper, C.Jones, M.Quelch, J.Appl. Phys., 1983, v.54, N 9 , p.5152-5157.
7. P.Capper, J.Crystal Growth, 1982, n.57, N 2, p.280-299.
8. M.Kinch, M.Brau, A.Simmons, J.Appl.Phys., 1973, v.44, N 4, p.1649-1663.
9. J.Baker, F.Capocci, D.Charlton, J.Wotherspoon, Sol.St.Electron, 1978, v.21, p.1475-1480.
10. P.Petersen, "Semicond. and Semimetals", 1981, v.18, chap. 4, p.121.
11. В.Л.Бонч-Бруевич, С.Г.Калашников, "Физика полупроводников", М.: 1977, гл.IX, с.312.
12. M.Pines, O.StafSudd, Infrared Phys., 1980, v.20, N 2, p.73.

F.N.QAZİYEV, Ş.M.QULİYEV, A.K.MƏMMƏDOV, Q.S.SEIDLİ

## n-Hg<sub>0.7</sub>Cd<sub>0.3</sub>Te KRİSTALLARINDA REKOMBİNASIYA PROSESLƏRİ

Məqalə, n-Hg<sub>0.7</sub>Cd<sub>0.3</sub>Te monokristallarının elektrik və fotoelektrik xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, aşqar keçicilik oblastında yüksəkşiyiciların yaşama müddəti iki prosesin birgə tə'sirinin nəticəsidir.

F.N.KAZIEV, Sh.M.KULIEV, A.K.MAMEDOV AND G.S.SEIDLİ

## RECOMBINATION PROCESSES IN n-Hg<sub>0.7</sub>Cd<sub>0.3</sub>Te SINGLE CRYSTALS

Electrical properties, spectra, and the kinetics of photocurrent in monocrystals of Hg<sub>0.7</sub>Cd<sub>0.3</sub>Te with high lifetime of charge carriers were studied. It was shown that in the range of impurity conductivity (80–180 K) lifetime is defined by simultaneous effect of two processes, inter-band radiative recombination via local levels in the gap.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В БОРОСИЛИКАТЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $\gamma$ -КВАНТОВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

А.М.ГАСАНОВ

Сектор Радиационных Исследований АН Азербайджана,  
Баку 370143 пр.Г.Джавида, 31 а.

Выявлено, что природа парамагнитных центров, образовавшихся в  $SiO_2/B_2O_3$ , под действием  $\gamma$ -квантов и электрического разряда идентична. Обнаружено, что при воздействии  $\gamma$ -квантов на боросиликат парамагнитные центры образуются по всему объему, а под действием электрического разряда образование и локализация этих центров происходит в поверхностном и приповерхностном слое образца. Также было определено пороговое значение энергии для процесса ионизации: для  $SiO_2/B_2O_3$ ,  $E_i = 2.1 eV$ . Выявлены возможности проведения гетерогенного превращения вещества, протекающего под влиянием электрического разряда и  $\gamma$ -излучения по электрофизическому механизму.

Использование ионизирующего излучения и электрического разряда в гетерогенном катализе позволяет выявить роль свободных и локализованных носителей заряда в элементарных актах каталитических процессов [1-6]. Большинство оксидных диэлектриков обладают весьма высокой радиационной и плазмо-катализической активностью при превращениях адсорбированных молекул, что связано с образованием дефектов на поверхности твердой матрицы [7-9]. В связи с этим сравнительное исследование радиационных и электроразрядных процессов в  $SiO_2/B_2O_3$  представляет большой научный и практический интерес в области радиационного катализа и плазменной технологии [2,3,10]. С этой целью в данной работе исследован процесс генерации парамагнитных центров (ПЦ) при воздействии  $\gamma$ -квантов и электрического разряда (ЭР) в  $SiO_2/B_2O_3$  и  $SiO_2/B_2O_3 + (H_2O)_n$ .

В качестве катализатора использовали порошкообразные образцы  $SiO_2/B_2O_3$ . Количество  $B_2O_3$  в силикагеле составило 0,9 %. Порошки  $SiO_2/B_2O_3$  помещали в Y-образные стеклянные ампулы с диаметром 5 мм, состоящие из кварцевой и молибденовой частей. Методика проведения ЭР и обработка образца  $SiO_2/B_2O_3$  подробно изложены в работах [2,6].

В данной работе также было проведено облучение  $\gamma$ -лучами образца  $SiO_2/B_2O_3$ . Перед облучением образцы  $SiO_2/B_2O_3$  опять помещали в Y-образные ампулы, состоящие из кварцевого и радиационно-стойкого стекла "Луч" с диаметром 4,5 мм. Облучение  $SiO_2/B_2O_3$  проводили  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  в запаянных ампулах "Луч" при мощности дозы  $D=9.5 \text{ Гр с}^{-1}$  при 77 К. Методика облучения и обработка образца в Y-образной ампуле представлены в работах [3,4]. Для удобства содержание воды в экспериментах доводили до значения степени заполнения  $\theta=1$ .

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре "Radiopan" SE/X 2544 (ПИР) с частотой переменного поля 9,35 Гц и частотой модуляции 100 кГц при 77 К. Для определения g-фактора применяли формулу  $h\nu=g\beta_B H$ . Концентрацию ПЦ определяли путем сравнения интегральной интенсивности сигналов ЭПР образцов  $SiO_2/B_2O_3$  с эталоном из монооксида кремния  $SiO$ .

На рис.1 представлена зависимость скорости накопления ПЦ в  $SiO_2/B_2O_3$  при 77 К от напряжения ЭР. Скорости накопления ПЦ были определены на основе начального участка кинетических кривых. Как видно из рис.1, скорость накопления ПЦ в  $SiO_2/B_2O_3$  при 77 К до 4 кВ носит линейный характер. При  $U>4$  кВ скорость накопления ПЦ резко увеличивается и дальнейшее увеличение напряжения ЭР ( $U>10$  кВ) приводит к насыщению центров.

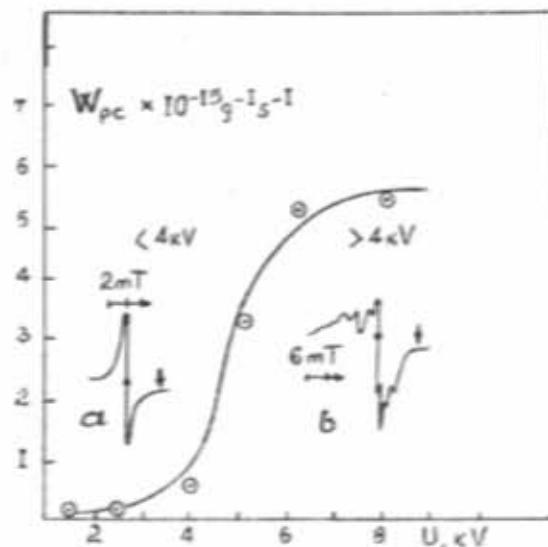


Рис.1. Зависимость скорости накопления ПЦ в  $SiO_2/B_2O_3$  при 77 К от напряжения ЭР. а) электронные центры ( $U<4$  кВ) б) электронно-дырочные центры ( $U>4$  кВ)

Анализ спектров ЭПР показывает, что под действием ЭР в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  при 77 К, до 4 кВ образуется узкий симметричный синглет с g-фактором 2,001 и  $\Delta H=0,4$  мТл. На основе работ [2,3] узкую  $g_F < g_e = 2,0023$  легконасыщающуюся линию по СВЧ мощности ЭПР можно отнести к стабилизованным электронам, захваченным кислородными вакансиями, которые хорошо соответствуют  $\gamma$ -облученным  $\text{B}_2\text{O}_3$  при 77 К, D=4,2 Гр /3/ и  $\gamma$ -облученным  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  при 77 К, D=5 Гр. Наблюдение электронных центров  $F^+$  в спектре ЭПР до 4 кВ в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  при 77 К схематически можно представить следующим образом (рис.1а) /3/:



где  $\text{V}_A$  - вакансии анионов в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ .

При дальнейшем повышении напряжения ЭР U>4 кВ часть  $F^+$  центров переходит в непарамагнитные  $F^0$  центры и происходит интенсивное накопление F-центров (рис.1б), как в  $\gamma$ -облученном  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}$  [1].

Следует отметить, что при U>4 кВ в спектре ЭПР  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  наблюдение нескольких компонент предполагает, что в спин-гамильтониане помимо Зесмановского имеются и члены сверхтонкой структуры (СТС). Следуя модели [2], можно предположить, что эти линии адекватно описываются спин-гамильтонианом, характеризуемым ромбическими g- и A-тензорами:

$$H = \beta(g_1S_1H_1 + g_2S_2H_2 + g_3S_3H_3) | A_1S_1T_1 \\ | A_2S_2T_2 | A_3S_3T_3 ,$$

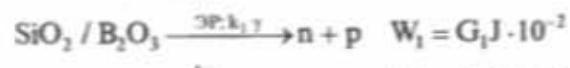
где S=1/2; I( $^{11}\text{B}$ )=3/2; параметры спектров ЭПР при U>4 кВ составляют:  $g_F=2,001$ ;  $g_1=2,002$ ;  $g_2=2,011$ ;  $g_3=2,039$ ;  $|A_1|/g_1 = 1,2$  мТл ( $|A_1|=11,2 \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ );  $|A_2|/g_2 = 1,5$  мТл ( $|A_2|=14,1 \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ ).

Ввиду того, что в области  $g_3$  СТС не обнаруживается, определить  $A_3$  не представляется возможным. Соотношение  $g_F=(g_1+g_2+g_3)/3 > g_F$  и сравнение значений магнитных параметров  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  с их значениями для дырок, обнаруженных в других оксидных системах [2], свидетельствует о том, что эти линии принадлежат дырочным центрам, которые полностью соответствуют  $\gamma$ -облученным  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  при больших дозах D=1,5-10 $^4$  Гр [3, 7] (рис.1б).

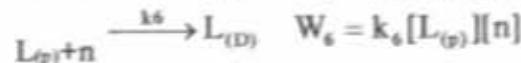
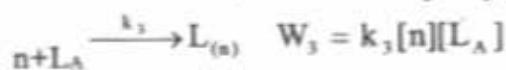
С целью объяснения полученных результатов по изучению кинетики накопления ПЦ в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  под действием  $\gamma$ -квантов (ЭР) при различных дозах излучения (напряжениях ЭР), рассмотрим следующую упрощенную схему процессов накопления и гибели ПЦ [2, 3], для которых кинетическая закономерность определяется в основном мощностью (напряжением) ЭР и описывается зависимостью [2, 6]:

$$C=C_0[1-\exp(-kPt)] .$$

где C и  $C_0$  - текущая и предельная концентрации ПЦ; Р- мощность ЭР; k- константа (для оксидов  $k=2 \cdot 10^{-19}$  эВ [6]).



$$\xrightarrow{k_2} \quad W_2 = k_2[n][p]$$



где n, p,  $L_{(n)}$  и  $L_{(p)}$  - электроны, дырки и соответственно их локализованные состояния.  $L_{(D)}$  и  $L_{(A)}$  - электродонорные и акцепторные центры локализации в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ . G и J - энергетический выход и мощность  $\gamma$ -излучения (электрического разряда).

Скорости процессов накопления свободных электронов, дырок и локализованных состояний с учетом вышеуказанных схем будут охарактеризованы следующим образом [4]:

$$\frac{dn}{dt} = G_J \cdot 10^{-2} - k_2[n][p] - k_3[n][L_A] - k_6[n][L_p] \quad (1)$$

$$\frac{dL_n}{dt} = k_3[n][L_A] - k_5[L_n][p] \quad (2)$$

$$\frac{dp}{dt} = G_J \cdot 10^{-2} - k_1[n] - k_4[p][L_D] - k_5[L_n][p] \quad (3)$$

$$\frac{dL_p}{dt} = k_4[p][L_D] - k_6[L_p][n] \quad (4)$$

Время жизни свободных высокознергетических электронов и дырок, образовавшихся в оксидных диэлектриках под действием  $\gamma$ -квантов и ЭР, обычно гораздо меньше времени жизни их локализованных состояний ( $\tau_e$ )

$$\tau_{e,H} \ll \tau_e$$

Поэтому при изучении кинетики накопления локализованных уровней неравновесных носителей зарядов для свободных состояний может быть применен метод стационарных концентраций. При этом, с учетом [1] и [4] для концентрации локализованных состояний дырок получим следующее выражение:

$$L_p = \frac{k_2[p] + k_3[L_A]}{k_6 \left[ \frac{GJ_0}{k_4[p][L_D]} - 1 \right]}$$

Как видно из схем процессов, в условиях обеспечивающих значениями  $[L_D] >> [p]$  или  $[L_A] >> [n]$ , процессы накопления локализованных состояний будут определяться процессами

генерации и гибели неравновесных носителей зарядов. Поэтому, при малых значениях  $D=5$  Гр и  $U>4$  кВ, когда концентрации неравновесных носителей зарядов в единице объема боросиликата малы, вероятность их рекомбинации также будет относительно низкая и при наличии центров локализации будет происходить захват этих частиц с образованием соответствующих центров (\*). Однако при дальнейшем увеличении дозы излучения  $D=3,2 \cdot 10^4$  Гр или напряжения ЭР ( $U>10$  кВ), в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  преобладает рекомбинационная гибель неравновесных носителей зарядов  $[L_d] > [p]$ , что обуславливает уменьшение скорости локализованных зарядов с увеличением дозы облучения или же напряжения ЭР.

Следует отметить, что одной из особенностей воздействия ЭР является низкая энергия бомбардирующих электронов и ионов, что способствует быстрому достижению предельной концентрации (скорости) ПЦ (рис.1). Как видно из рис.1а, при  $U<4$  кВ наблюдаются только электронные центры, образование которых можно объяснить локализацией термализованных электронов, как и при  $\gamma$ -облученном  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  ( $D=5$  Гр). При  $U>4$  кВ в спектре ЭПР  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  под действием ЭР создаются электронно-дырочные пары, подобно  $\gamma$ -облученному  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  ( $D=3,2 \cdot 10^4$  Гр).

Действительно, если учесть, что разряд зажигается между отдельными частицами  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  при радиусах гранул  $\lambda=5 \cdot 10^{-2}$  мм, расстояниях между электродами  $d=3$  мм, и  $\epsilon_a=3$ , то приближенную энергию электронов можно вычислить по формуле

$$\epsilon_a = \frac{qE\lambda}{\epsilon_k}, \text{ где } E=U/d$$

Для примера:  $U=4$  кВ;  $\epsilon_a=11,1$  эВ. Если учесть, что для ионизации (образование электронно-дырочных пар) диэлектриков существует соотношение  $\epsilon_a=n\epsilon_g$  [11] (где  $\epsilon_g$ -ширина запрещенной зоны  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\epsilon_g=5,2$  эВ [7]), тогда по нашим оценкам получим  $n=2,1$ .

Таким образом, отсюда можно сделать вывод о том, что пороговая энергия образования электронно-дырочных пар в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  происходит при  $U>4$  кВ и соответствует  $\epsilon_a=2,1\epsilon_g$  (рис.1б). Этот результат хорошо согласуется с данными работ [2, 6, 7].

Теперь рассмотрим, каковы же отличительные признаки ПЦ, образовавшихся в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  под действием  $\gamma$ -излучение и ЭР в системе  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 + (\text{H}_2\text{O})_k$  (рис.2).

Как видно из рисунка, и при  $\gamma$ -излучении, и при воздействии ЭР создаются ПЦ в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  с одинаковой природой, отличающиеся однако, местом локализации. Несмотря на то, что в обоих случаях удовлетворяется условие  $\text{H}_2\text{O} + \text{n.n.} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$  (где  $\text{H}_2\text{O}$  - адсорбированное состояние молекул воды; н.н. - неравновесные носители зарядов), локализации дефектов в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  отличаются. А именно, под действием  $\gamma$ -квантов ПЦ локализуются как на поверхности, так и в объеме диэлектрика (рис.2c), тогда как при ЭР

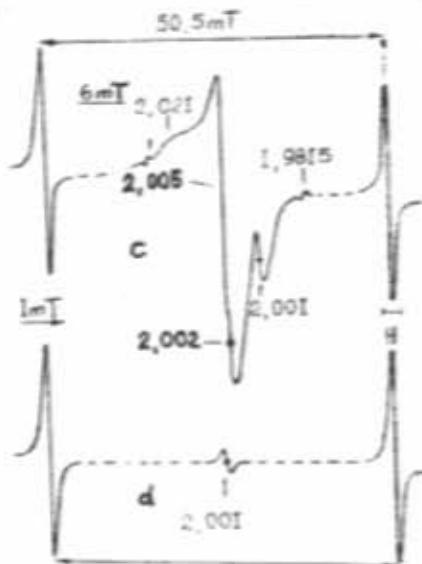


Рис.2. Спектры ЭПР образца  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 + (\text{H}_2\text{O})_k$ ,

обработанного в среде ЭР и  $\gamma$ -излучений при 77 К. c) спектры ЭПР атомарного водорода (Н) и электронно-дырочного центра при воздействии  $\gamma$ -квантов. d) спектры ЭПР атомарного водорода (Н) и электронного центра под действием ЭР.

локализации дефектов происходит только на поверхности или же приповерхностном слое полостей. Поэтому при наличии на поверхности  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  воды происходит исчезновение центральной линии спектра ЭПР и образование Н-атомов (рис.2d). Следует отметить, что при наличии на поверхности  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  кислорода под действием ЭР в спектре ЭПР происходит изменение ширины линии спектра, что связано с диполь-дипольным взаимодействием между ПЦ, образовавшимися в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  и парамагнитным ионом кислорода, которое еще раз свидетельствует о поверхностной и приповерхностной локализации ПЦ в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  под действием ЭР при 77 К [10].

Таким образом, резюмируя все вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

Методом ЭПР выявлена природа и кинетические закономерности накопления ПЦ в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  при 77 К под действием  $\gamma$ -излучения и ЭР. Показано, что природа локализованных в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  ПЦ, образовавшихся под действием квантов и ЭР идентична.

Установлено, что под действием  $\gamma$ -квантов образование ПЦ в  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  происходит по всему объему, а при ЭР генерации и локализации этих центров ограничиваются поверхностью или же приповерхностным слоем полостей. При этом определены пороговые зна-

чения энергии для процесса ионизации примеси  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $E_a = 2,1 E_g$ .

Выявлены возможности проведения гетерогенного превращения веществ, протекающих под влиянием ЭР и  $\gamma$ -излучения по электрофизическому механизму.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.Б.Казанский - Кинетика и катализ, 1978, т.196 вып.2, с.279.
2. Х.Б.Гезалов, А.М.Гезалов, Х.И.Абдулаева - ДАН Азерб. ССР, 1987, т.43, № 8, с.63-68.
3. Kh.B.Gezalov, A.M.Gasanov, - Phys.Stat.Sol.(a), 1990, vol.117, p.57-60.
4. Kh.B.Gezalov, A.M.Gasanov, - J.Radiat. Phys. Chem., 1988, vol.32, No 4, p.615-617.
5. A.A.Garibov, Kh.B.Gezalov, - J.Radiat. Phys. Chem. 1987, vol. 30, No 3, p.197-201.
6. Х.Б.Гезалов, Н.Н.Гаджиева - Химическая физика, 1989, т.8, № 2, с.296-300.
7. С.А.Сурин, А.Д.Шуклов - Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. - М.: Наука, 1978, с.80-105.
8. И.О.Любимов, А.Г.Котов - ХВЭ, 1970, т.4, с.62-70.
9. В.Л.Тальрозе, Е.Л.Франкевич - ДАН СССР, 1959, т.129, № 4, с.858-865.
10. А.М.Гасанов, Г.О.Гасымов, Х.И.Абдулаева - В сб. Материалы II Республиканской конференции молодых ученых-химиков. - Баку, Элм, 1986, с.96-97.
11. О.В.Крылов - Проблемы кинетики элементарных химических реакций. - М.: Наука, 1973, с.116.

A.M.HƏSƏNOV

## ELEKTRİK BOŞALMASININ VƏ $\gamma$ -KVANTLARININ TƏ "SİRİ ALTINDA BOROSİLİKAT MADDƏSİNDE BAŞ VERƏN PROSESLƏRİN EPR METODU İLƏ TƏDQİQİ

$\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$  maddəsinde elektrik boşalmasının və  $\gamma$ -kvantlarının tə "siridi altında əmələ gələn paramaqnit mərkəzlərin təbiətlərinin enliliyi aşkar edilmişdir. Paramaqnit mərkəzlərin yaranması və lokallaşması borosilikat maddəsində  $\gamma$ -şüalanmasının tə "sirindən bütün həcm boyu, elektrik boşalmasının tə "sirindən isə, ancaq səth və ətrafi təbaəqlərdə müşahidə olunmuşdur.

Həcmindən  $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$  maddəsi üçün ionlaşma enerjisinin sərhəd qiyməti müəyyən edilmişdir  $E_a = 2,1 E_g$ .

Maddələrin heterogen səthlərdə elektrik boşalmasının və  $\gamma$ -şüalanmasının tə "siridi altında parçalanmasının mümkün elektrofiziki mexanizmi müəyyən edilmişdir.

