

*На правах рукописи*

**НАДИР МАМЕД ОГЛУ АБДУЛЛАЕВ**

**СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

*$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$*

22 20.01 – физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
доктора наук по физике

**БАКУ – 2014**

**Официальные оппоненты:**

Академик, д.ф.-м. н., проф. **Д.Ш. Абдинов**

Д.ф.-м. н., проф. **Э.А. Ейвазов**

Д.ф.-м. н., проф. **Э.М. Годжаев**

**Ведущая организация:** Национальная Академия Наук  
Азербайджана Институт Радиационных  
Проблем НАНА ("Радиационная физика  
сегнетоэлектриков")

Защита состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г. в « \_\_ » часов на  
заседании Диссертационного Совета Д 01.011 при Институте  
Физики Национальной Академии Наук Азербайджана по адресу:

Az-1143, г. Баку, просп. Г. Джавида, 131; Факс: (+99412) 4 47 04  
56; e-mail: [director@physics.ab.az](mailto:director@physics.ab.az)

С диссертацией можно познакомиться в библиотеке Института  
физики Национальной Академии Наук Азербайджана.

Автореферат разослан « \_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г.

Учёный секретарь Диссертационного  
Совета: д.ф.-м. н., проф.

**І.Г. Араслы**



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние годы в связи с необходимостью развития альтернативной энергетики наблюдается большой интерес как к плёночным термоэлектрическим генераторам, так и к детекторам инфракрасного излучения. В подобных устройствах в основном используются термоэлементы или термобатареи, которые можно получить на подложках вакуумным напылением соответствующих материалов.

Соединения группы  $A_2^V B_3^{VI}$  - узкозонные полупроводники, в качестве одного из высокоэффективных термоэлектрических материалов широко используются в инфракрасной технике.

Особую популярность среди вышеуказанных соединений получил теллурид висмута, который легко получается в виде совершенных монокристаллов и, далее, путем легирования различными примесями может образовывать соединения, обладающие как *n*-, так и *p*- типами проводимости. К сожалению, стремление получить совершенные по структуре пленки, не всегда давали желаемые результаты.

В мелкоблочных монокристаллических структурах обнаруживается заметное повышение термоэлектрической добротности (*ZT*), обусловленное рассеиванием носителей на межблочных границах. Этим дополнительным механизмом рассеивания удается управлять путем изменения размеров блоков, степени их разориентации, а также варьируя видом легирующей примеси. Однако скорость диффузии в пленках по сравнению с объемными кристаллами может быть значительно выше (более чем  $10^4$  раз) за счет дефектности структуры.

Из теоретических расчетов и экспериментальных исследований следует, что значительного повышения значения *ZT* можно достичь в низкоразмерных структурах, полученных из этих материалов различными способами. Чем выше значение безразмерного параметра *ZT*, тем больше КПД термоэлектрического преобразователя.

Перспективным методом расширения диапазона рабочих температур таких материалов и повышения термоэлектрической эффективности их является легирование. Кроме того, исследования неизоэлектронных замещений атомов в катионной и анионной

подрешётке при различных уровнях легирования существенно расширяют представления об их энергетическом спектре.

Оптические параметры монокристалла, такие как коэффициент отражения (*R*) и поглощения ( $\alpha$ ), реальная ( $\epsilon_1$ ) и мнимая ( $\epsilon_2$ ) части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), показатель поглощения (*k*) и преломления (*n*), потери электронов  $-Im(\epsilon^{-1})$  и другие представляют собой важное значение для полного объяснения физических свойств материала.

Поверхности полупроводников способны влиять на их электронные свойства: изменять концентрацию свободных носителей заряда, воздействовать на закрепленные уровни