A.M.GASANOV

## INVESTIGATION OF PROCESSES IN BORON SILICATE UNDER $\gamma$ -QUANTS AND ELECTRIC DISCHARGE BY ESR METHOD

It was shown that the picture of paramagnetic centres (PC) localized in  $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ , being formed under the influence of  $\gamma$ -quants and electric discharge is identical. It has been established that formation of PC in  $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$  under the influence of  $\gamma$ -quants takes place in whole volume, and under the influence of electric discharge the generation and localization of these centres is limited by the surface or by near-surface cavity layer. More over, threshold values of energy have been estimated for the ionization process concerning  $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3, E_a = 2,1 E_g$ .

The possibilities of carrying out of the heterogenic convertings of substances, which take place under the electric diacharge and  $\gamma$ -quants by the electrophysical mechanism, have been determined.

Поступило 01.07.96

## ОДНОПАКЕТНАЯ ПОЛИТИПНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГТ CdInAlS<sub>4</sub>

М.Г.КЯЗУМОВ, Г.С.МЕХДИЕВ, А.Б.МАГЕРРАМОВ

Институт Физики АН Азербайджана  
Баку-370143, пр. Г.Джавида, 33.

*Расшифрована однопакетная политипная модификация ГТ CdInAlS<sub>4</sub> с модулем структуры ...T<sub>i</sub>O<sub>j</sub>T<sub>k</sub>P<sub>l</sub>... и параметрами решетки:  $a_0 = 3,867 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,326 \text{ \AA}$  пр гр. Р3мL,  $a_{\text{скр}} = \sqrt{3}a_0$ , а также*

*последовательность плотноупакованных сеток атомов серы (ABC) и заполняющие тетраэдрические (T) и октаэдрические (O) позиции, атомов металлов (a,b,c): ...A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>A<sub>c</sub>B<sub>a</sub>A<sub>b</sub>C<sub>c</sub>B<sub>b</sub>C<sub>a</sub>B<sub>c</sub>A<sub>a</sub>C<sub>b</sub>... п - пустые полигидры.*

Кристаллическая структура CdInAlS<sub>4</sub> и ранее была исследована нами и результаты приведены в работах [1,2]. Были исследованы образцы, выращенные методом химической транспортной реакции (ХТР) и получены следующие результаты:  $a_0 = 3,867 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 36,978 \text{ \AA}$  пр.гр. Р3м. Кроме того обнаружена сверхрешетка с периодами  $a_{\text{скр}} = \sqrt{3}a_0$  и  $c = c_0$ . Расположение атомов анионов (A,B,C) и катионов (a,b,c): для основной решетки:



где, п-пустой слой.

В работе [2] по электронограммам от монокристалла 3 R CdInAlS<sub>4</sub> установлено распределение катионов по слоям, т.е. процентное содержание каждого катиона в полизидрических слоях.

Эта работа посвящается результатам продолжающихся структурных исследований образцов CdInAlS<sub>4</sub> в виде монокристалла, взятых из разных ампул, выращенных методом ХТР и Бриджмена.

Тонкие (менее 1000 Å) монокристаллические образцы были получены методом отслаивания липкой лентой. Электронографический экспериментальный материал был получен на ЭГ-400.

На рис.1 и 2 показаны электронограммы от монокристалла CdInAlS<sub>4</sub>, полученные вращением образца во время съемки вокруг оси 100 и 110 обратной решетки (оси 100 и 110 находились в перпендикулярном положении к электронному пучку). Схемы получения и расшифровки таких электронограмм приводятся в [3] и [4]. На электронограммах отсутствуют закономерные погасания. После индцирования рефлексов определены параметры решетки  $a_0 = 3,867 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{скр}} = \sqrt{3}a_0$ ,  $a_0 = 12,326 \text{ \AA}$  и пр.гр. Р3мL. При фиксированном значении  $h$  вторыми сильными рефлексами в сериях рефлексов  $h\bar{h}2\bar{l}\bar{l}$  являются рефлексы со значением  $l=3$ .

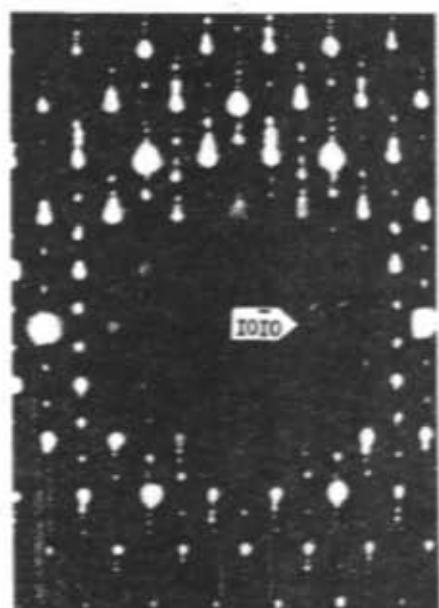


Рис.1. Электронограмма вращения монокристалла CdInAlS<sub>4</sub> вокруг оси 100-110 обратной решетки.



Рис.2. Электронограмма вращения монокристалла CdInAlS<sub>4</sub> вокруг оси 112-20 обратной решетки.

Значит в соответствии с [5] из четырех полиздрических слоев только три заполнены катионами. Согласно работе [6], если второй сильный рефлекс в сериях  $hh\bar{2}hl$  ( $h=\text{const}$ ) (в данном случае  $hh\bar{2}h\bar{3}$ ) сильно отличается от соседних рефлексов (особенно в данном случае от  $hh2h4$ ) тогда, в пакете, только стандартные позиции (установленные модулем), заняты катионами. Значит структура характеризуется с модулем ...TOTP... Учитывая принципы плотнейшей упаковки [7] и то, что в этих типах структур межпакетные переходы происходят по типу ГГ

[8] мы остановились на упаковке анионов типа ...TTT...

Исследовались десятки образцов  $\text{CdInAlS}_4$  в виде монокристалла; выращенных методом ХТР и Бриджмена. В основном наблюдалась ромбодзирическая 3R модификация. Только в некоторых образцах была установлена однопакетная 1T модификация с модулем ... $T_1O_1T_2P_1$ ... Ранее, исследованиями текстур этих образцов мы не могли установить 1T модификации. Вероятно, во время растирания образцов или действием ультразвука на них происходят фазовые переходы или у образцов разрушаются структуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.Г.Абдуллаев, М.Г.Кязумов, Г.С.Мехдиев, Д.А.Гусейнов. ДАН Аз.ССР, 1988, т.XIV, № 3, с.13.
2. A.G.Abdullayev, M.G.Kyazumov. Thin Solid Films, 1990, v.190, p.303-307.
3. М.Г.Кязумов. Сообщения НПО КИ, Баку Элм, 1988, № 4, с.211.
4. Б.Б.Звягин, А.П.Жухлистов, М.Г.Кязумов, А.М.Фомиников. Кристаллография, 1990, т.35, вып.3, с.602-609.
5. А.Г.Абдуллаев, М.Г.Кязумов. Сообщения НПО КИ, Баку Элм, 1988, № 4, с.324.
6. М.Г.Кязумов. г.Ужгород, Украина, 1994, с.
7. Н.В.Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд. АН СССР, 1947 - 237 с.
8. Ф.Г.Доника. Автореферат дис. доктора физ.-мат. наук, Кишинев, Институт прикл. физ. АН МССР, 1990.

М.Н.КАЗИМОВ, Q.S.MEHDİYEV, Ə.B.МƏHƏRRƏMOV

## $\text{CdInAlS}_4$ - ÜN BİRPAKETLİ POLİTİP MODİFİKASIYASI

$\text{CdInAlS}_4$  kristalinin ... $T_1O_1T_2P_1$ ... quruluş modulu ilə xarakterizə olunan və qəfəs parametrləri  $a_0=3,867 \text{ Å}$ ,  $c_0=12,326 \text{ Å}$ ,  $a_{sp,lat}=\sqrt{3}a_0$ , f.qr. P3m1 olan birpaketli politip modifikasiyası aşkar olunmuşdur.

Six qablaşmış kükürd atomları layının (A,B,C) həm tetraedrik (T), həm də oktaedrik (O) boşluqları dolduran metal atomlarının (a,b,s) ardıcılılığı ...  $A_3B_2A_3B_2$  ... kimidir ( $\Pi$  - boş poliedrik lay).

М.Н.КАЗИМОВ, G.S.MEHDİYEV, A.B.MAGERRAMOV

## SINGLE PACKED POLYTYPIC MODIFICATION OF 1T. $\text{CdInAlS}_4$

Single packed polytypic modification of 1T.  $\text{CdInAlS}_4$  with modul of structure ... $T_1O_1T_2P_1$ ... and parameters of lattice:  $a_0=3,867 \text{ Å}$ ,  $c=12,326 \text{ Å}$ , sp.gr. P3m1,  $a_{sp,lat}=3a_0$  have been determined.

Arrangement of snugly packed sulphur atoms (ABC) and metal atoms (abc) which occupy tetrahedral (T) and octahedral (O) positions is as following:  $A_3B_2A_3B_2$  where n-empty layer.

Поступило 05.07.96

Редактор: Р.Б.Шафизаде

# ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТИПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ CdInGaS<sub>4</sub>

М.Г.КЯЗУМОВ

Институт Физики АН Азербайджана  
г. Баку, 370143, пр-т Г.Джавида, 33.

По электронограммам от текстур определены параметры кристаллической решетки, а также последовательность плотноупакованных слоев атомов серы (ABC) и заполняющие тетраэдрические (T) и октаэдрические (O) позиции атомов металлов (авс):

IT	$a=3,87 \text{ \AA}$	$c=12,34 \text{ \AA}$	пр.гр. Р3мI ...A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ...
2H	$a=3,87 \text{ \AA}$	$c=24,68 \text{ \AA}$	пр.гр. Р6мс ...A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ...
3R	$a=3,87 \text{ \AA}$	$c=37,02 \text{ \AA}$	пр.гр. Р3м ...A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> A <sub>2</sub> ...

п - пустой слой

Во всех монокристаллах выявлена сверхрешетка с параметром  $\sqrt{3} a$ . Исследование десятков образцов, выращенных методом XTP, установлено, что во многих случаях и в одном кристалле существуют смеси различных модификаций: чаще - 2H с 3R, реже - IT с 2H и 3R.

В литературе представлены многочисленные данные, касающиеся электрических, оптических и фотолектрических свойств кристаллов CdInGaS<sub>4</sub>. Однако результаты этих исследований и значительной мере противоречивы. Так, нет единого мнения о пространственной группе симметрии, разнятся расшифровки ИК и КРС спектров, значения прямых и непрямых оптических переходов и т.д.

Определяя параметры решетки  $a=4 \text{ \AA}$  и  $c=40 \text{ \AA}$  и по сходству спектров люминесценции с ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Шанд для кристаллов CdInGaS<sub>4</sub> предположил пр.группу, как  $C_{3v}^5$  [1]. В работе [2] проведена классификация частот длинноволновых оптических фонов кристаллов CdInGaS<sub>4</sub> на основе пр.гр.  $C_{3v}^5$ .

Результаты рентгеноструктурного анализа, проведенного в [3] показали, что кристаллы CdInGaS<sub>4</sub> кристаллизуются в пр. гр.  $C_{3v}^1$ . В работе [4] результаты ИК спектроскопии объясняются на основе пр. гр.  $C_{3v}^1$ , хотя для таких типов фонов пр. гр.  $C_{3v}^1$  и  $C_{3v}^5$  неразличимы.

В работах [5, 6, 7] проведены теоретико-групповые корреляционные анализы колебательного спектра CdInGaS<sub>4</sub> на основе пр. гр.  $C_{3v}^1$ ,  $C_{3v}^5$ ,  $D_M^1$  и  $D_M^2$ .

В работе приведены результаты детальных исследований кристаллической структуры образцов CdInGaS<sub>4</sub> выращенных различными методами.

Рентгенодифрактометрическим методом была расшифрована кристаллическая структура

2T CdInGaS<sub>4</sub> (8) с параметрами решетки  $a=3,869 \text{ \AA}$ ,  $c=24,668 \text{ \AA}$  пр. гр.  $D_{3d}^3$  ( $P\bar{3}mI$ ). В работе (10) рефлексы с  $d=6,62 \text{ \AA}$  от сверхрешетки ошибочно были отнесены к рефлексам от основной решетки. Результаты электронографических исследований частично приведены в работах [9, 10], а полностью в диссертации [11].

Эксперимент проведен на высоковольтном электронографе ЭГ-400 ( $V=350 \text{ кВ}$ ;  $2L\lambda=32,2 \text{ м}\text{\AA}$ ). Исследовались монокристаллы и порошки, полученные легким растиранием и последующей диспергацией ультразвуком. В результате показано, что в связи со слоистостью кристаллов, после осаждения кристалликов из суспензии в воде на пленку, одна ориентация сохраняется.

Проведен количественный химический анализ на микрозонде MS-46 для различных монокристаллических образцов, отобранных из разных ампул и из разных мест одной и той же ампулы, выращенных методом XTP и Бриджмена. Процентное содержание Cd, In и Ga изменилось.

Формула имеет следующий вид:



В работах [12, 13, 14] приведены структурные данные для различных политипных модификаций ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. В элементарном пакете этих структур к слою октаэдров In, сверху и снизу примыкают соответственно слои тетраэдров In и Ga. В работе [8] расшифрована кристаллическая структура двухпакетного тригонального политипа 2T CdInGaS<sub>4</sub>. В этой структуре элементарный пакет состоит из четырех слоев атомов серы. Центральный октаэдриче-

ский слой заполнен атомами кадмия, примыкающий сверху тетраэдрический слой заполнен индием, а примыкающий снизу к октаздрическому слою тетраэдрический слой заполнен галием. Тетраэдрические слои разного пакета разделяются пустым межпакетным слоем (без катионов).

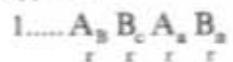
Модели структур полигипных модификаций CdInGaS<sub>4</sub> были построены, исходя из подобия вышеуказанных структур [8, 12, 13, 14].

#### Кристаллическая структура IT CdInGaS<sub>4</sub>

На рис.1а показана электронограмма от текстур однопакетного трехэтажного IT полигипа CdInGaS<sub>4</sub>. Определены параметры кристаллической решетки:

$$a=3,87 \text{ \AA} \quad c=12,34 \text{ \AA}$$

Исходя из подобия к однопакетным полигипам ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> были проверены следующие модели:



ABC - позиции плотноупакованных атомов серы, abc - позиции катионов, g - полиздр пустоты, k, g - упаковка слоев атомов серы соответственно, кубическая и гексагональная. Сравнение вычисленных значений интенсивностей рефлексов с экспериментальными их значениями [11] (координаты атомов соответствовали позициям центров полиздер) показало, что структура описывается первой моделью (пр. гр. P3m1). Координаты атомов приведены в таблице 1, а план структуры показан на рис. 3а.

#### Кристаллическая структура 2H CdInGaS<sub>4</sub>

По электронограммам от текстур (рис.1б) определены параметры кристаллической решетки,  $a=3,87 \text{ \AA}$   $c=24,68 \text{ \AA}$ .

Таблица 1. Координаты атомов IT CdInGaS<sub>4</sub>.

Атомы	x/a	y/b	z/c
S <sub>1</sub>	0,000	0,000	0,000
S <sub>2</sub>	0,333	0,667	0,250
S <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,500
S <sub>4</sub>	0,333	0,667	0,750
In, Ga	0,333	0,667	0,063
Cd	0,667	0,333	0,375
Ga, In	0,000	0,000	0,688

Сравнение экспериментальных значений интенсивностей рефлексов, определенных из электронограмм, с теоретически выведенными, а также экспериментально наблюдаемыми рентгенофракционными значениями для структур 2T CdInGaS<sub>4</sub> обнаружило различие этих кристаллических структур. Этого и следовало ожидать, ибо ось  $\bar{3}$  (пр. гр. P $\bar{3}$ m1) инверсионно поворачивает пакет и, следовательно, интенсивность рефлексов  $h\bar{h}\bar{2}h1$  с нечетными значениями 1 не должно погашаться. На электронограмме (рис. 1б) для рефлексов типа  $11\bar{2}1$  присутствуют погасания с нечетными значениями 1. Если бы катионы In и Ga в тетраэдрических слоях располагались равномерно (50% In на 50% Ga), то при любой симметрии структуры должны были бы наблюдаваться такие погасания. Однако сверхрешетка с параметром  $a_{\text{свр}} = \sqrt{3} a$  противоречит этому (рис.2).

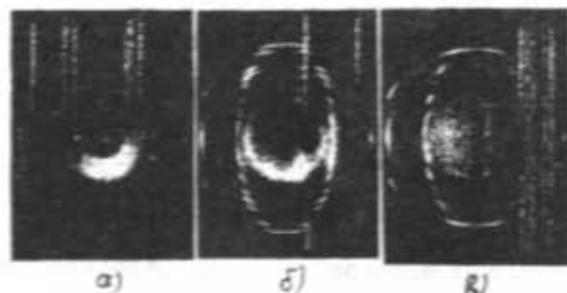


Рис.1. Электронограммы от текстур полигипов CdInGaS<sub>4</sub>. а) IT; б) 2H; в) 3R.

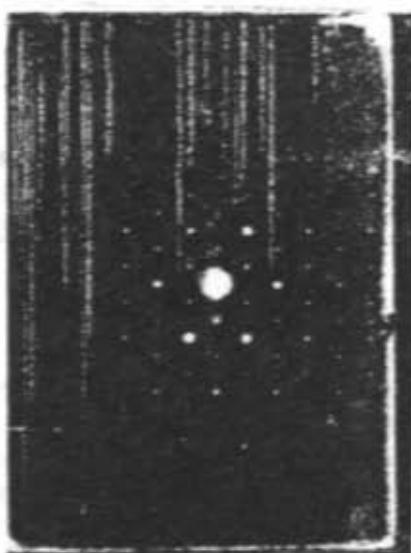
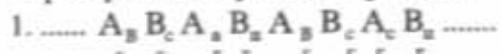


Рис.2. Электронограммы от монокристаллов CdInGaS<sub>4</sub>.

Проверены следующие варианты:



Присутствие на электронограмме (рис.1б)  $l \neq 2n$  типа погасания для рефлексов  $hh\bar{2}h1$ , указывает на то, что необходимо рассматривать вторую модель.

В [11] приведены экспериментальные и вычисленные, по вторым моделям (пр. гр. Р6<sub>3</sub>mс) значения интенсивностей, которые довольно хорошо совпадают. В таблице 2 приведены координаты атомов, а на рис. 3б показан план структуры 2Н CdInGaS<sub>4</sub>.

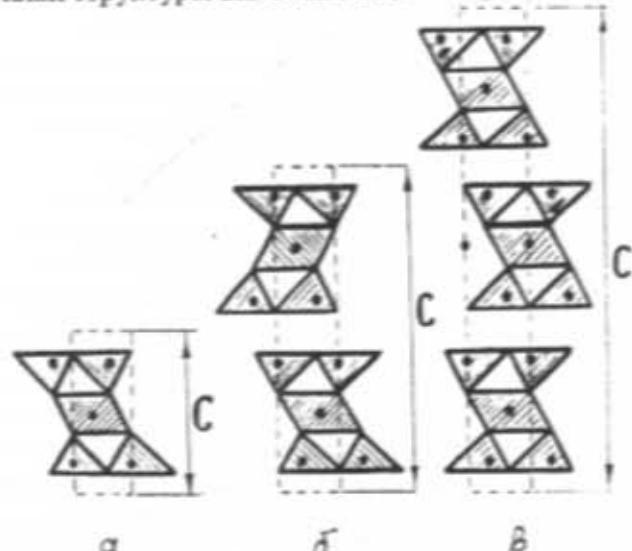


Рис.3. План структуры политипов CdInGaS<sub>4</sub>: а) IT; б) 2Н; в) 3R.

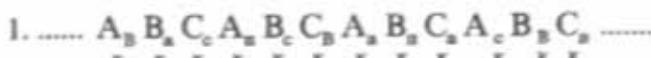
Таблица 2. Координаты атомов 2Н CdInGaS<sub>4</sub>.

Атомы	x/a	y/b	z/c
S <sub>1</sub>	0,000	0,000	0,062
S <sub>2</sub>	0,333	0,667	0,194
S <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,306
S <sub>4</sub>	0,667	0,333	0,438
Cd	0,667	0,333	0,250
In, Ga	0,333	0,667	0,094
Ga, In	0,000	0,000	0,406

### Кристаллическая структура 3R CdInGaS<sub>4</sub>.

По электронограмме от текстур (рис.1в) определены параметры:  $a=3,87 \text{ \AA}$ ,  $c=37,02 \text{ \AA}$ . Присутствие на электронограмме  $-h+k+l=3n$  типа погасаний указывают на ромбодиричность структуры.

Были проверены следующие варианты:



Сравнение вычисленных по этим моделям значений интенсивностей с их экспериментальными значениями [11] показали на соответствие второй модели (пр. гр. R3m).

В таблице 3 приведены координаты атомов, а на рис.3в показан план структуры 3R CdInGaS<sub>4</sub>.

Таблица 3. Координаты атомов 3R CdInGaS<sub>4</sub>.

Атомы	x/a	y/b	z/c
S <sub>1</sub>	0,000	0,000	0,042
S <sub>2</sub>	0,333	0,667	0,125
S <sub>3</sub>	0,667	0,333	0,208
S <sub>4</sub>	0,000	0,000	0,292
Cd	0,000	0,000	0,167
In, Ga	0,333	0,667	0,069
Ga, In	0,667	0,333	0,264

Исследование десятков кристаллов, выращенных методом XTP (химическая транспортная реакция) показало, что в основном наблюдаются 3R и 2Н, но чаще их смесь, реже - смеси IT с другими фазами и очень редко - чистая фаза IT.

Все кристаллы CdInGaS<sub>4</sub>, выращенные методом Бриджмена, оказались ромбодирическими с параметрами решетки:  $a=3,87 \text{ \AA}$ ,  $c=37,02 \text{ \AA}$ , пр.гр. R3m.

### ЛИТЕРАТУРА

- W.A.Shand // Phys. stat.Sol. 1970, v.a, N3, p.77.
- G.B.Abdullayev //Phys.stat. Sol. 1975, v.28, p.81.
- Т.Р.Мехтиев, Р.Х.Нани, Г.Г.Гусейнов. Кристаллическая структура монокристаллов CdInGaS<sub>4</sub>. Некоторые вопросы экспериментальной и теоретической физики. Баку: Элм, 1977, сю201-202.
- K.R.Allakhverdiev, A.N.Abbasov, T.R.Mekhtiev and R.Kh. Nani // Phys. stat. Sol. (b) 1979, v.94, p.k31
- А.Н.Аббасов, К.Р.Аллахвердиев, Т.Р.Мехтиев, Р.Х.Нани. Физика твердого тела, 1981, т.23, вып.2.
- A.N.Abbasov, K.R.Allakhverdiev, F.G.Aliev and R.M.Zamanova // Phys.stat. Sol. (b). 1982, v.111, p.k.129.
- А.Н.Аббасов, К.Р.Аллахвердиев, С.С.Бабасов. ФТТ, 1982, т.24, № 8, с.2479-2481.
- М.Г.Кязумов, и.Р.Амиррасланов. ДАН Аз. ССР, 1983, т.39, № 2, с.19-21.

- M.G.Kazumov, A.P.Juhlistov, A.M.Fominikov, B.B.Zvyagin. - XIII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, г.Сумы. Тезисы докладов, 1987, т.2, с.453-455.
- A.G.Abdullayev, M.G.Kazumov // Thin. Sol.Films. 1983, v.100, p175.
- Kazumov M.G. Структура и электрофизические свойства тонких пленок CdInGaS<sub>4</sub>, CdInAlS<sub>4</sub>, (Ga,In)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и ZnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Канд. диссертация. г.Баку, 1992.
- Ф.Г.Доника, С.И.Радауцан, С.А.Семилетов, Т.В.Доника, И.Г.Мустя, В.Ф.Житар Кристаллография 1970, т.15, вып.4, с.813-815.
- Ф.Г.Доника, С.И.Радауцан, Г.А.Киоссе, С.А.Семилетов, Т.В.Доника, И.Г. Мустя . Кристаллография 1971, т.16, вып.1, с.235-237.
- Ф.Г.Доника, С.И.Радауцан, С.А.Семилетов, Г.А.Киоссе, И.Г.Мустя Кристаллография, 1972, т.17, вып.3, с.663-665.

KAZIMOV M.H.

### CdInGaS<sub>4</sub>-ÜN POLİTİP MODİFİKASYALARININ ELEKTRONOQRAFIK TƏDQİQİ.

Teksturadan alınmış elektronogrammlar əsasında CdInGaS<sub>4</sub>-ün qəfəs parametrləri və eləcədə six qablaşmış küükürd atomları ləylərinin (A,B,C) həm tetra edirik.(T), həm də oktaedrik (O) boşluqları doldurmuş metal atomları ləylərinin (a,b,c) düzülüşü müəyyən olunmuşdur.

IT a=3,87 Å c=12,34 Å f.qr.P3m1 ...A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>A<sub>c</sub>B<sub>n</sub>...

2H a=3,87 Å c=24,68 Å f.qr.P6<sub>3</sub>mc ...A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>A<sub>c</sub>C<sub>a</sub>A<sub>c</sub>C<sub>b</sub>A<sub>a</sub>B<sub>n</sub>...

3R a=3,87 Å c=37,02 Å f.qr.R3m ...A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>C<sub>c</sub>A<sub>a</sub>...

Monokristalların hamisində  $\sqrt{3}$  a parametrlı ifrat qəfəs aşkar olunmuşdur.

Kimyəvi daşımaya metodu ilə yetişdirilmiş onlarla nümunəni tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, eksər hallarda eyni bir kristal müxtəlif modifikasiyaların qarışığından (çox hallarda 2 H politipinin 3R-ə, az hallarda 1T politipinin 3R və 2H -la) ibarətdir.

KYAZUMOV M.H.

### ELECTRON DIFFRACTOMETRIC INVESTIGATION OF CdInGaS<sub>4</sub> POLYTYPIC MODIFICATIONS

Parameters of crystal lattice and also arrangement of snugly packed sulphur atoms (ABC) and atoms of metal which occupy tetrahedral (T) and octahedral (O) positions (abc) has been determined by electron diffraction pattern of texture:

IT a=3,87 Å c=12,34 Å sp.gr.P3m1 ...A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>A<sub>c</sub>B<sub>n</sub>...

2H a=3,87 Å c=24,68 Å sp.gr.P6<sub>3</sub>mc ...A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>A<sub>c</sub>C<sub>a</sub>A<sub>c</sub>C<sub>b</sub>A<sub>a</sub>B<sub>n</sub>...

3R a=3,87 Å c=37,02 Å sp.gr.R3m ...A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>C<sub>c</sub>A<sub>a</sub>...

where n - empty layer.

Superstructure with parameter  $\sqrt{3}$  a was determined in all monocrystals.

The investigations of many samples grown by method of chemical vapour transport (CVT) showed that in many cases in one crystal there are mixtures of different modifications: often - 2H with 3R and seldom - 1T with 2H and 3R.

Поступило 05.07.96

Редактор: Р.Б.Шафизаде

## ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМАГНИТНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ)

Э.И.ЗУЛЬФИГАРОВ, С.И.САФАРОВА, З.С.ГАСАНОВ, С.А.АЛИЕВ

Сектор РИ АН Азербайджана, Институт Физики АН Азербайджана  
Баку-143, пр. Г.Джавида, 33.

Исследовано термоэлектрические и термомагнитные эффекты в  $Cd_xHg_{1-x}Te$  до и после  $\gamma$ -облучения. Показано, что облучение приводит к уменьшению общей термоздс  $\alpha_0$ , сдвигу температуру максимума и точки инверсии ее знака в сторону низких температур, что является подтверждением появления в результате облучения донорных центров.

Исследование термоэлектрических и термомагнитных явлений в полупроводниках позволяет получить сведения о характере проводимости, эффективной массе носителей, энергетическом спектре и механизмах рассеяния носителей. Известно, что в термоэлектрических и термомагнитных явлениях определяющими факторами являются концентрация и эффективная масса носителей. Поэтому изучение влияния  $\gamma$ -облучения на термоэлектрические и термомагнитные явления может дать дополнительную информацию о природе и характере электроактивных дефектов, возникших в результате облучения. С этой целью было проведено комплексное исследование термоздс  $\alpha_0$ , магнитотермоздс  $\alpha_m$ , и коэффициент эффеクта Нернста-Эттингса-гаузена  $\varepsilon$ , кристаллов КРТ в температурном интервале 4,2-300 K и в магнитных полях  $0 \leq H \leq 22$  кЭ до и после  $\gamma$ -облучения.

Монокристаллические образцы КРТ с  $x=0,12$  и  $x=0,15$  полученные промышленным путем облучались  $\gamma$ -квантами с энергией 1,25 МэВ источника  $^{60}Co$  до доз  $D \leq 10^{10}$  рад. Интенсивность облучения составляла  $10^3$  рентген/час. Образцы перед облучением подробно исследовались, во избежания геометрических эффект в контакты сохранялись. Измерения в слабых магнитных полях ( $60 \pm 1000$  Э) проводились в соленоиде типа Гельм-Гольца. Затем, для измерения при более высоких полях (до 22 кЭ) тот же криостат вносился между полюсами другого электромагнита.

На рис. 1, 2 представлены характерные температурные зависимости термоздс  $\alpha_0$ . Из рисунков видно, что  $\gamma$ -облучение приводит к уменьшению величины  $\alpha_0$  в области температур, где  $\alpha_0 > 0$ , а при температурах, где  $\alpha_0 < 0$  - к росту  $|\alpha_0|$ . При этом точка инверсии знака термоздс смещается в область низких  $T$ , а в образце с  $x=0,15$  в том же направлении смещается и положение максимума зависимости  $\alpha_0(T)$ . На этом рисунке также представлены данные о влиянии

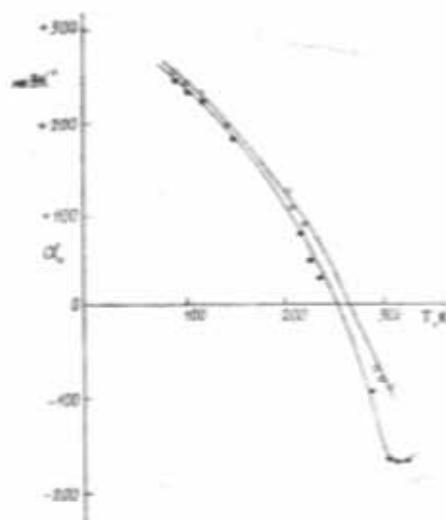


Рис. 1. Температурные зависимости термоздс  $\alpha_0$  для образца  $Cd_{0,12}Hg_{0,88}Te$  до и после  $\gamma$ -облучения. 0- $D=0$ ; - $D=10^{10}$  рад.

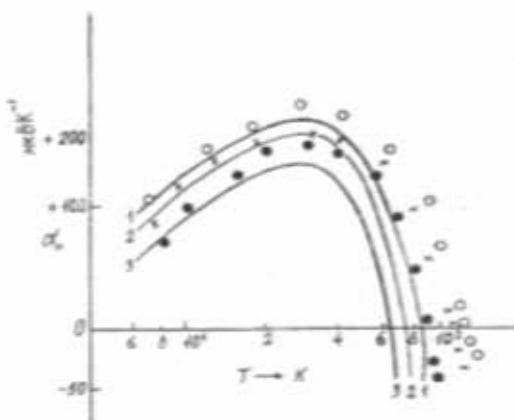


Рис. 2. Температурные зависимости термоздс  $\alpha_0$  для образца  $Cd_{0,15}Hg_{0,85}Te$ . Сплошные линии - расчетные; 1- $D=0$ ; 2- $D=10^{10}$  рад; 3 - электронное облучение,  $\Phi=7,2 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ .

электронного облучения на  $\alpha_0$ . Видно, что характер действия электронного и  $\gamma$ -облучения идентичны, отличие сводится лишь к степени действия.

В указанном выше интервале Т и Н также было исследовано влияния  $\gamma$ -облучения на поперечной эффект Нернст-Эттинггаузена  $\varepsilon_y$ .

Результаты по термоэдс  $\alpha_0(T)$  однозначно указывают на возрастание концентрации электронов при  $\gamma$ -облучении. Для количественного анализа экспериментальных данных по  $\alpha_0$  для кристаллов с  $x=0,15$  привлечены параметры носителей заряда, вычисленные по методике изложенной в [1]. Известно, что термоэдс в случае, когда в проводимости участвуют одновременно электроны и дырки, выражается как:

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_p \sigma_p + \alpha_n \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n} \quad (1)$$

где  $\alpha_i$  и  $\sigma_i$  ( $i=p,n$ ) парциальные вклады носителей в термоэдс и проводимости, соответственно. Парциальные термоэдс расчитывались согласно [2]:

$$\alpha_i = -\frac{k_0}{e} \left[ \frac{J_{z-L2}(\eta^*, \beta)}{J_{z-L2}^0(\eta^*, \beta)} - \eta_i \right] \quad (2)$$

с привлечением температурных зависимостей концентрации и эффективных масс  $m^*$  носителей заряда:

$$\frac{(2m_i k_0 T)^{1/2}}{3\pi^2 h^3} \cdot J_{3/2}(\eta^*, \beta) \quad (3)$$

Здесь  $J_{z,C}^{1/2}$  - двухпараметрические интегралы Ферми,  $\eta^*$  - приведенные химпотенциалы,  $\beta = e_b/kT$  - параметр непарараболичности,  $z$  - параметр механизма рассеяния. В расчетах для дырок было принято  $m^*=0.4 m_e$ . Как показали расчеты, при низких Т, несмотря на то, что  $|\alpha_n| > |\alpha_p|$ , в термоэдс благодаря тому, что  $\sigma_p > \sigma_n$  и  $p > n$  доминирующую роль играют дырки. Увеличение  $n$ , а следовательно  $\sigma_n$  и  $\alpha_n$  с ростом Т приводит к тому, что зависимость  $\alpha_0(T)$  проходит при  $T=25$  К (до облучения) через максимум, а при более высоких Т наблюдается и инверсия знака  $\alpha_0$  (рис.2). Возрастание концентрации электронов при  $\gamma$ -облучении приводит к незначительному уменьшению  $|\alpha_n|$  (при определенной температуре), но к незначительному увеличению  $\sigma_n$ . А это в свою очередь приводит к уменьшению величины  $\alpha_0$  в области, где  $\alpha_0 > 0$  и к росту в области, где  $\alpha_0 < 0$ . Возрастание  $n$  и  $\sigma_n$  с облучением обуславливает и смешение точки инверсии знака максимума  $\alpha_0(T)$ . Отклонение расчетных кривых от экспериментальных при  $T > 50$  К в Cd<sub>0.15</sub>Hg<sub>0.85</sub>Te связано погрешностями определен-

ния зонных параметров ( $\epsilon_g$ ,  $m^*$ ,  $\eta^*$ ) при приближении его зонной структуры к инверсному состоянию, где определение  $\epsilon_g$ ,  $m^*$ , а следовательно и  $\eta^*$  производится с большой погрешностью.

Как показали расчеты до облучения, при низких температурах ( $T < 25$  К) несмотря на  $|\alpha_n| > |\alpha_p|$ , в термоэдс превалируют дырки, благодаря их большему вкладу в проводимость ( $\sigma_p > \sigma_n$ ). С ростом Т (начиная с 4, 2 К)  $|\alpha_n|$ ,  $|\alpha_p|$  и  $\sigma_n$  увеличиваются, причем рост  $|\alpha_p|$  опережает рост  $|\alpha_n|$ . Малое значение  $\frac{d|\alpha_n|}{dT}$  обусловлено возрастанием  $n(T)$ , увеличением степени непарараболичности электронов и уменьшением их эффективной массы. Сильный рост  $\alpha_p$  с Т связан с тем, что концентрация дырок является слабоменяющейся функцией температуры: что приводит к снятию вырождения дырок с температурой.

При выполнении условия  $|\alpha_n| \approx |\alpha_p|$  (при  $\sim 25$  К) зависимость  $\alpha_0(T)$  проходит через максимум. Дальнейшее уменьшение  $\alpha_0$  с Т, несмотря на то, что  $|\alpha_p| > |\alpha_n|$ , обусловлено сильным ростом  $\sigma_n$  и  $\alpha_n$  в целом. Увеличение  $n$  с облучением приводит к уменьшению  $|\alpha_n|$ , а также уменьшает величину  $\alpha_0$  в целом при низких температурах и соответственно увеличивает  $|\alpha_0|$  при высоких Т. Условие  $|\alpha_n| \approx |\alpha_p|$  выполняется уже при  $T \approx 18$  К, что объясняет сдвиг положения максимума  $\alpha_0(T)$  в область низких температур. Рост  $\alpha_0(T)$  с облучением обуславливает также смещение точки инверсии знака  $\alpha_0$  к низким Т.

Интерес представляет поведение полевых зависимостей магнитотермоэдс  $\alpha_H$ , измеренных при различных температурах. Эксперименты показывают, что при комнатной температуре облучение приводит к росту величины во всем исследованном интервале полей, причем  $\alpha_H < 0$ . При  $T=200$  К до облучения  $\alpha_H < 0$ . Облучение приводит к смене знака  $\alpha_H$  в слабых полях ( $H \leq 2$  кЭ). При  $H > 2$  кЭ  $\alpha_H > 0$ , но величина магнитотермоэдс меньше исходной. Характер изменения магнитотермоэдс при  $T > 200$  К качественно объясняется ростом концентрации электронов (следовательно  $\sigma_n$  и  $\alpha_n$ ) при облучении, аналогично поведению термоэдс.

Выражение для магнитотермоэдс в произвольном поле в случае смешанной проводимости имеет вид [3]:

$$\alpha_H = \frac{\alpha_p(H)\sigma_p^2[1+(\mu_n H)^2] + (\alpha_p - \alpha_n)\sigma_n\sigma_p[1-\mu_n\mu_p H^2] - \alpha_n(H)\sigma_n^2[1+\mu_p H]^2 + A_\gamma}{\sigma_p^2[1+(\mu_n H)^2] + 2\sigma_n\sigma_p[1-\mu_p\mu_n H^2] + \sigma_n^2[1+(\mu_p H)^2]} \quad (4)$$

где  $A_y = -\frac{k_0}{c} \sigma_n \sigma_p [E_y^{(p)} - E_y^{(n)}] \cdot (\mu_p H - \mu_n H)$  - слагаемое учитывающее поперечный эффект Нернст-Эттингсгаузена (Н-Э).  $E_y$  - парциальное безразмерное поле Н-Э носителей:  $\alpha_i(H) = \frac{\alpha_i(0) + (\mu_i H)^2 \alpha_i(\infty)}{1 + (\mu_i H)^2}$  - магнитотермоздс носителей.

Совместный анализ данных о влиянии облучения на параметры носителей заряда и их парциальных вкладов в проводимости и термомагнитные коэффициенты показал, что поведение магнитотермоздс при  $T=200$  К обусловлено изменением при этом "электронных" составляющих связанным с увеличением  $n$ .

Количественный анализ влияния электронного и  $\gamma$ -облучения на термоздс и термомагнитные явления в кристаллах КРТ подтвердил ранее сделанный вывод (3) о том, что облучение не оказывает существенного влияния на механизм рассеяния носителей, изменения лишь число рассеивающих центров.

Как известно, термомагнитный эффект Н-Э является аналогом эффекта Холла. В случае вырожденного одного типа носителей заряда и слабого магнитного поля поведение температурных и полевых зависимостей коэффициента Холла  $R_x$  и Н-Э  $\epsilon_y$  соответствуют друг-другу. Эффект Н-Э наиболее чувствителен к механизму и характеру рассеяния, наличию другого типа носителей заряда и т.д. Характерные зависимости  $\epsilon_y$  от  $H$  (при различных  $T$ ) для образцов КРТ показывают, что с ростом  $H$   $\epsilon_y$  либо растет во всем интервале  $H$ , либо, проходя через максимум, уменьшается.

Это обусловлено тем, что исследованные образцы КРТ являются либо полупроводниками с узкой запрещенной зоной, либо бесщелевыми полупроводниками, в которых проводимость всегда осуществляется одновременно легкими электронами и тяжелыми дырками с параметрами удовлетворяющими условиям  $n < p$ ,  $\mu_n > \mu_p$ . В случае эффекта Холла электроны и дырки в электрическом поле движутся навстречу друг другу и отклоняются в магнитном поле на одну и ту же грань образца, вследствие чего с ростом  $H$  происходит компенсация величины Холловского поля  $E_x$ . Иначе обстоит дело с эффектом Н-Э. Ввиду того, что под действием градиента температуры электроны и дырки движутся в одном и том же направлении, магнитное поле отклоняет их на разные грани, поэтому с ростом  $H$  растет и поле Н-Э. Конечно, это сказывается и на температурной зависимости  $\epsilon_y$ .

Отметим, что результаты по  $\epsilon_y$  тоже подтверждают ранее сделанный вывод о том, что облучение  $\gamma$ -квантами приводит к изменению лишь числа рассеивающих центров, не изменяя механизм рассеяния.

Отжиг образцов, произведенной при 300 К показали, что действия облучения в течение 20-30 суток исчезает. При повышении температуры отжига время исчезнования РД сильно уменьшалось. Так при 400 К она становилась меньше 1 часа.

Полагаем, что источником наведенных электронов так же как электронном облучении, является РД донорного типа на основе вакансий Тe.

Таблица 1

Параметры образца Cd<sub>0.15</sub>Hg<sub>0.85</sub>Te до и после  $\gamma$ -облучения

x	T, K	D · 10 <sup>10</sup> рад	$\sigma_0$ Ом <sup>-1</sup>	p · 10 <sup>-17</sup> см <sup>-3</sup>	$\mu_p$ см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	n · 10 <sup>-14</sup> см <sup>-3</sup>	$\mu_n$ · 10 <sup>-4</sup> см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
0,15	300	0	50	2,2	200	400	0,7
		1	55	2,2	180	600	0,5
	200	0	38	2,3	220	80	2,4
		1	42	2,3	220	110	2
	77	0	16	1,5	240	6	12
		1	20	2	220	9	10
	4,2	0	4	1,6	160	0,4	5
		1	4	1,8	140	0,35	4,5

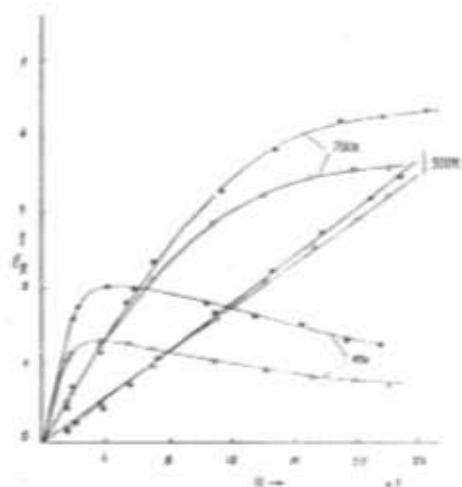


Рис. 3. Полевые зависимости величины безразмерного поля Н-Э  $\epsilon_y$  для образца Cd<sub>0.15</sub>Hg<sub>0.85</sub>Te при различных температурах, после  $\gamma$ -облучения.  
0-Д=0 ; • - Д=10<sup>10</sup> рад.

1. S.A.Aliev, E.I.Zulfigarov, R.S.Selimzade. J.Radiation Effects, 1988, v.106, pp.203-204.  
 2. Б.М.Аскеров. Кинетические эффекты в полупроводниках. Наука, Л., 1970.  
 3. S.A.Aliev, E.I.Zulfigarov, T.G.Gadzhiev, R.S.Selimzade. J.Radiation Effects, 1989, v.2, pp.149-153.

E.S.ZÜLFİQAROV, S.I.SAFAROVA, Z.S.HƏSƏNOV, S.A.ƏLİYEV

**Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te BƏRK MƏHLULLARINNIN TERMOELEKTRİK VƏ  
TERMOMAQNİT XASSƏLƏRİNƏ  $\gamma$ -ŞÜALARIN TƏ'SİRİ**

Bu məqalədə Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te ( $x=0,12 ; 0,15$ ) bərk məhlullarının maqnit termo e.h.q. və eninə Nernst-Ettingshausen effektinə  $\gamma$ -şüaların tə'siri öyrənilmişdir.  $\alpha(H)$  asılılığının işarəsinin mənfi olduğu temperatur bölməndə şüalanma  $\alpha(H)$  asılılığının müsbət olduğu temperatur bölməndə isə şüalanma  $\alpha(H)$  asılılığının böyüməsinə səbəb olur. Təcrübə neticələr təsdiq edir ki,  $\gamma$ -şüaların tə'siri neticəsində Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te kristallarında donor tipli defektlər yaranır.

E.I. ZULFIGAROV, S.I. SAFAROVA, Z.S. GASANOV, S.A. ALIEV

**EFFECT OF  $\gamma$ -IRRADIATION ON Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te THERMOELECTRIC  
AND THERMOMAGNETIC PROPERTIES.**

The effect of  $\gamma$ -irradiation on magnetic thermo-e.m.f. and Nernst-Ettingshausen transverse effect in Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te ( $x=0,12 ; 0,15$ ) has been studied. In the temperature region with the negative sign of  $\alpha(H)$  magnetic thermo-e.m.f. the irradiation leads to a decrease in  $\alpha(H)$ , while in the region with the positive sign-to its increase. The results confirm the conclusion that under  $\gamma$ -irradiation of the Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te crystals the donor-type radiation defects are formed.

## ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te (КРТ)

Э.И.ЗУЛЬФИГАРОВ, С.И.САФАРОВА, С.А.АЛИЕВ

Сектор РИ АН Азербайджана, Институт Физики АН Азербайджана  
Баку-143, пр. Г.Джавида, 33.

*Рассмотрено влияние  $\gamma$ -облучения на электрические и гальваномагнитные свойства КРТ. Установлено, что действие электронного и  $\gamma$ -облучения идентичны, отличие сводится лишь к степени действия. Показано, что облучение  $\gamma$ -квантами кристаллов КРТ приводит к возрастанию концентрации электронов. Полагается, что источником возникших электронов являются РД донорного типа на основе вакансий Te.*

Исследование влияние ионизирующего излучения на электрические и фотоэлектрические свойства кристаллов КРТ представляет интерес с научной и практической стороны. Практическая значимость связана с применением кристаллов КРТ в качестве приемников ИК излучения. Особый интерес вызывает исследование их в бесщелевом и узкозонном состояниях.

В работах [1,2] рассмотрено влияние  $\gamma$ -облучения на электрические свойства кристаллов КРТ. Результаты в них противоречивы. В [1] указывается, что  $\gamma$ -облучения создают радиационные дефекты (РД) донорного типа, а в [2] заключается, что эти дефекты являются акцепторного типа.

Нам представляется, что такое противоречие следует из-за того, что результаты интерпретированы качественно, эксперимент проведен в узком температурном интервале, а гальваномагнитные свойства только при определенном значении Н.

Монокристаллические образцы КРТ, полученные промышленным путем обладали р-типом проводимости с концентрацией  $p=2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $p=7,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответственно для  $x=0,15$  и  $x=0,12$ . Однако ввиду перекрытия зон в исследованном интервале Т осуществлялась смешанная проводимость.

Облучение  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со проводилось при комнатной температуре до  $D=10^{10} \text{ рад}$ . Образцы перед облучением подробно исследовались, во избежания геометрических эффектов контакты сохранялись. Измерения в слабых ( $60 \pm 1000 \text{ Э}$ ) магнитных полях проводились в соленоиде Гельм-Гольца. Затем, для измерения при более высоких полях (до  $22 \text{ кЭ}$ ), тот же кристалл вносился между полюсами другого электромагнита.

На рис.1,2 представлены зависимости коэффициента Холла от напряженности магнитного поля до и после облучения. Как видно,  $\gamma$ -облучение приводит к некоторому возрастанию

коэффициента Холла R во всем интервале исследованных Н, независимо от температуры измерения. При комнатных температурах возрастание R и ее зависимость от Н слабое. С понижением Т влияние облучения растет, особенно это хорошо проявляется при слабых полях. С облучением точка инверсии  $H_0$  - знака R смещается в сторону высоких полей. На рис.1 для наглядности результаты по влиянию  $\gamma$ -облучения представлены в сопоставлении с влиянием на R электронного облучения, проведенного на идентичном образце (вырезанной рядом). Видно, что действие электронного облучения значительно сильнее, чем действие  $\gamma$ -облучения.

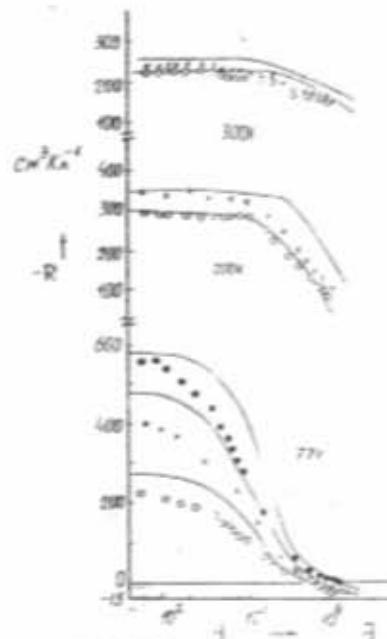


Рис.1. Полевые зависимости коэффициента Холла для образца Cd<sub>0,12</sub>Hg<sub>0,88</sub>Te до и после  $\gamma$ -облучения. 0-Д-0 ; x-Д=10<sup>10</sup> рад.: ● - электронное облучение,  $\Phi=5,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

При анализе результатов по исследованию влияния электронного облучения на кинетические явления в КРТ [3] указывалось на сложность количественного определения влия-

ния облучения на параметры носителей заряда. В ней предлагается опробованная методика расчета данных, сводящаяся к привлечению данных  $R(H)$  в широком интервале  $H$  и коэффициента электропроводности. Так, на кривой  $R(H)$  можно наблюдать две характерные области: "насыщение" в слабых и сильных полях и точка инверсии знака  $R$  описываемыми:

$$eR_{H \rightarrow 0} = \frac{p\beta^2 - n}{(p\beta + n)^2} \quad (1)$$

$$\text{где } \beta = \frac{\mu_p}{\mu_n}$$

В случае  $p > n$  инверсия знака  $R_x$  происходит при значении  $H_0 (p > n, \beta > 1)$ :

$$H_0 = \frac{1}{\mu_p} \sqrt{\frac{n}{p}} \quad (2)$$

Согласно (2) смещение значения  $H_0$  с облучением в область сильных полей может быть обусловленным как уменьшением величины  $\mu_p$  и  $p$ , так и увеличением  $n$ . Поскольку в двухзонной модели влияние  $n$  на  $R_x$  наиболее существенно, то смещение  $H_0$  на право (см. рис. 1, 2) указывает на возрастание концентрации электронов при облучении.

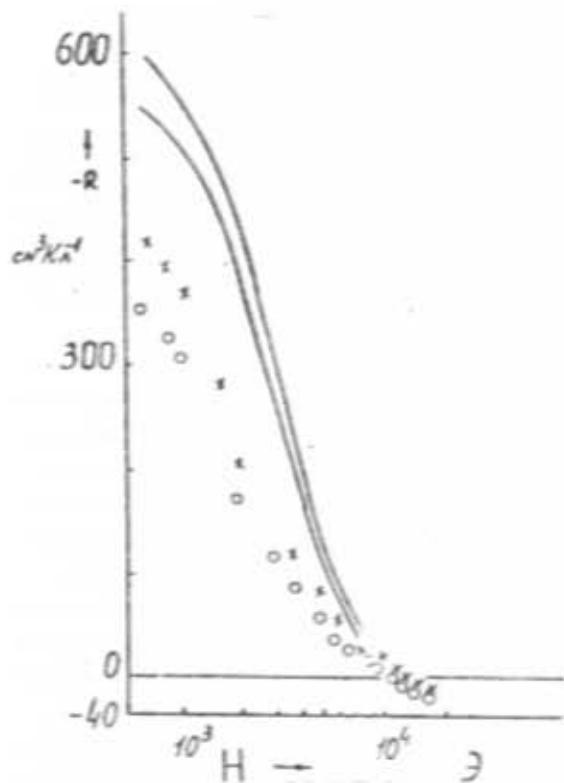


Рис. 2. Полевые зависимости коэффициента Холла для образца  $Cd_{0.15}Hg_{0.85}Te$  до и после  $\gamma$ -облучения при  $T=4.2$  К. 0-Д-0 ; • -Д- $10^{10}$  рад.

Поскольку в КРТ всегда выполняется условие  $\beta > 1$ , то область классически сильных полей для электронов ( $r_p > 1$ ) является слабой для дырок ( $r_p < 1$ ).

В области  $H >> H_0$ , но  $r_p < 1$ :

$$eR_x = \frac{1}{p - 2n} \quad (3)$$

а при  $r_p > 1$

$$eR_{H \rightarrow \infty} = \frac{1}{p - n} \quad (4)$$

где  $n = \mu H$  ( $i=p,n$ ).

Проводимость в отсутствии магнитного поля имеет вид:

$$\sigma_0 = e(p\mu_p + p\mu_n) \quad (5)$$

Таким образом, с совместным решением уравнений (1-5) с использованием экспериментальных значений  $R_0$ ,  $R_x$ ,  $H_0$ ,  $\sigma_0$  позволили определить все четыре параметра носителей заряда:  $n$ ,  $\mu_n$ ,  $p$ ,  $\mu_p$  до и после  $\gamma$ -облучения. Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рис. 3. С целью проверки достоверности полученных результатов были сопоставлены данные о  $R(H)$  с теоретическими кривыми, рассчитанными по формуле

$$eR(H) = \frac{\frac{p\mu_p^2}{1+r_p^2} - \frac{n\mu_n^2}{1+r_n^2}}{\left(\frac{p\mu_p}{1+r_p^2} - \frac{n\mu_n}{1+r_n^2}\right)^2 - \left(\frac{p\mu_p r_p}{1+r_p^2} - \frac{n\mu_n r_n}{1+r_n^2}\right)^2} \quad (6)$$

справедливой при произвольном  $H$ .

При  $\beta \ll 1$  и не слишком большом значении  $p/n$  наблюдается сильная зависимость  $R$  от  $H$ . Результаты расчета представлены на рис. 1, 2 в виде сплошных линий. Хотя в некоторых областях имеет место расхождение кривых с экспериментом, тем не менее это можно считать удовлетворительным согласием, поскольку имеются и ряд других факторов влияющих на  $R(H)$ .

Прежде, чем перейти к обсуждению результатов влияния  $\gamma$ -облучения на параметры носителей заряда, необходимо проанализировать некоторых особенностей  $n(T)$  в КРТ.

Из рис. 3 видно, что при низких температурах  $n$  слабо зависит от  $T$ , в интервале 20-50 К растет по закону  $n \sim T^{3/2}$ . Такая зависимость  $n(T)$  находится в качественном согласии с моделью, предложенной [4] и развитой [5], согласно которой в бесспелевом состоянии в КРТ донорные уровни вырождены с дном зоны проводимости, а акцепторные расположены в зоне проводимости. Поскольку связанных состояний электронов на донорах не существует, то все доноры ионизированы начиная с очень низких температур ( $T \ll 1$  К). Если уровень Ферми расположен ниже уровня акцепторов, который вырожден с зоной проводимости, то с возрастанием  $T$  свободные электроны захватываются акцепторами,

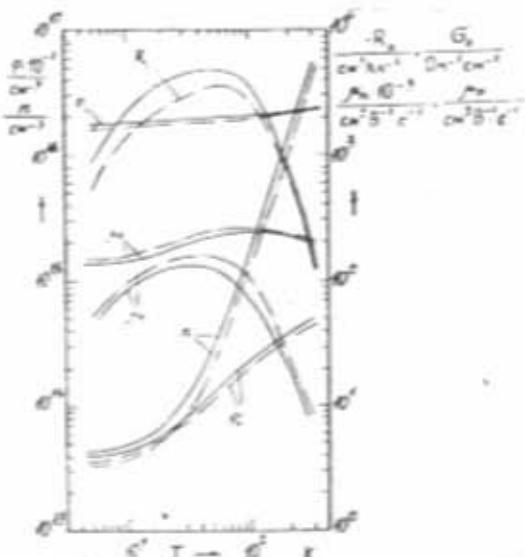


Рис.3. Температурные зависимости параметров носителей заряда в Cd<sub>0.15</sub>Hg<sub>0.85</sub>Te до и после  $\gamma$ -облучения. Кривые: штрих-пунктирная -  $D=0$ ; сплошная -  $D=10^{10}$  рад.

в результате чего  $n(T)$  в некотором интервале  $T$  должен проходить через минимум. При дальнейшем увеличении  $T$   $n$  растет по закону  $n \sim T^{3/2}$ . После инверсии зон зависимость  $n(T)$  переходит в экспоненциальную форму. В [6] было показано, что при  $\Delta\epsilon \geq 0$  минимум на  $n(T)$  может не наблюдаться. Как видно (рис.3) экспериментальные данные о  $n(T)$  находятся в соответствии с предложенными моделями. Из данных следует, что  $\gamma$ -облучение приводит к небольшому увеличению  $n$  во всем интервале  $T$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что дополнительная концентрация электронов, возникшая в результате  $\gamma$ -облучения от  $T$  зависит примерно также, как и концентрация электронов проводимости до облучения. Этот факт обсуждается в работе [3] при анализе результатов по влиянию электронного облучения на  $n(T)$ . Дело в том, что при облучении кристаллов КРТ концентрация наведенных электронов при относительно высоких температурах ( $T \geq 200$  К) порядка  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Казалось, что с повышением  $T$  они не должны исчезнуть, поскольку донорные примеси ионизированы при самых низких  $T$  и следовательно, концентрации электронов при  $T \sim 4.2$  К до и после облучения должны сильно различаться. Однако, на эксперименте отношение концентрации электронов до и после облучения не меняется вплоть до 4,2 К. Этот факт в [3] объясняется тем, что в исходных образцах концентрация акцепторных примесей значительно (на несколько порядков) превышает концентрацию доноров. Это приводит к дополнительной локализации наведенных электронов на акцепторных состояниях, что косвенно подтверждается и отклонением расчетных кривых от экспериментальных результатов. Поскольку

действие электронного и  $\gamma$ -облучения отличается лишь количественно (см. рис.1) то это рассуждение можно отнести и к случаю  $\gamma$ -облучения.

Температурные зависимости подвижности позволяют утверждать, что в интервале 4,2-40 К носители заряда рассеиваются в основном на ионизированных примесях, а с повышением  $T$  сказывается и рассеяние на фонах.  $\gamma$ -облучение не изменяет характер рассеяния, оно лишь незначительно увеличивает концентрацию положительно заряженных ионов.

На первый взгляд парадоксальным является то, что с действием  $\gamma$ -облучения коэффициент Холла  $R_s$ , имеющий отрицательный знак, растет, а расчет показывает на возрастание концентрации электронов. Дело в том, что часто на основании данных  $R_s$  в слабых полях в смешанной или собственной области проводимости оценивают концентрацию высокоподвижных носителей заряда, приблизительно считая

$$R_s \approx \frac{A_r}{ep} \quad (7)$$

$A_r$  - учитывает механизм рассеяния на п.

Однако, как было показано в [3] и в настоящей работе, совместное решение уравнений (1-5) показывает, что в бесщелевых и узкозонных полупроводниках с высокой подвижностью электронов и  $p >> n$  концентрацию электронов нельзя вычислять по формуле (7). Расчеты показывают, что несмотря на возрастание  $R_s$  с дозой облучения значение  $N_e$ ,  $n_0$ ,  $R_s$  таковы, что истинная концентрация электронов при  $\gamma$ -облучении возрастает. Такая зависимость  $n$  и  $R_s$  объясняется тем, что в полуметалах и узкозонных полупроводниках, несмотря на малую концентрацию электронов, в слабых магнитных полях  $R_s$  показывает отрицательный знак, но вследствие влияния дырок на  $R_s$ , его величина не может достигнуть такого большого значения, которое определяло бы  $n$ . По мере возрастания концентрации  $n$  происходит увеличение  $R_s$ . Этот процесс происходит до тех пор, пока не удовлетворяется условие  $p_{\text{м}} \approx p_{\text{р}}$ . Поскольку подвижности носителей заряда не очень сильно изменяются, то условие  $p_{\text{м}} \approx p_{\text{р}}$  достигается благодаря возрастанию  $n$ . Поэтому по мере увеличения  $n$   $R_s$  возрастает, достигает определенного значения, затем с дальнейшим ростом  $n$   $R_s$  начинает уменьшаться, т.е. с ростом  $n$   $R_s$  должен проходить через максимум. Несмотря на все эти сложности многие авторы и сейчас прибегают таким грубым оценкам концентрации и подвижности носителей заряда. В обычных условиях (особенно в широкозонных полупроводниках) для оценки концентрации это не приводит к большой погрешности, однако в таких принципиальных случаях, когда необходимо по изменению  $R_s$  под действием облучения или ка-

ких-нибудь других внешний воздействий, делается заключение о РД, зонной структуре и др. физических параметрах необходимо расчитывать концентрации более корректно. Нам представляется, что расхождение выводов встречающееся в литературе о влиянии  $\gamma$ -облучения на кристаллы КРТ связаны именно подобной оценкой концентрации.

Отжиг образцов, произведенной при 300 К показал, что действие  $\gamma$ -облучения в течение 20-30 суток исчезает. При повышении температуры отжига время исчезнования РД сильно уменьшалось. Так при 400 К она становилась меньше одного часа. Полагаем, что источником наведенных электронов так же как и при электронном облучении, является РД донорного типа.

Таблица 1.

Параметры носителей заряда образцов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x=0,12 \pm 0,15$ ),  $\sigma_0$  ( $\Omega^{-1} cm^{-2}$ ),  $R_s$  ( $cm^3 K^{-1}$ ),  $n \cdot 10^{14}$  ( $cm^{-3}$ ),  $\mu_a \cdot 10^{-4}$  ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ),  $p \cdot 10^{-17}$  ( $cm^{-3}$ ),  $\mu_p$  ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ).

$x$	T, K	D, rad	$H_0$ , кЭ	$\sigma_0$	$R_s$	$n$	$\mu_a$	$p$	$\mu_p$
0,12	77	0	5,5	20	11	0,74	9,2	5,7	210
		$10^{10}$	6,5	14	12	0,78	8,0	5	185
		0	30	22,7	9	15,0	2,6	6,8	155
	200	$10^{10}$	36	20	11,5	17	2,0	5,5	140
		0	72	26,4	8	57	1,3	7,5	122
	300	$10^{10}$	78	28	8,5	60	1,3	7,0	121
0,15	4,2	0	11	-	40				
		$10^{10}$	11,5	-	38				
		0	12,6	-	37				
	20	$10^{10}$	15,0	-	34				
		0	19,5	-	32				
	77	$10^{10}$	24	-	32				
		0	90	-	31				
	200	$10^{10}$	95	-	31				

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.В.Горшков, Ф.К.Исаев, Ф.А.Зайтов. УФЖ, 1982, т.12, № 7, с.517-518.
2. А.В.Власенко, В.В.Горбунов, А.В.Любченко, УФЖ, 1984, т.29, № 3, с. 423-428.
3. S.A.Aliev, R.I.Salim-zade, E.I.Zulfigarov, T.G.Gadzhiev. S.Radiation Effects 1988, v.106, p.203-208.
4. C.T.Elliott, J.S.Spain. Sol. State Commun. 1970, v.8, № 24, p.2063-2066.
5. Б.Л.Гельмонт, М.И.Дьяканов. ЖЭТФ, 1972, т.62, № 2, с.713-723.
6. М.А.Мехтиев, В.А.Калина. Изв. АН Азерб.ССР, ФТМН, 1982, №2, с.68-72.

E.İ.ZÜLFİQAROV, S.İ.SAFAROVA, S.A.ƏLİYEV

## Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te BƏRK MƏHLULLU KRİSTALLARIN ELEKTRİK VƏ QALVANOMAQNİT XASSƏLƏRİNƏ $\gamma$ -ŞÜALARIN TƏ'SİRİ

KRT bərk mehlullu kristalların elektrik və qalvanomagnit xassələrinə  $\gamma$ -şüaların tə'siri baxılmışdır. Göstərilir ki,  $\gamma$ -şüaların tə'siri ilə KRT kristalında donor tipli defektler yaranır.

E.I.ZULFIGAROV, S.I.SAFAROVA, S.A.ALIEV

## EFFECT OF $\gamma$ -IRRADIATION ON ELECTRICAL AND GALVANOMAGNETIC PROPERTIES IN Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te

The effect of  $\gamma$ -irradiation on electrical and galvanomagnetic properties in Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te ( $x=0,12 ; 0,15$ ) has been studied.

The results confirm the conclusion that under  $\gamma$ -irradiation of the Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te crystals the donor-type defects are formed.

## КВАНТОВО-РАЗМЕРНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ПЛЕНКАХ n-Ge и n-Si

Б.И.КУЛИЕВ, В.М.ГАДЖИЕВ

БГУ, им. М.Э.Расулзаде  
370148, Баку, ул. Академика З.Халилова, 23.

*Исследована анизотропия плотности электронных состояний и ширины запрещенной зоны в пленках n-Ge и n-Si в зависимости от ориентации поверхности пленки относительно кристаллографических осей. Получены аналитические выражения этих величин как функции угла между нормалью к поверхности пленки и осью кристалла. Получены также выражения для электронной части теплоемкости в приближении сильновырожденного электронного газа.*

В последнее время, в связи с развитием микрозелектроники, возрос интерес к изучению физических свойств проводящих пленок в условиях размерного квантования, когда размеры образца становятся порядка длины дебройлевской волны носителей тока и возникают квантовые размерные эффекты. В том случае, если один (или два) из размеров образца ограничены, то энергетический спектр электронов приобретает частично дискретный характер и изменяется вид волновых функций. Влияние такого размерного квантования естественным образом отразится на поведении носителей тока, и в первую очередь на их статистике. Такая задача для проводящих пленок со стандартной зоной рассмотрена рядом авторов, например, в работах [1,3]. Что касается анизотропных полупроводниковых пленок типа n-Ge и n-Si, то здесь можно ожидать появления дополнительных анизотропных эффектов, связанных с ограниченностью размера. В работе [4] решалась задача об энергетическом спектре электронов в пленках n-Ge и n-Si и были получены выражения для энергии и волновых функций электронов при произвольной ориентации поверхности пленки.

В данной работе исследована анизотропия плотности электронных состояний и ширины запрещенной зоны в пленках n-Ge и n-Si в зависимости от ориентации поверхности пленки относительно кристаллографических осей. Получены аналитические выражения этих величин как функции угла между нормалью к поверхности пленки и осью кристалла. Получены также выражения для электронной части теплоемкости в приближении сильновырожденного электронного газа.

1. Рассмотрим пленки n-Ge и n-Si с поверхностями, произвольно ориентированными по отношению к кристаллографическим осям и допустим, что ось вращения S - эллипсоида составляет угол  $\theta_s$  с нормалью к поверхности пленки. Энергетический спектр при такой гео-

метрии был получен в [4] и его можно представить в виде:

$$\epsilon_a(n_s, k_x, k_y) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m d^2} f(\theta_s) n_s^2 + \frac{\hbar^2}{2m_\perp} [\Gamma^{-1}(\theta_s) K_x^2 + K_y^2] \quad (1)$$

где  $n_s$  и  $m_\perp$  - соответственно продольные и поперечные эффективные массы электрона проводимости,  $f(\theta_s) = 1 + (\gamma - 1) \sin^2 \theta_s$ ,  $\gamma = \frac{m}{m_s}$  - коэффициент анизотропии,  $n_s = 1, 2, 3, \dots$  - размерное квантовое число,  $d$  - толщина пленки.

Полученная при этом плотность электронных состояний имеет вид:

$$g_r = \frac{m_\perp}{\pi d h^2} \sum_{s=1}^N |f^{1/2}(\theta_s) \bar{n}_s| \quad (2)$$

где  $\bar{n}_s = \left[ \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{ls}}} \right]$  - целая часть числа  $\sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{ls}}}$ , т.е. среднее число подзон, дно которых лежит ниже заданной энергии  $\epsilon_s$ .

$\epsilon_s = \epsilon_a(n_s=1, k_x=k_y=0)$ ,  $N=4$  (n-Ge) и  $N=6$  (n-Si)

Из формулы [2], задавая углы  $\theta_s$ , можно получить выражения для  $g_r$  пленок с определенной ориентацией нормали к их поверхности.

Зафиксируем некоторую поверхность пленки, в качестве какой возьмем пленку с нормалью, ориентированной в /001/. Будем вращать эту нормаль вокруг одной из кристаллографических осей на угол  $\alpha$ . В этом случае для плотности состояний получим:

$$g_r(\alpha) = \frac{m_\perp}{\pi d h^2} \sum_{s=1}^N |\varphi_s(\alpha) \bar{n}_s|$$

При вращении нормали вокруг оси /100/ функции  $\varphi_s(\alpha)$  для n-Ge имеют вид:

$$\begin{aligned}\varphi_{1,2}(\alpha) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 1 + 2\gamma + (1 - \gamma) \sin 2\alpha \right|^{1/2} \\ \varphi_{3,4}(\alpha) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 1 + 2\gamma + (1 - \gamma) \sin 2\alpha \right|^{1/2}\end{aligned}\quad (4)$$

а для n-Si получим:

$$\begin{aligned}\varphi_{1,2}(\alpha) &= \left| 1 + (\gamma - 1) \sin^2 \alpha \right|^{1/2} \\ \varphi_{3,4}(\alpha) &= \left| \gamma + (1 - \gamma) \sin^2 \alpha \right|^{1/2} \\ \varphi_{5,6} &= \gamma^{1/2}\end{aligned}\quad (5)$$

При вращении же нормали вокруг оси /110/ функции  $\varphi_i(\alpha)$  для n-Ge имеют вид:

$$\begin{aligned}\varphi_1(\alpha) &= \left[ 1 + (\gamma - 1) \sin^2 \left( \alpha - \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right]^{1/2} \\ \varphi_2(\alpha) &= \left[ 1 + (\gamma - 1) \sin^2 \left( \alpha + \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right]^{1/2} \\ \varphi_{3,4}(\alpha) &= \left[ 1 + \frac{(\gamma - 1)}{3} (2 + \sin 2\alpha) \right]^{1/2}\end{aligned}\quad (6)$$

а для n-Si получим:

$$\begin{aligned}\varphi_{1,2}(\alpha) &= \left| 1 + (\gamma - 1) \sin^2 \alpha \right|^{1/2} \\ \varphi_{3,4}(\alpha) &= \left| \gamma + \frac{(1-\gamma)}{\gamma} \sin^2 \alpha \right|^{1/2}\end{aligned}\quad (7)$$

Из формулы (3), с учетом (4)-(7), можно получить выражения для плотности состояний, когда нормали к поверхности пленок ориентированы по осям /001/, /011/, /111/ соответственно.

Действительно, для n-Ge имеем:

$$\begin{aligned}g_f^{(001)} &= \frac{4m_\perp}{\sqrt{3}\pi dh^2} (2\gamma + 1)^{1/2} \bar{n}_1 \\ g_f^{(011)} &= \frac{2m_\perp}{\pi dh^2} \left\{ \left( \frac{\gamma + 2}{3} \right)^{1/2} \bar{n}_1 + \gamma^{1/2} \bar{n}_2 \right\} \\ g_f^{(111)} &= \frac{m_\perp}{\pi dh^2} \left| \bar{n}_1 + (8\gamma + 1)^{1/2} \bar{n}_2 \right|\end{aligned}\quad (8)$$

Аналогично, для n-Si получим:

$$\begin{aligned}g_f^{(001)} &= \frac{2m_\perp}{\pi dh^2} \left| \bar{n}_1 + 2\gamma^{1/2} \bar{n}_2 \right| \\ g_f^{(011)} &= \frac{2m_\perp}{\pi dh^2} \left| \gamma^{1/2} \bar{n}_1 + (2\gamma + 2)^{1/2} \bar{n}_2 \right| \\ g_f^{(111)} &= \frac{2\sqrt{3}m_\perp}{\pi dh^2} (2\gamma + 1)^{1/2} \bar{n}_1\end{aligned}\quad (9)$$

Из выражений (8) и (9) следуют неравенства, которым удовлетворяют плотности состояний:  $g_f^{(001)} > g_f^{(011)} > g_f^{(111)}$  - для n-Ge и  $g_f^{(001)} < g_f^{(011)} < g_f^{(111)}$  - для n-Si. Эти соотношения имеют место при равенстве всех  $\bar{n}_i$  друг другу при фиксированных толщинах пленки.

На рисунках 1 и 2 приведены графики плотности состояний как функции угла для сверхтонких пленок ( $\bar{n}_i = 1$ ) n-Ge и n-Si, соответствующих вращению нормали к поверхности пленки вокруг оси /110/.

Как видно из вышеприведенных соотношений и рисунков плотность состояний существенно зависит от ориентации поверхности пленки, т.е. обладает так называемой квантово-размерной анизотропией. При переходе к массивному образцу, как и следует ожидать, эта анизотропия исчезает.

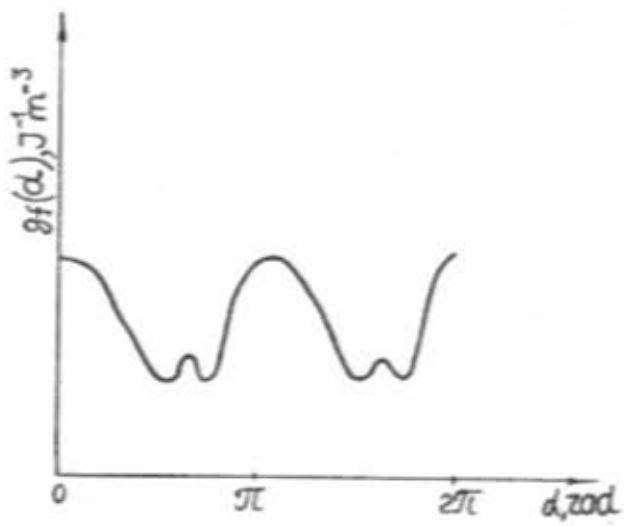


Рис.1. График функции плотности состояний сверхтонкой пленки n-Ge, соответствующий вращению нормали к поверхности пленки вокруг оси /110/.

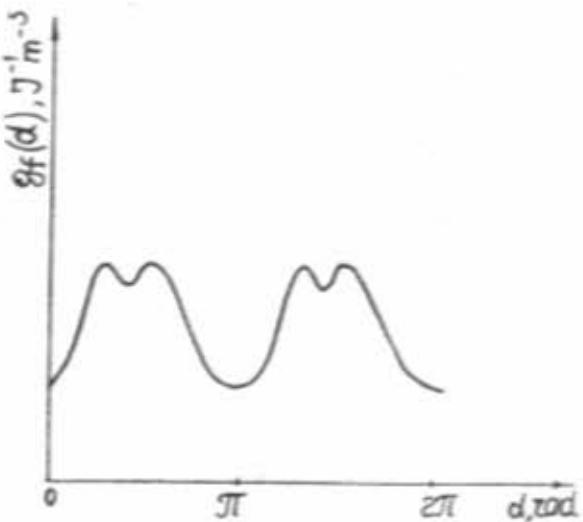


Рис.2. График функции плотности состояний сверхтонкой пленки n-Si, соответствующий вращению нормали к поверхности пленки вокруг оси /110/.

Можно показать, что ширина запрещенной зоны  $\epsilon_g$  также обладает подобной анизотропией. Действительно, если учесть, что валентные зоны Ge и Si являются изотропными, то ширину запрещенной зоны как функцию толщины в размерно-квантованной пленке можно определить как:

$$\epsilon_g = \epsilon_{1s^{(c)}}(d) - \epsilon_{1s^{(v)}}(d) \quad (10)$$

где  $\epsilon_{1s^{(c)}}$  и  $\epsilon_{1s^{(v)}}$  - энергии наименьших дискретных уровней электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне соответственно.

В случае пленок n-Ge и n-Si  $\epsilon_g$  будет меняться в зависимости от ориентации поверхности пленки. К примеру, рассмотрим поверхность пленки /001/ и будем вращать нормаль к ней вокруг оси /110/. В этом случае изменение ширины запрещенной зоны окажется для n-Ge:

$$\Delta\epsilon_g = -\frac{\hbar^2\pi^2}{2m d^2}(\gamma-1)\left[\frac{2}{3}\sin^2\left(\alpha - \arccos\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\right] \quad (11)$$

а для n-Si получим:

$$\Delta\epsilon_g = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m d^2}(\gamma-1)\sin^2\alpha \quad (12)$$

где  $\Delta\epsilon_g$  определяется из условия  $\Delta\epsilon_g = \epsilon_g(\alpha) - \epsilon_g(0)$ .

Отметим, что здесь  $0 \leq \alpha \leq \alpha_0$ , где  $\alpha_0$  определяется из условия пересечения наименьшего дискретного уровня с последующим при вращении. Как видно из формул (11) и (12) изменение ширины запрещенной зоны, связанное с квантово-размерной анизотропией, имеет разный знак для n-Ge и n-Si.

2. Зная спектр электронов в размерно-квантованной пленке, можно вычислить конкретные термодинамические функции системы. Приведем здесь выражение для электронной части теплоемкости в приближении сильноувиденного электронного газа. Имеем:

$$C_f(\alpha) = \frac{m_e \pi k_B^2 T}{3d^2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\alpha) \bar{n}_i \rangle \quad (13)$$

где,  $\bar{n}_i = \left[ \sqrt{\frac{\epsilon_F(\alpha)}{\epsilon_{1s}(\alpha)}} \right]$ . При этом уровень Ферми  $\epsilon_F(\alpha)$  имеет вид:

$$\xi_F(\alpha) = \frac{\pi d^2 n_e / m_e + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\alpha) \epsilon_{1s}(\alpha) \bar{n}_i (\bar{n}_i + 1) (\bar{n}_i + 2) \rangle}{\sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\alpha) \bar{n}_i \rangle} \quad (14)$$

где  $n_e$  - концентрация электронов в пленке.

С учетом (3) для  $C_f(\alpha)$  получаем:

$$C_f(\alpha) = \frac{(\pi k_B)^2 T}{3} g_f(\alpha) \quad (15)$$

Отсюда видно, что зависимость теплоемкости от ориентации поверхности пленки имеет тот же характер, что и для плотности состояний. При переходе к толстым пленкам получается результат для массивного образца. При этом анизотропия исчезает и теплоемкость от ориентации поверхности пленки не зависит.

При переходе же к сверхтонким пленкам, когда заселен лишь один пленочный уровень, вклад в теплоемкость в зависимости от ориентации поверхности дают разные эллипсоиды с наименьшей энергией  $\epsilon_{1s}$  дискретной части спектра.

Приведем здесь выражения для теплоемкостей сверхтонких пленок n-Ge и n-Si с определенными ориентациями их поверхности и сравним с соответствующими значениями теплоемкости  $C_m$  для массивного образца. Для n-Ge имеем:

$$C_f^{(001)} = C_m \left[ 1 + \frac{\gamma d^3 n_e}{2\pi \left( \frac{2\gamma+1}{3} \right)^{3/2}} \right]^{-1/2},$$

$$C_f^{(011)} = \frac{1}{2} C_m \left[ 1 + \frac{\gamma d^3 n_e}{\pi \left( \frac{\gamma+2}{3} \right)^{3/2}} \right]^{-1/2},$$

$$C_f^{(111)} = \frac{1}{4} C_m \left[ 1 + \frac{2\gamma d^3 n_e}{\pi} \right]^{-1/2} \quad (16)$$

Аналогичные вычисления для n-Si дают нам:

$$C_f^{(001)} = \frac{1}{3} C_m \left[ 1 + \frac{\gamma d^3 n_e}{\pi} \right]^{-1/2},$$

$$C_f^{(011)} = \frac{2}{3} C_m \left[ 1 + \frac{\sqrt{2}\gamma d^3 n_e}{\pi(\gamma+1)^{3/2}} \right]^{-1/2},$$

$$C_f^{(111)} = C_m \left[ 1 + \frac{\sqrt{3}\gamma d^3 n_e}{\pi(2\gamma+1)^{3/2}} \right]^{-1/2} \quad (17)$$

Анализ выражения (16) и (17) для  $C_f$  показывает, что действительно, в случае сверхтонких пленок вклад в теплоемкость дает разное количество эллипсоидов. Только при определенных ориентациях поверхности пленок  $/C_f^{(001)}\text{-n-Ge}$  и  $C_f^{(111)}\text{-n-Si}$  / теплоемкость электронного газа обусловлена всеми эллипсоидами. Это также является следствием анизотропии энергетического спектра в пленках n-Ge и n-Si.

1. В.Б.Сандомирский . - ЖЭТФ, 1967, т.52, с.158.
2. Б.А.Тавгер. В.Н.Демиховский. - УФН, 1968, т.96, с.61.
3. Б.М.Аскеров.- Электронные явления переноса в полупроводниках. Москва, "Наука", 1985, § 26, с.294.
4. Б.И.Куллиев, В.М.Гаджисв. - "Физика" АН Азерб. Республики, 1996, № 2, с.22.

V.İ.QULİYEV, V.M.HACIYEV

**ÖLÇÜYƏ GÖRƏ KVANTLANMIŞ n-Ge və n-Si NAZİK  
TƏBƏQƏLƏRİNDE ELEKTRON HALLARIN ANİZOTROPİYASI**

İşdə ölçüyə görə kvantlaşmış n-Ge və n-Si nazik təbəqələrində hal sıxlığı və qadağan zonasının eninin ləvha səthinin yönəlməsindən asılılıq anizotropiyası araşdırılmışdır. Onlar üçün analitik ifadeler alınmış və təhlil edilmişdir. Eyni zamanda güclü cırlaşmış hal üçün istilik tutumunun elektron hissəsi üçün ifadeler alınmışdır.

B.I.KULIEV, V.M.GADJIEV

**THE SIZE-QUANTIZED ANISOTROPIA OF ELECTRONS'  
STATES IN n-Ge AND n-Si FILMS**

The anisotropia of the density of electrons states and the width of energy gap in n-Ge and n-Si films are investigated in dependence on the film's surface orientation with respect to the crystallographic axes. The analytical expressions of these values as an angle functions between the normal to the film's surface and a crystal axis are obtained. Also the expressions for the electronic part of heat capacity at the strongly degenerated electron gas approximation are obtained.

Поступило 10.09.96

## ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ TlSe

**Ф.М.СЕИДОВ, Э.М.КЕРИМОВА, А.К.ЗАМАНОВА, А.Б.МАГЕРРАМОВ**

**Институт Физики АН Азербайджана  
Баку-143, пр. Г.Джавида, 33.**

*Изучено влияние изовалентных замещений на электрические свойства кристаллов TlSe. Установлено, что при растворении InSe в TlSe с ростом содержания индия значение ширины запрещенной зоны увеличивается, видимо это обусловлено тем фактом, что трехвалентные ионы таллия частично замещаются трехвалентными ионами индия в тетраэдрической катионной подрешетке. А при растворении GaSe в TlSe значение энергии активации не изменяется; это связано с тем обстоятельством, что атомы галлия, проявляя одновалентность, частично замещают одновалентные ионы таллия в восьмивершинной катионной подрешетке. В TlSe существенное изменение ширины запрещенной зоны наблюдается именно при соответствующих замещениях трехвалентных ионов в тетраэдрах.*

В работах [1-3] указано, что в TlSe ограниченно растворяются GaS, GaSe и InSe. Следует подчеркнуть, что в отличие от растворения GaS и GaSe в TlSe при растворении InSe температура плавления его изменяется в обратном направлении, т.е. занижается.

Следовательно, при замещении с InSe получаются твердые растворы не с эвтектикой (типа V), как в случае замещения с GaS (Se), а растворы с перитектикой (типа IV).

По всей вероятности, этот интереснейший факт обусловлен тем обстоятельством, что в указанных случаях замещение происходит в разных катионных подрешетках TlSe. Как известно, полупроводниковое соединение TlSe обладает смешанной координацией металлических атомов. Из сопоставления размеров ионов двух характерных катионных подрешеток  $TlSe \rightarrow Tl^{+} [Tl^{3+}Se_2]^{1-}$  с соответствующими ионными радиусами галлия и индия, приходим к заключению - наиболее близкое сходство имеется между одновалентными таллием и галлием, а трехвалентные ионы таллия оказываются более близкими к соответствующим ионам индия. Вероятно, в случае с галлием замещение происходит в восьмивершиннике, а в случае с индием - в тетраэдрах.

Учитывая особенности валентного состояния составляющих элементов решетки TlSe, интересно было проследить за изменением электрических параметров указанных двух типов растворов замещения на его основе.

В результате рентгенографических анализов найдены параметры тетрагональной ячейки для  $Tl_{0.95}Ga_{0.05}Se$ :  $a=8.02 \text{ \AA}$ ;  $c=6.952 \text{ \AA}$ ;  $z=8$ ;  $Tl_{0.90}Ga_{0.10}Se$ :  $a=7.98 \text{ \AA}$ ;  $c=6.908 \text{ \AA}$ ;  $z=8$  и установлено, что данные составы изоструктурны с TlSe (для TlSe  $a=8.024 \text{ \AA}$ ;  $c=7.018 \text{ \AA}$ ;  $z=8$ ).

Электропроводность и коэффициент Холла твердых растворов  $Tl_xGa_{1-x}Se$  ( $0.9 \leq x \leq 1$ )

при направлении тока параллельно  $/001/$  в сравнении с TlSe представлены на рис.1. Измерение проводилось в интервале температур 290-540 K.

Если рассмотреть указанные смешанные кристаллы в единой системе относительно к исходному (рис.1) стехиометрическому соединению TlSe, то легко заметить, что собственная электропроводность их убывает закономерно с ростом содержания галлия. В том же направлении значение энергии активации в собственной области не изменилось. В данном случае почти

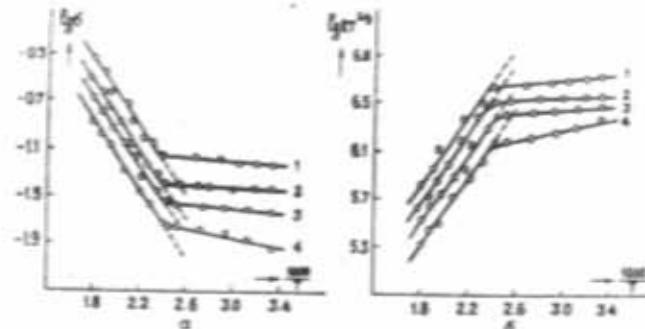


Рис.1. Температурная зависимость электропроводности (а) и коэффициента Холла (б) твердых растворов  $Tl_xGa_{1-x}Se$  ( $x=0.90; 0.95; 0.98$ ) и TlSe.

неизменение значение энергии активации в собственной области, по всей вероятности, обусловлено тем обстоятельством, что атомы галлия, проявляя одновалентность, частично замещают одновалентные ионы таллия в восьми-

вершинной катионной подрешетке, размер одновалентных ионов галлия /1,48 Å/ почти совпадает с размером  $Tl^{1+}$ /1,49 Å/. Если атомы галлия, проявляя трехвалентность, частично замещали бы трехвалентные ионы таллия в тетраэдре, тогда значение ширины запрещенной зоны изменилось бы. Потому что в решетке TlSe существенное изменение ширины запрещенной зоны наблюдается именно при соответствующих замещениях трехвалентных ионов в тетраэдрах. Последний указанный факт наблюдается при растворении JnSe и TlSe.

С целью сравнения, значения ширины запрещенной зоны твердых растворов на основе полученного TlSe представлены в виде отдельной таблицы.

Как видно из таблицы 1, с ростом содержания индия значение ширины запрещенной зоны увеличивается, видимо это обусловлено тем фактом, что трехвалентные ионы галлия частично замещаются трехвалентными ионами индия в тетраэдрической катионной подрешетке.

Таблица 1.

№ пп	Составы	E (эВ)
1	TlSe	0,56
2	Tl <sub>0,94</sub> Ga <sub>0,02</sub> Se	"
3	Tl <sub>0,95</sub> Ga <sub>0,05</sub> Se	"
4	Tl <sub>0,96</sub> Ga <sub>0,10</sub> Se	"
5	Tl <sub>0,95</sub> Jn <sub>0,05</sub> Se	0,61
6	Tl <sub>0,96</sub> Jn <sub>0,10</sub> Se	0,68
7	(TlSe) <sub>0,94</sub> (GaS) <sub>0,02</sub>	0,58
8	(TlSe) <sub>0,95</sub> (GaS) <sub>0,05</sub>	0,65
9	(TlSe) <sub>0,96</sub> (GaS) <sub>0,10</sub>	0,74

Результаты измерения электропроводности и коэффициента Холла для твердых растворов  $(TlSe)_x(GaS)_{1-x}$  ( $0,9 < x < 1$ ) представлены на рис.2. Как видно из рис.2 собственная элек-

тропроводность их убывает закономерно с ростом GaS. В том же направлении значение энергии активации (табл.1) увеличивается, предположительно в этом случае одновременно происходит частичное замещение ионами галлия ( $Ga^{1+}$ ) и серы, соответственно в катионной восьмивершинной и анионной тетраэдрической подрешетках.

Из результатов совместных измерений электропроводности и эффекта Холла для твердых растворов  $Tl_xGa_{1-x}Se$ ;  $(TlSe)_x(GaS)_{1-x}$  ( $0,9 \leq x \leq 1$ ) вычислена температурная зависимость холловской подвижности (рис.3 а, б) в интервале температур 290–540 К. Интересно отметить, что кристаллы растворов замещения на основе TlSe, т.е. составы  $Tl_{0,94}Ga_{0,02}Se$ ,  $Tl_{0,95}Ga_{0,05}Se$ ,  $Tl_{0,96}Ga_{0,10}Se$  от исходного TlSe отличались значительным повышением холловской подвижности носителей тока. Изменение подвижности с температурой в твердых растворах  $Tl_xGa_{1-x}Se$ ,  $(TlSe)_x(GaS)_{1-x}$  ( $0,9 \leq x \leq 1$ ) следует закону  $\mu \sim T^{-3/2}$  (рис.3 а, б), соответствующему рассеянию носителей тока от акустической фононов решетки.

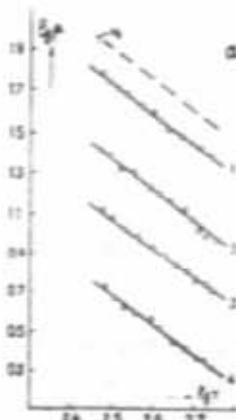


Рис.3 а. Температурная зависимость холловской подвижности носителей в твердых растворах  $Tl_xGa_{1-x}Se$  ( $x=0,90; 0,95; 0,98$ ) и TlSe.

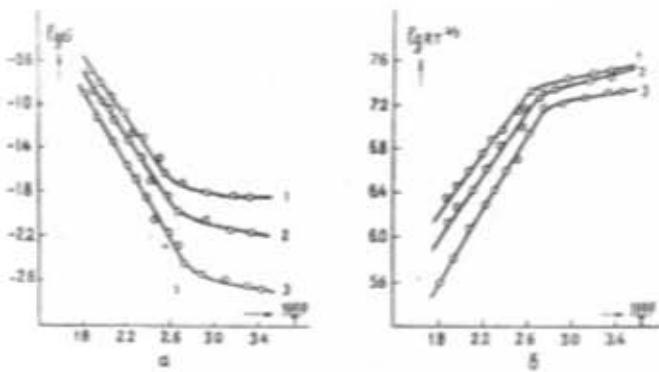


Рис.2. Температурная зависимость электропроводности (а) и коэффициента Холла (б) твердых растворов  $(TlSe)_x(GaS)_{1-x}$  ( $x=0,90 \div 0,98$ ).

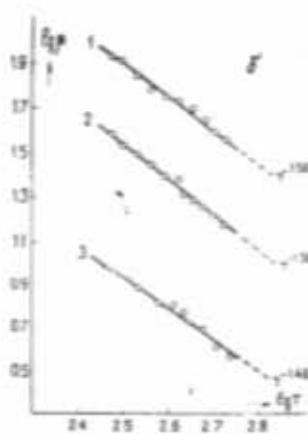


Рис.3 б. Температурная зависимость холловской подвижности твердых растворов  $(TlSe)_x(GaS)_{1-x}$  ( $x=0,90 \div 0,98$ ).

- Г.Д.Гусейнов, Ф.М.Сейдов, Х.Я.Халилов, М.З.Исмайлов. Жур. физ. химии, 1972, т.41, № 3, с.803.
- Г.Д.Гусейнов, Ф.М.Сейдов, Э.М.Керимова. Извест. АН Азерб.ССР, 1981, № 2, с.62-65.
- E.M.Kerimova, G.D.Guseinov. Physical properties of composite low-dimensional  $A^{III}B^{III}C_2VI$  semiconductors. - Physics of multicomponent semiconductors. Satellite conference of the XXX annual meeting of the European high pressure research group. Baku, Azerb. Rep. october 12-14, 1992, p.11.

F.M.SEYİDOV, E.M.KƏRİMOVA, A.K.ZAMANOVA, Ə.B.MƏHƏRRƏMOV

**TlSe KRİSTALLARINDA İZOVALENT ƏVƏZETMƏLƏRİN ELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ TƏ'SİRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ**

İzovalent əvəz etmesinin TlSe kristallarının elektrik xassələrinə tə'siri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, InSe elementi TlSe -də həll olarken indium atomlarının sayının artırması ilə qadağan olunmuş zolağın eni artır. Bu onunla izah oluna biler ki, üç valentli tallium ionları qismən üç valentli indium atomları ilə tetraedrik kationlu qəfəsde əvəz olunur. GaSe-nin TlSe-də həll olunması nəticəsində isə aktivlaşmə enerjisi dəyişmir. Bu onunla əlaqədardır ki, bir valentli qallium atomları qismən bir valentli tallium ionlarını əvəz edir. TlSe-də nəzərə çarpacaq dərəcədə qadağan olunmuş zolağın eninin dəyişməsi məhz tetraedrik qəfaslarında belə əvəzolunmalar nəticəsində müşahidə olunur.

F.M.SEIDOV, E.M.KERIMOVA, A.K.ZAMANOVA, A.B.MAGERRAMOV

**THE INFLUENCE OF ISOVALENT SUBSTITUTIONS ON ELECTRIC PROPERTIES OF TlSe CRYSTALS**

The influence of isovalent substitutions on electric properties of TlSe crystals was studied. It is established that in solution of InSe in TlSe with the growth of In content the value of band gap is increased, it seems to be due to the fact that trivalent ions of Tl are partially substituted by trivalent ions of In in tetrahedral cation sublattice. In solution of GaSe in TlSe the value of activation energy doesn't change: it is connected with the Ga atoms being monovalent are partially substituted for monovalent Tl ions in octahedral cation sublattice. In TlSe the substantial change of band gap is only observed at corresponding substitutions of trivalent ions in tetrahedron.

## ГАЛЬВАНОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

МУСТАФАЕВ Ф.М.

Мингечаурский Политехнический Институт  
г. Мингечаур, ул. Д. Алиевой, 21.

*Гальваноэлектрические свойства (количество перенесенного вещества и отклонение от стехиометрии) халькогенидов серебра изучены методом кулонометрического титрования. Кулонометрическое титрование было проведено при температурах 423 и 463 К ( $Ag_2S$ ) ; 373 и 423 К ( $Ag_2Se$ ) ; 373 и 433 К ( $Ag_2Te$ ) .*

*Электронные и ионные тт халькогенидов серебра в зависимости от нестехиометрии при постоянной температуре изучены методом электрохимической ячейки.*

*Определены отображение подвижности дефектов ионов низкотемпературных фаз халькогенидов серебра.*

Халькогениды серебра ( $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$  и  $Ag_2Te$ ) являются перспективными полупроводниковыми материалами в электронной технике и характеризуются полиморфизмом, дефектной структурой, высокой концентрацией носителей заряда и обладают смешанной (электронной и ионной) проводимостью.  $Ag_2Se$  и  $Ag_2Te$  относятся к узкоизонным полупроводникам, а  $Ag_2Te$  характерен еще и высокой подвижностью носителей тока. В связи с этим многие их физические и физико-химические свойства изучались довольно широко.

Однако гальваноэлектрические, электронные и ионные свойства халькогенидов серебра изучены недостаточно. Имеющиеся же в литературе данные крайне ограничены [1-3]. Настоящая работа посвящена изучению гальваноэлектрических, электронных и ионных свойств халькогенидов серебра методами кулонометрического титрования и электрохимической ячейки [4,5].

Кулонометрическое титрование было проведено при постоянной температуре в электрохимическом элементе типа:



где  $Ag^{+}$  - ион металла Ag ; B-S, Se и Te;

В качестве твердого электролита был использован  $KAg_4J_5$ , технология получения которого описана в [6].  $KAg_4J_5$  является суперионным электролитом.

Кулонометрическое титрование было проведено при температурах 423 и 463 К ( $Ag_2S$ ) ; 373 и 423 К ( $Ag_2Se$ ) ; 373 и 433 К ( $Ag_2Te$ ) .

Используя формулы метода кулонометрического титрования [4], нами определены количество перенесенного вещества ( $m_Ag$ ) и отклонение от стехиометрии ( $x$ ) в обеих фазах халькогенидов серебра. Согласно [1] нестехиометрия ( $x$ ) определяется для п-типа полупроводниковых кристаллов (халькогениды серебра) по следующему уравнению:

$$X = 2X^0 sh[-(e - e^0)] \quad (1)$$

где  $X^0$  - мольная доля электронов стехиометрического состава;

$$e = \frac{z \cdot F}{RT} E ; e^0 = \frac{z \cdot F}{RT} E^0 ; E^0 - \text{э.д.с. элемента для}$$

случая, когда образец характеризуется стехиометрическим составом ( $E = E^0$  при  $x=0$ ) ; где  $sh$  - гиперболический синус.  $X^0$  определяется экспериментально, а  $e^0$  - графически.

Автор [7] предполагает в халькогенидах серебра следующее соотношение между концентрацией электронов ( $n$ ) и отклонением от стехиометрии:

$$n = \frac{2N_A}{V_n} - \frac{2 + X}{V_n} \cdot N_A \quad (2)$$

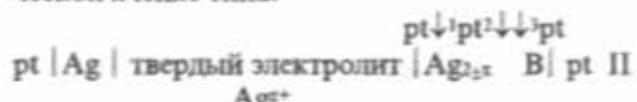
Методом кулонометрического титрования, используя уравнения (1) и (2) нами определены концентрации электронов стехиометрических составов ( $n^0$ ), вычислены концентрации собственных дефектов ( $n_{sd}$ ) и нестехиометрических составов ( $n$ ), а также отношение эффективной

массы электронов  $\left(\frac{m_n}{m_e}\right)^{**}$   $\alpha$  - фаз халькогени-

дов серебра.

Основные результаты приведены в таблицах 1 и 2 сопоставлены с имеющимися в литературе данными.

Измерение электронной и ионной проводимости халькогенидов серебра было проведено при постоянной температуре в электрохимической ячейке типа:



При измерении электронной проводимости постоянный ток пропускался между зондами I и правым платиновым электродом, а

разность потенциалов измерялась между 2 и 3 зондами.

Для измерения общей проводимости ячейки П как и в случае халькогенидов меди нами был использован низкочастотный переменный ток (20-400 Гц).

На основе определения термодинамического фактора взаимной диффузии ионов металла  $Ag(F_A)$  и измерений ионной проводимости ( $\sigma_i$ ) нами рассчитаны коэффициенты самодиффузии ( $D$ ) и взаимной диффузии ( $\tilde{D}$ ) ионов серебра и халькогенидах серебра.

Согласно теории Телтова [12], зависимость относительной ионной проводимости  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  для n - типа полупроводниковых кристаллов (халькогениды серебра) выражается по следующему уравнению:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0} = \sqrt{\left(\frac{X \cdot N_A}{2n_i^0 V_\mu}\right)^2 + 1 + \frac{X \cdot N_A}{2n_i^0 V_\mu} \cdot \frac{b-1}{b+1}} \quad (3)$$

где  $b = \frac{\mu_1}{\mu_v}$ ;  $n_i^0$  - концентрация дефектов межзельных ионов стехиометрического состава.

$$По этой теории, \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)_{max} = \frac{2\sqrt{b}}{b+1} \quad (4)$$

На рис.1-3 представлены относительная ионная  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  проводимость нестехиометрических составов халькогенидов серебра от нестехиометрии ( $x$  (кривые изотермы).

Экспериментальные значения  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  в

зависимости  $x$  согласуются с теоретическими [12]. Из рис.1-3 видно, что с увеличением  $x$  ионная проводимость, которая обусловлена образованием дефектов межзельных ионов серебра для  $Ag_{2-x}B$  возрастает и связана с возникновением дополнительных носителей заряда.

Из экспериментальных кривых, используя уравнение (4), определены отношение подвижности ионов ( $b$ ) халькогенидов серебра.

Подставляя значения  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$ ,  $x$  и  $b$  в уравнение

(3) нами также вычислены концентрации дефектов по Френкелю межзельных ионов стехиометрического состава ( $n_i^0$ ) халькогенидов серебра.

Экспериментально полученные результаты для  $\alpha$ -фаз халькогенидов серебра приведены в таблице 3 и сопоставлены с имеющимися в литературе данными.

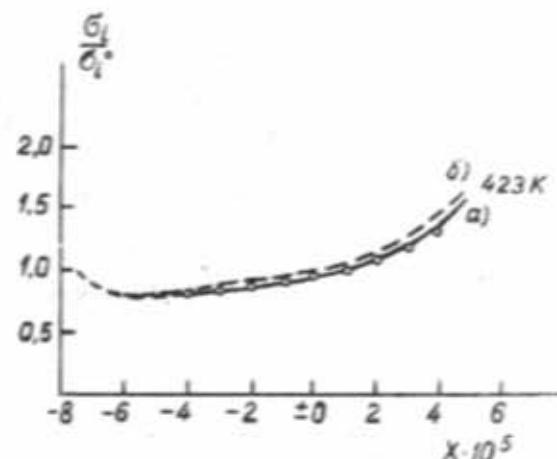


Рис. 1. Зависимость относительной ионной проводимости  $Ag_{2-x}S$  от нестехиометрии. а) экспериментальное б) теоретическое

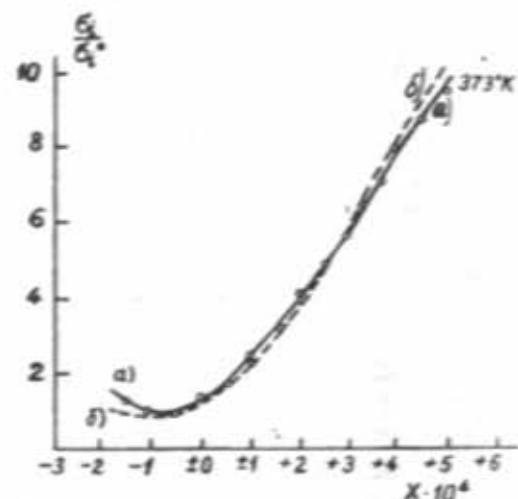


Рис. 2. Зависимость относительной ионной проводимости  $Ag_{2-x}Se$  от нестехиометрии. а) экспериментальное б) теоретическое

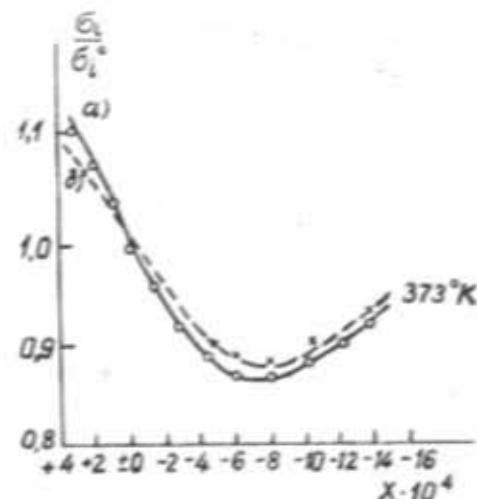


Рис. 3. Зависимость относительной ионной проводимости  $Ag_{2-x}Te$  от нестехиометрии. а) экспериментальное б) теоретическое

Таблица 2  
Электронные свойства халькогенидов серебра

Вещество	T, K	$n^0, \text{м}^{-3}$	$\Pi_{\text{ел}}, \text{м}^{-3}$	$n, \text{м}^{-3}$	$m_e^*/m_0$
$\text{Ag}_{2+x}\text{S}$	423	$8,7 \cdot 10^{22}$	$3,3 \cdot 10^{23}$	$4,0 \cdot 10^{23}$	0,21
$x=4,0 \cdot 10^{-5}$		$6,0 \cdot 10^{22}$ [8]			0,24 [9]
$\text{Ag}_{2+x}\text{Se}$	373	$4,7 \cdot 10^{23}$	$3,2 \cdot 10^{23}$	$1,3 \cdot 10^{23}$	0,05
$x=4,0 \cdot 10^{-4}$		$5,6 \cdot 10^{24}$ [10]			0,067 [8]
$\text{Ag}_{2+x}\text{Te}$	373	$1,26 \cdot 10^{24}$	$2,9 \cdot 10^{24}$	$4,4 \cdot 10^{23}$	0,03
$x=2,0 \cdot 10^{-4}$		$1,0 \cdot 10^{24}$ [8]			0,07 [11]

Таблица 1.  
Гальваноэлектрические свойства  
халькогенидов серебра.

Вещество	T, K	$m_{\text{Ag}}/\text{kg}$	$x$
$\alpha\text{-Ag}_{2+x}\text{S}$	423	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$ $3,5 \cdot 10^{-5}$ [1]
$\beta\text{-Ag}_{2+x}\text{S}$	463	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$ $5,3 \cdot 10^{-5}$ [1]
$\alpha\text{-Ag}_{2+x}\text{Se}$	373	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$ $5,1 \cdot 10^{-4}$ [2]
$\beta\text{-Ag}_{2+x}\text{Se}$	423	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$ $7,0 \cdot 10^{-4}$ [1]
$\alpha\text{-Ag}_{2+x}\text{Te}$	373	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-4}$ [2]
$\beta\text{-Ag}_{2+x}\text{Te}$	433	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3.  
Ионные свойства халькогенидов серебра.

Вещество	T, K	$F_{\text{Ag}}$	$\sigma_i, \text{см}/\text{м}$	$D, \text{м}^2/\text{сек}$	$\tilde{D}, \text{м}^2/\text{сек}$	$b$	$n_i^0, \text{м}^{-3}$
$\text{Ag}_{2+x}\text{S}$	423	$1,3 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	2,9	$2,1 \cdot 10^{23}$
$x=4,0 \cdot 10^{-5}$				$2,5 \cdot 10^{-3}$ [1]		2,5 [1]	
$\text{Ag}_{2+x}\text{Se}$	373	$1,7 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	4,6	$6,5 \cdot 10^{23}$
$x=4,0 \cdot 10^{-4}$				$3,0 \cdot 10^{-9}$ [1]		4,5 [2]	$3,5 \cdot 10^{23}$ [2]
$\text{Ag}_{2+x}\text{Te}$	373	$6,2 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	3,2	$1,1 \cdot 10^{23}$
$x=2,0 \cdot 10^{-4}$				$4,3 \cdot 10^{-9}$ [1]		3,1 [2]	$9,7 \cdot 10^{22}$ [2]

### ЛИТЕРАТУРА

- N.Valverde. Zeit.Für Physik Chem. Neul Folga, 1970, Bd.10, p.113-127.
- T.Takahashi and O.Yamamoto. Y.Electrochem. Soc. 1971, N 7, p.1051-1057.
- Р.А.Якишибас. Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук, г.Свдловск, Изд-во Уральского гос. Университета, 1973.
- C.Wagner. Y.of chem. Phys. 1952, v.20, N 1, p.185-189.
- K.Kjukkola, J.Wagner. Y.Electrochem. Soc. 1957, v.104, N 6, p.379-387.
- B.B.Owens, G.R.Arque. Sciens, 1967, v.157, p.30.
- T.Takahashi, O.Yamamoto. Y.Electrochem. Soc. 1972, v.119, N 12, p.1735.
- В.В.Горбачев. Полупроводниковые соединения  $\text{Ag}_x\text{BV}_y$  М. Изд. "Металлургия", 1980, ст.53-58.
- О.П.Астахов, В.П.Гольшев, И.В.Сгибнев. Подвижность и эффективная масса электронов в  $\text{Ag}_2\text{S}$  и сплаве  $\text{Ag}_2\text{S}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ .
- G.Bonnecazet, A.Lichanot. Y.Phys. and Chem. Solids, 1981, v.42, N 11, p.967-970.
- S.Miyatani. Y.of Phys. Soc. of Japan, 1958, v.13, p.341-345.
- J.Teltow, O.Stasiv. Ann. Phys. 1947, v.6, N 1, p.201.

GÜMÜŞÜN XALKOQENİDLƏRİNİN QALVANOELEKTRİK,  
ELEKTRON VƏ İON XASSƏLƏRİ

Məqalədə kulanometrik titr metodu ilə gümüşün xalkoqenidlərinin ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  və  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) qalvanoelektrik xassələri öyrənilmişdir.

Elektrokimyəvi özək metodu ilə gümüşün xalkoqenidlərinin elektron və ion xassələrinin sabit temperaturda stexiometriyadan kənara çıxmadan asılılığı öyrənilmişdir.

Gümüşün xalkoqenidlərinin aşağı temperatur fazasında ionların yürüklüyünün nisbeti tə'yin olunmuşdur.

F.M.MUSTAFAYEV

GALVANOELECTRIC, ELECTRONIC AND IONIC  
PROPERTIES OF SILVER HALCOGENYDES

Galvanoelectrical properties (the quantity of transferring bodies and the deviation from the ideal stoichiometric composition) of silver halogenydes were investigated by the culonometric titration method.

Electronic and ionic properties of silver halogenydes depending on the deviation from the ideal stoichiometric composition were investigated by the electrochemical cele method with in the constant temperature.

The mobility ratio of ion defects by Frenkel were determined.

## ГАЛЬВАНОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

МУСТАФАЕВ Ф.М.

Мингечаурский Политехнический Институт  
г. Мингечаур, ул. Д. Алиевой, 21.

*Гальваноэлектрические свойства (количество перенесенного вещества и отклонение от стехиометрии) халькогенидов меди изучены методом кулонометрического титрования. Кулонометрическое титрование было проведено при температурах 363 и 423 K ( $Cu_2S$ ); 373 и 413 K ( $Cu_2Se$ ); 410 и 460 K ( $Cu_2Te$ ).*

*Электронные и ионные свойства халькогенидов меди в зависимости от отклонения от стехиометрии при постоянной температуре изучены методом электрохимической ячейки.*

*Определены соотношение подвижности дефектов ионов низкотемпературных модификаций халькогенидов меди.*

Халькогениды меди ( $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$  и  $Cu_2Te$ ) являются нестехиометрическими полупроводниковыми фазами переменного состава и характеризуются полиморфизмом, высокой концентрацией носителей заряда, большим количеством собственных дефектов и смешанной (электронной и ионной) проводимостью.

Широко изучены электрические свойства халькогенидов меди как перспективных полупроводников.

Однако гальваноэлектрические, электронные и ионные свойства халькогенидов меди изучены крайне недостаточно [1-3].

Эти свойства изучены нами методом кулонометрического титрования и электрохимической ячейки, разработанным Вагнером [4,5].

Кулонометрическое титрование было проведено при постоянной температуре в гальваническом элементе типа:



где  $Cu^{2+}$  - ион металла Cu; B-S, Se и Te; x - отклонение от стехиометрии; pt - платиновый электрод. Знак ± зависит от полярности элемента. В качестве твердого электролита служил  $Cu_4RbCl_3J_2$ , способ получения которого описан в [6].  $Cu_4RbCl_3J_2$  является суперионным.

Кулонометрическое титрование было проведено нами при температурах 363 и 423 K ( $Cu_2S$ ); 373 и 413 K ( $Cu_2Se$ ); 410 и 460 K ( $Cu_2Te$ ). После каждой прокачки тока фиксировали установившееся значение э.д.с. (E) элемента I.

На кривых  $E=f(x)$  точка изгиба появляется при идеальном стехиометрическом составе. По максимальному наклону кривой определяется стехиометрический состав α - (низкотемпературных) и β - (высокотемпературных) фаз халькогенидов меди.

На основе формулы методом кулонометрического титрования [4] нами определены количество перенесенного вещества ( $m_{\text{ex}}$ ), отклонение от стехиометрии (X), концентрации носителей (дырок) стехиометрических составов ( $P^0$ ) и отношение эффективной массы дырок  $\left(\frac{m_p}{m_n}\right)^*$  халькогенидов меди.

Для халькогенидов меди автор [7] предполагает следующее соотношение между концентрацией носителей и отклонением от стехиометрии:

$$p = \frac{2N_A}{V_\mu} - \frac{2-X}{V_\mu} \cdot N_A \quad (1)$$

где  $N_A$  - число Авагадро;  $V_\mu$  - молярный объем образца.

Здесь первый член определяет концентрацию собственных дефектов ( $P_{\text{с.д.}}$ ).

Нами также вычислены концентрации собственных дефектов ( $P_{\text{с.д.}}$ ) и носителей нестехиометрических составов (P) α - фаз халькогенидов меди.

Основные результаты приведены в таблицах I и 2 и сопоставлены с имеющимися в литературе данными.

Измерение электронной и ионной проводимости халькогенидов меди были проведены при постоянной температуре в электрохимической ячейке типа:



где 1,2 и 3 - платиновые электронные зонды, которые при измерении на постоянном токе пропускают лишь электроны.

Методом Вагнера [5] (измерение переменным током) измеряют общую проводимость ( $\sigma_{\text{общ}}$ ) электрохимической ячейки II, используя электронные зонды 1,2 и 3 измеряют электронную проводимость ( $\sigma_e$ ) образца  $Cu_{2-x}B$ . Тогда ионная проводимость ( $\sigma_i$ ) образца равна разности общей и электронной проводимости, а со-

став изменяется кулонометрическим титрованием.

Термодинамический фактор взаимной (химической) диффузии меди ( $F_{\text{Cu}}$ ), определенный кулонометрическим титрованием, используется при вычислении коэффициента взаимной диффузии ( $\tilde{D}$ ) из данных самодиффузии ( $D$ ) согласно уравнению:

$$\tilde{D} = F_{\text{Cu}} \cdot D = \frac{zF}{RT} \cdot \frac{dE}{dx} \cdot D \quad (2)$$

где  $F$  - число Фарда;  $R$  - универсальная газовая постоянная.

На основе измерений ионной проводимости ( $\sigma_i$ ) коэффициенты самодиффузии ( $D$ ) меди в халькогенидах меди вычислены по соотношению Нернста-Эйнштейна.

Нами вычислены  $F_{\text{Cu}}$ ,  $D$  и  $\tilde{D}$  низкотемпературных модификаций (а) нестехиометрических кристаллов халькогенидов меди.

Зависимость относительной ионной проводимости  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  кристаллов от нестехиометрии ( $X$ ) изучается с помощью теории Телтова [9]. Согласно этой теории, зависимость для р-типа полупроводниковых кристаллов (халькогениды меди) выражается по следующему уравнению:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0} = \sqrt{\left( \frac{X N_A}{2 n_v^0 \cdot V_\mu} \right)^2 + 1} + \frac{X N_A}{2 n_v^0 \cdot V_\mu} \cdot \frac{b-1}{b+1} \quad (3)$$

где  $b = \frac{\mu_v}{\mu_i}$ ;  $\mu_v$  и  $\mu_i$  подвижность дефектов ионов по вакансиям и межузельным;  $\sigma_i^0$  и  $n_v^0$  ионная проводимость и концентрация дефектов ионов по вакансиям стехиометрического состава соответственно. По этой теории для зависимости  $\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0} = f(b)$  справедливо следующее уравнение:

$$\left( \frac{\sigma_i}{\sigma_i^0} \right)_{\text{max}} = \frac{2\sqrt{b}}{b+1} \quad (4)$$

На рис. 1-3 представлены относительная ионная проводимость  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  нестехиометрических составов халькогенидов меди от нестехиометрии ( $X$ ) (кривые изотермы). Для халькогенидов меди экспериментальные значения  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  в зависимости от нестехиометрии ( $X$ ) согласуются с теоретическими [9]. В случае  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  уменьшения  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$  с ростом  $X$  в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  возможно связано с образованием комп-

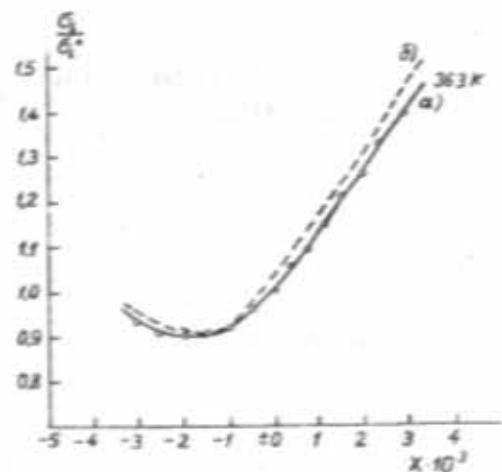


Рис. 1. Зависимость относительной ионной проводимости  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  от нестехиометрии.  
а) экспериментальное б) теоретическое

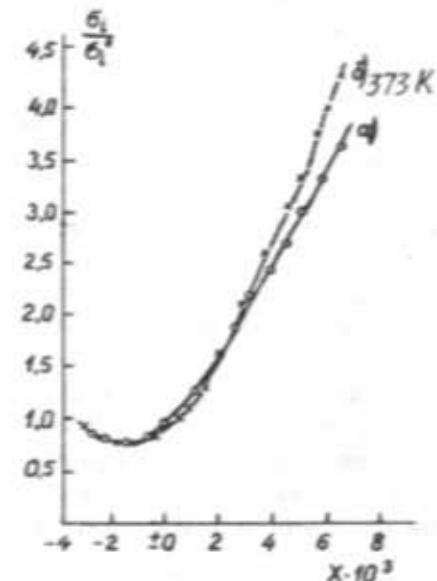


Рис. 2. Зависимость относительной ионной проводимости  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  от нестехиометрии.  
а) экспериментальное б) теоретическое

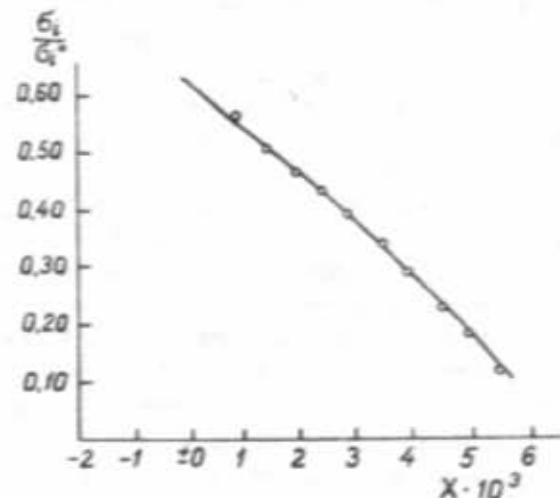


Рис. 3. Зависимость относительной ионной проводимости  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  от нестехиометрии.  
а) экспериментальное б) теоретическое

лекса дефектов, соответствующего ненонизированым вакансиям в отличие от  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  и  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , где все ваканции ионизированы.

Экспериментально из зависимостей  $\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0} = f(x)$ , используя уравнение (4), определили  $b$ .

Подставляя значения  $\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^0}\right)$ ,  $X$  и  $b$  в

уравнение (3) вычисляется  $n_v^0$ .

Экспериментально полученные результаты для  $\alpha$ -фаз халькогенидов меди приведены в таблице 3 и сопоставлены с имеющимися в литературе данными.

Таблица 1.

Гальванические свойства халькогенидов меди.

Вещество	T, K	$m_{\text{Cu}}$ , кг	X
$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$	363	$3,67 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
			$4,3 \cdot 10^{-3}$ [8]
$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$	423	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	373	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
			$6,5 \cdot 10^{-3}$ [8]
$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	413	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$
$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$	410	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
			$5,0 \cdot 10^{-3}$ [8]
$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$	460	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2.

Электронные свойства халькогенидов меди.

Вещество	T, K	$P^0, \text{м}^{-3}$	$P_{\text{сд}}, \text{м}^{-3}$	$P, \text{м}^{-3}$	$m_p^*/m_e$
$\text{Cu}_{2-x}\text{S}$	363	$3,1 \cdot 10^{24}$	$4,3 \cdot 10^{24}$	$1,2 \cdot 10^{26}$	1,29
		$3,0 \cdot 10^{24}$			1,28 [8]
$x=6,1 \cdot 10^{-3}$			$4,0 \cdot 10^{24}$		
			При 673 К [4]		
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$	373	$1,2 \cdot 10^{25}$	$4,0 \cdot 10^{24}$	$1,6 \cdot 10^{26}$	0,83
		$8,3 \cdot 10^{24}$			1,18 [8]
$x=8,0 \cdot 10^{-3}$			$4,0 \cdot 10^{24}$		0,07 [11]
			При 673 К [5]		
$\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$	410	$6,7 \cdot 10^{24}$	$3,5 \cdot 10^{24}$	$9,5 \cdot 10^{26}$	1,51
		$5,0 \cdot 10^{25}$			1,29 [5]
$x=5,4 \cdot 10^{-3}$			$4,0 \cdot 10^{24}$		
			При 673 К [3]		

Таблица 3.

Ионные свойства халькогенидов серебра.

Вещество	T, K	$F_{\text{Cu}}$	$\sigma_i, \text{см}/\text{м}$	$D, \text{м}^2/\text{сек}$	$\tilde{D}, \text{м}^2/\text{сек}$	$b$	$n_v^0, \text{м}^{-3}$
$\text{Cu}_{2-x}\text{S}$	363	$4 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	2,4	$3,8 \cdot 10^{25}$
				$6,0 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$		$4,4 \cdot 10^{25}$
				При 673 К [2]	При 673 К [2]		
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$	373	$2,3 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	3,6	$2,2 \cdot 10^{25}$
				$1,0 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-10}$		
				При 673 К [3]	При 673 К [3]		
$\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$	410	$3,1 \cdot 10^2$	$9,3 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	1,1	$4,1 \cdot 10^{25}$

## ЛИТЕРАТУРА

- Р.А.Якибаев. Авторефрат дисс. канд. физ.-мат. наук, г.Свердловск, Изд-во Уральского гос. Университета, 1973.
- М.И.Павлюченко, Я.И.Покровский, А.С.Тихонов. Доклады АН БССР, 1965, том 9, № 4, с.255.
- С.Г.Мамыко, М.И.Павлюченко, Я.И.Покровский. Изв. АН БССР серия хим. наук, 1973, № 3, с.14-15.
- J.Wagner, C.Wagner. Y. Chem. Phys. 1957, v.26, N 6, p.1602-1606.
- J.Loren, C.Wagner. Y. Chem. Phys. 1957, v.26, N 6, p.1607-1608.
- S.Geller, J.Axridge, S.Wilber. Phys. Rev. (B), 1979, v.19, N 10, p.5396-5402.
- B.Mestnik, Z.Ogoreles, Z.Ambrozic. Phys.Stat.Sol.(a), 1972, v.10, N2, p.359-364.
- T.Jchikawa, S.Miyatani. J. of Phys. Soc. of Japan, 1977, v.42, N 1, p.159-167.
- J.Teltow, O.Stasiv. Ann. Phys. 1947, v.6, N 1, p.201.

MİS XALKOQENİDLƏRİNİN QALVANOELEKTRİK,  
ELEKTRON VƏ İON XASSƏLƏRİ

Məqalədə kulanometrik titr metodu ilə mis xalkoqenidlərinin ( $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$  və  $Cu_2Te$ ) qalvanoelektrik xassələri öyrənilmişdir.

Elektrokimyəvi özək metodu ilə sabit temperaturda mis xalkoqenidlərinin elektron və ion xassələrinin stexiometriyadan kənara çıxmadan asılılığı öyrənilmişdir.

Mis xalkoqenidlərinin aşağı temperatur fazasında ionların defekt yürüklüyünün nisbeti tə'yin olunmuşdur.

F.M.MUSTAFAYEV

GALVANOELECTRIC, ELECTRONIC AND IONIC  
PROPERTIES OF COPPER HALCOGENYDES

Galvanoelectrical properties (the quantity of transferring bodies and the deviation from the ideal stoichiometric composition) of copper halogenydes were investigated by the culonometric titration method.

Electronic and ionic properties of copper halogenydes depending on the deviation from the ideal stoichiometric composition were investigated by the electrochemical cell method loy constant temperature.

The mobility ratio for ion defects by Frenkel were determined.

## СПЕКТР ТЕ-ПОЛЯРИТОНОВ В КОНЕЧНОЙ СВЕРХРЕШЕТКЕ

Э.Р.ГУСЕЙНОВ

Институт Физики АН Азербайджана  
370143, Баку, пр. Гусейна Джавида, 33.

*Рассмотрены TE-поляритоны в полупроводниковой сверхрешетке, содержащей конечное число слоев. Найден спектр поляритонов с частотами близкими к экситонной частоте  $\omega_0$ . Показано, что декремент затухания амплитуды электрического поля вне сверхрешетки возрастает при приближении частоты к экситонной, что соответствует локализации поляритонов около сверхрешетки.*

Возможность распространения электромагнитных волн-поляритонов с частотами близкими к экситонной в бесконечной полупроводниковой сверхрешетке, состоящей из чередующихся слоев разной толщины ( $a \gg d$ ) и с сильно отличающимися значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_1 \ll \epsilon$ ) рассмотрена в работе [1]. Было показано, что поляритоны в такой среде имеют вид произвольной линейной комбинации бегущих вдоль слоев волн с двумерным волновым вектором  $k$  и разностью фаз между волнами в соседних ячейках сверхрешетки  $\pm k_z(a+d)$ , где  $k_z$  это третий параметр, который вместе с  $k$  характеризует поляритонное состояние в бесконечной сверхрешетке. При этом, найденный спектр TE и TM-поляритонов зависит от  $k$  и  $k_z$ .

Полученные в работе [1] общие решения уравнений Максвелла в бесконечной сверхрешетке с учетом электромагнитного отклика среды использованы затем в работе [2] для нахождения граничных условий, связывающих значения компонент электромагнитного поля на двух границах сверхрешетки, содержащей конечное число слоев и окруженней в двух сторонах вакуумом.

В данной работе мы, опираясь на результаты [2], найдем спектр TE-поляритонов, локализованных в конечной сверхрешетке.

Следуя [2], будем считать, что ось  $z$  направлена перпендикулярно слоям сверхрешетки, состоящей из  $N$  ячеек (пар слоев) плюс один слой типа  $a$ . Левой границе сверхрешетки соответствует  $z=0$ , правой -  $z=N(a+d)+a$  и, таким образом, с вакуумом слева и справа граничат слои типа  $a$  сверхрешетки.

Границные условия для TE-поляризации имеют следующий вид [2]:

$$E_{2x} - E_{1x} = \frac{i\omega}{c\chi_1} \cdot (H_{1y} + H_{2y}) \cdot (p + q) \quad (1)$$

$$H_{2y} - H_{1y} = \frac{ic\chi_1}{\omega} \cdot (E_{1x} + E_{2x}) \cdot (p - q) \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 нумеруют значения компонент электромагнитного поля на левой и правой гра-

ницах сверхрешетки соответственно, а  $p$  и  $q$  при малых толщинах  $d$ , когда  $\chi d \ll 1$ , можно приближенно записать в виде:

$$p \approx \operatorname{tg} \frac{(N+1)\chi_1 a}{2} - \frac{Na}{2 \cos^2 \frac{(N+1)\chi_1 a}{2}} \quad (3)$$

$$q \approx \frac{\alpha \cdot \sin N\chi_1 a}{2 \cos^2 \frac{(N+1)\chi_1 a}{2} \cdot \sin \chi_1 a} \quad (4)$$

причем обозначения здесь те же, что и в [2]:

$$\alpha = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\chi}{\chi_1} \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_{11}}{\epsilon} \cdot \chi d \quad \chi = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon - k^2}, \quad \chi_1 = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k^2} \quad (5)$$

Величина  $\tilde{\epsilon}_{11}$  определена в [1] и, что существенно, она имеет полюс на экситонной частоте  $\omega_0$ , соответствующей энергии связи экситона в слое типа  $d$ . Таким образом, наличие сверхрешетки учитывается далее только этими граничными условиями.

Мы ищем локализованные в сверхрешетке решения, так как только их спектр определяется самой сверхрешеткой. При этом, поскольку считается, что конечная сверхрешетка окружена слева и справа вакуумом, то решения уравнений Максвелла слева (область I) и справа (область II) для амплитуды электрического поля в TE-поляризации должны иметь вид:

$$E_x^I = A_1 e^{\delta z} \quad z \leq 0 \quad (6)$$

$$E_x^{II} = A_2 e^{-\delta z} \quad z \geq N(a+d)+a \quad (7)$$

Здесь  $\delta$  - декремент затухания  $\delta = \sqrt{k^2 - \omega^2/c^2}$  - действительная положительная величина.

Как следует из уравнений Максвелла в вакууме

$$H_y = \frac{c}{i\omega} \cdot \frac{dE_x}{dz} \quad (8)$$

постому

$$H_y^I = \frac{c\delta}{j\omega} E_x^I, \quad H_y^{II} = -\frac{c\delta}{j\omega} E_x^{II} \quad (9)$$

Условия спиивания соответствующих компонент поля на границах сверхрешетки с вакуумом

$$E_x^I(0) = E_{1x}, \quad H_y^I(0) = H_{1y} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} E_x^{II}(N(a+d)+a) &= E_{2x}, \\ H_y^{II}(N(a+d)+a) &= H_{2y} \end{aligned} \quad (11)$$

автоматически приводят к наличию между  $H_{1,y}$  и  $E_{2,x}$  такой же связи, как между  $H_{2,y}$  и  $E_{1,x}$  соответственно. Воспользовавшись этим, исключим из граничных условий (1)-(2)  $H_{1,y}$  и  $H_{2,y}$ , в результате чего получается линейная однородная система двух уравнений с двумя неизвестными:

$$E_{1x} \cdot \left( -1 - \frac{\delta}{\chi_1} (p+q) \right) + E_{2x} \cdot \left( 1 + \frac{\delta}{\chi_1} (p+q) \right) = 0 \quad (12)$$

$$E_{1x} \cdot \left( 1 - \frac{\chi_1}{\delta} (p-q) \right) + E_{2x} \cdot \left( 1 - \frac{\chi_1}{\delta} (p-q) \right) = 0 \quad (13)$$

Условие разрешимости этой системы

$$\left( 1 + \frac{\delta}{\chi_1} (p+q) \right) \cdot \left( 1 - \frac{\chi_1}{\delta} (p-q) \right) = 0 \quad (14)$$

приводит к двум дисперсионным уравнениям, из которых должен быть найден спектр поляритонов  $\omega(k)$ . Несложно убедиться, однако, учитывая вид  $p$  и  $q$ , что эти два дисперсионных уравнения не могут удовлетворяться одновременно. Поэтому, к уравнению

$$1 + \frac{\delta}{\chi_1} (p+q) = 0 \quad (15)$$

должно быть добавлено условие  $E_{1x} = E_{2x}$ , а к уравнению

$$1 - \frac{\chi_1}{\delta} (p-q) = 0 \quad (16)$$

условие  $E_{1x} = E_{2x}$  для того, чтобы уравнения (12)-(13) удовлетворялись одновременно.

Вблизи экситонной частоты  $\omega \approx \omega_0$  величина  $\tilde{\epsilon}_{11}$ , входящая в  $p$  и  $q$  имеет вид [1]:

$$\tilde{\epsilon}_{11} \approx \frac{4\pi}{\hbar c} \Lambda_{11} \cdot \left( \frac{e^2}{\hbar \omega_0 d} \right)^2 \cdot m \cdot |V_{cv}|^2 \cdot \frac{1}{\omega_0 - \omega} \quad (17)$$

и, следовательно,  $p$  и  $q$  ((3)-(5)) также имеют полюс при  $\omega = \omega_0$ . Это приводит к тому, что локализованные в сверхрешетке решения уравнений Максвелла возможны только в случае, когда удовлетворяется уравнение (16), поскольку уравнение (15) дает нулевой декремент затухания  $\delta$  на частоте  $\omega_0$ . Решение дисперсионного уравнения (16) вблизи экситонной частоты  $\omega_0$  дает спектр ТЕ-поляритонов в конечной сверхрешетке:

$$\omega - \omega_0 \approx \frac{\frac{\Delta_E \Lambda_{11} c}{4\hbar \omega_0 \epsilon} \cdot \frac{\chi}{\chi_1^2} \cdot \left( N + \frac{\sin N \chi_1 a}{\sin \chi_1 a} \right)}{\left( \tan \frac{(N+1)\chi_1 a}{2} - \frac{\delta}{\chi_1} \right) \cdot \cos^2 \frac{(N+1)\chi_1 a}{2}} \quad (18)$$

Здесь  $\Delta_E$  это та же величина, которая входит в спектр ТЕ-поляритонов в бесконечной сверхрешетке [1]:

$$\Delta_E = 4\pi \frac{e^4 m |V_{cv}|^2}{\hbar^2 c \epsilon d \omega_0} \quad (19)$$

и в правой части выражения (18) нужно в  $\chi$ ,  $\chi_1$ , и  $\delta$  вместо  $\omega$  подставить  $\omega_0$ .

Из (18) видно, что для тех волн, дисперсия которых определяется этим законом, декремент затухания  $\delta$  неограниченно возрастает при приближении частоты к экситонной, что свидетельствует о сильной локализации поляритонов с такими частотами вблизи сверхрешетки.

Таким образом, в конечной сверхрешетке ТЕ-поляритоны имеют вид бегущих вдоль слоев волн, амплитуда которых  $E_x$  одинакова на противоположных границах и затухает вне сверхрешетки с декрементом  $\delta \sim (\omega_0 - \omega)^{-1}$ .

Кроме того, в отличие от бесконечной сверхрешетки [1], где параметр  $k_z$ , задающий разность фаз в соседних ячейках сверхрешетки, был произвольным, в конечной сверхрешетке значение  $k_z$  фиксируется законом дисперсии  $\omega(k)$ , а из двух произвольных констант в общем решении уравнений Максвелла внутри конечной сверхрешетки с учетом условия  $E_{1x} = E_{2x}$  остается лишь одна, определяющая амплитуду поля.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Э.Р.Гусейнов, Р.Р.Гусейнов. Fizika, 1996, т.2, № 2, с.57-60.

- [2] Э.Р.Гусейнов, Fizika, 1996, т.2, № 3, с.6-8.

SONLU İFRATQƏFƏSDƏ TE-POLYARİTONLARIN SPEKTRİ

Layların sayı sonlu olan yarımkərinci ifratqəfəsə TE-polyaritonlara baxılmışdır. Tezlikləri eksiton tezliyinə yaxın olan polyaritonların spektri hesablanmışdır.

Göstərilmişdir ki, tezliyi eksiton tezliyinə yaxınlaşanda, ifratqəfəsin xaricində elektrik sahəsinin amplitudunun sönmə dekrementi artır. Bu da polyaritonların ifratqəfəsin yaxınlığında olan lokallaşmasını göstərir.

E.R.GUSEINOV

SPECTRUM OF THE TE-POLARITONS IN A FINITE SUPERLATTICE

The TE-polaritons in a semiconductor superlattice, consisting of the finite number of layers are considered. The spectrum of the polaritons with the frequencies near to the excitonic one is calculated.

It is shown that the damping decrement of the electric field's amplitude outside the superlattice increases, when the frequency of the field approaches the excitonic one. This fact corresponds to the localization of the polaritons near the superlattice.

Редактор: А.М.Пашаев

Поступило 20.12.96

**ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СТРУКТУРАХ СИСТЕМ  
Se-As С ДОБАВКАМИ ГАЛОГЕНОВ**

**А.И.ИСАЕВ, С.И.МЕХТИЕВА, Г.К.АКБЕРОВ, В.З.ЗЕЙНАЛОВ,  
Я.Г.ГАСАНОВ, А.К.РЗАЕВ, Х.Б.ГАНБАРОВА**

**Институт Физики АН Азербайджана  
г.Баку-143, пр. Г.Джавида, 33**

*Приводятся результаты исследования фотозелектрических свойств фотомишеней, полученных на основе системы Se-As с примесью галогенов. Анализ показал, что предложенный материал по основным свойствам превосходит существующие в литературе материалы для мишеней видиконов.*

Для видикона высокой четкости типа "Сатикон" используется многослойная мишень. Основу структуры мишени составляют ХСП (халькогенидные стеклообразные полупроводники) слои  $Se_{10}Te_{20}$  и  $Se_{95}Ass$ . В слое  $Se_{10}Te_{20}$  происходит поглощение света и генерация носителей заряда. Наличие слоя  $Se_{95}Ass$  необходимо для снижения общей емкости структуры.

Недостатком разработанных мишеней видиконов является то, что они требуют приложения высоких рабочих напряжений. Величина рабочих напряжений определяется генерацией носителей заряда и их переносом через структуру.

Для повышения качества мишени возникла необходимость получения материалов системы Se-As, обладающих улучшенными характеристиками и исследования процессов переноса носителей заряда в них. Методами, описанными в [1-2], получены вещества на основе ХСП системы Se-As с добавками галогенов. Изучением процессов, контролирующих перенос носителей заряда [3-5] в указанных материалах показано, что транспортные характеристики этих веществ улучшаются.

Качество фотомишеней, в основном, проверялось исследованием прохождения положительного заряда в многослойных структурах (при положительной полярности напряжений на сигнальной пластинке) в зависимости от напряженности приложенного электрического поля. Общий вид такой зависимости  $Q$  ( $E$ ) приведен на рис.1. На нем выделяется два участка. На первом участке до некоторого порогового поля ( $E_p$ ) величина перенесенного заряда мала и наблюдается его относительно слабая зависимость от поля. При полях выше  $E_p$  имеет место второй участок - быстрого роста величины перенесенного заряда, за которым при повышении напряженности поля происходит переход к насыщению.

Наличие участка перехода от относительно слабой к сильной зависимости  $Q(E)$  может свидетельствовать о существовании барьера

для дырок на границе слоев  $Se_{10}Te_{20}$  и  $Se_{95}Ass$ , происходящее которого обусловлено разницей в величинах ширины запрещенной зоны материалов  $Se_{10}Te_{20}$  и  $Se_{95}Ass$ .

Измерения, выполненные при разных температурах, показали, что величина порогового поля  $E_p$  уменьшается с ростом температуры. Установлено, что зависимость  $E_p(I/G)$  может быть описана экспонентой с энергией активации около 0,2 эВ.

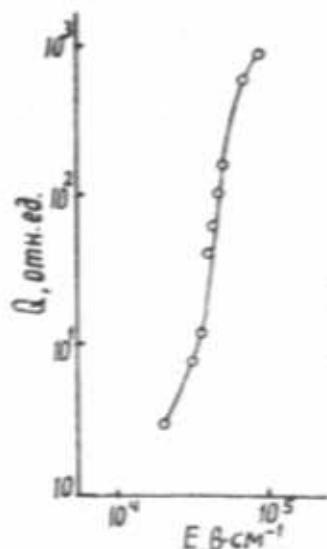


Рис.1. Зависимость величины положительного заряда, переносимого в многослойной структуре фотомишни, от напряженности электрического поля.

При сравнении фотомишеней различного качества было установлено, что для качественных фотомишеней величины наведенного положительного ( $Q_+$ ) и отрицательного ( $Q_-$ ) зарядов, были близки, т.е. отношение  $Q_+/Q_- \approx 1$ . В мишенях низкого качества  $Q_+/Q_- < 1$ . Исследования показали, что качество фотомишеней зависит от условий переноса носителей заряда в транспортных слоях  $Se_{95}Ass$ , для которых выполнялись аналогичные соотношения между  $Q_-$  и  $Q_+$  в зависимости от качества слоев.

На рис.2 представлены зависимости величины наведенного заряда от напряженности электрического поля при дрейфе носителей заряда. В транспортных слоях фотомишней высокого качества наблюдался переход зависимости  $Q(E)$  к насыщению при  $E > 1 \cdot 10^5$  В/см, в то время как в транспортных слоях фотомишней низкого качества такого перехода к насыщению не наблюдалось в области исследованных полей. Этот факт связывается с наличием захвата носителей заряда в транспортном слое  $Se_{95}As_5$  фотомишней низкого качества.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что качества фотомишней определяются условиями переноса носителей заряда в транспортных слоях и понижаются при наличии захвата носителей.

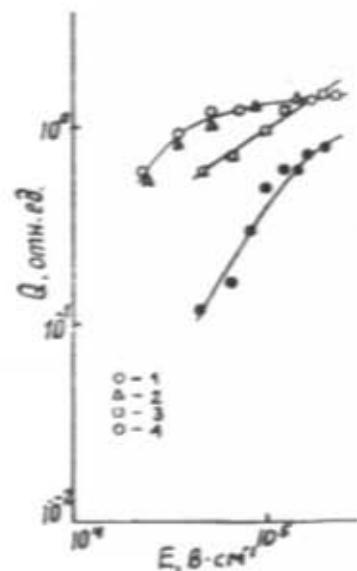


Рис.2. Зависимость величины наведенного заряда от напряженности электрического поля при дрейфе электронов (1,3) и дырок (2,4) в транспортных слоях Se-As фотомишней высокого (1,2) и низких (3,4) качества.

При исследовании переноса носителей заряда в структурах, в качестве транспортных слоев использовались разработанные материалы системы Se-As с добавками галогенов. На рис.3 представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) фототока через указанные фотомишины.

Как видно из рис.3 для структур с транспортными слоями  $Sc_{95}As_5$ , содержащими примеси галогенов, общий вид зависимости ВАХ сохраняется таким же, как и для  $Se_{95}As_5$ . Однако, наблюдалось смешение участков ВАХ, соответствующих быстрому росту и насыщению фототока в области меньших полей, которое свидетельствует о том, что барьер становится прозрачным в более слабых полях ( $E \approx 1-5 \cdot 10^4$  В/см при  $T = 20^\circ C$ ) и ликвидируется процессом захвата носителей при переносе через слой  $Sc_{95}As_5$ .

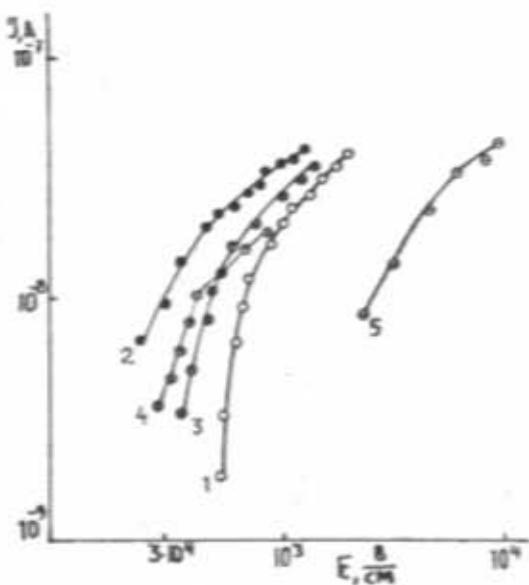


Рис.3. ВАХ фототока через фотомишины с транспортными слоями Se-As содержащими примеси брома кривые 1-5 соответствуют 0; 0,001; 0,01; 0,03 и 0,1 ат. % содержанию брома.

Преимущество данного состава по сравнению с  $Se_{95}As_5$  можно объяснить тем, что он имеет более высокие значения подвижности носителей заряда /3,5/ и уровень Ферми его сдвигнут по направлению к валентной зоне /6/, что приводит как к улучшению переноса носителей заряда в транспортном слое, так и к уменьшению величины барьера между генерационным и транспортным слоями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.И.Исаев, Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, С.И.Мехтиева, И.И.Ятлинко. Способ получения халькогенидных стеклообразных полупроводников на основе Se-As. А.с.№ 1512015.
2. Н.Б.Захарова, А.И.Исаев, Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, С.И.Мехтиева, И.И.Ятлинко. Стеклообразный материал для фоточувствительных слоев и способ его получения. А.с.№ 1780737.
3. А.И.Исаев, Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, И.И.Ятлинко. ФТП, 1989, т.23, № 1, с.181-183.
4. А.И.Исаев, Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, С.И.Мехтиева, Н.Б.Захарова, И.И.Ятлинко. ФТП, 1993, т.27, № 8, с.959-965.

5. L.P.Kazakova, E.A.Lebedev, N.B.Zakarova, I.I.Yatlinko, A.I.Isaev. Improvement of charge transport in Se-As glasses by doping with halogens. T.Tust - , 1994, tv 167, p.65-69.
6. А.И.Исаев, С.И.Мехтиева, Р.Б.Султанов. Некоторые электронные процессы в аморфной системе преп. Институт Физики АН Азербайджана. Баку, 1991, с.22.

A.I.ISAYEV, S.I.MEHDİYEVA, H.K.ƏKBƏROV, V.Z.ZEYNALOV,  
Y.H.HƏSƏNOV, A.K.RZAYEV, H.B.QƏNBƏROVA

HALOGEN AŞQARLARI ƏLAVƏ EDİLMİŞ  
Se-As SİSTEMİNDƏ YÜKDAŞIYICILARIN KÖCÜRÜLMÜSİ

Halogen aşqarları əlavə edilmiş Se-As sistemi əsasında hazırlanmış fotohədəflərin fotoelektrik xassaları tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, təklif olunan materialın parametrləri vidikon hədəfləri üçün hazırda istifadə olunan materiallardan üstündür.

A.I.ISAEV, S.I.MECHTIEVA, G.K.AKBEROV, V.Z.ZEYNALOV,  
Ya.I.GASANOV, A.K.RZAYEV, Kh.B.GANBAROVA

CARRIER TRANSFER IN Se-As SISTEM STRUCTURES  
WITH HALOGEN ADDITIONS

Photoelectric properties of phototargets, obtained on the base of Se-As system with halogen impurities were studied. Analysis show that suggested material by main properties outperforms materials for vidicon targets covered in literature.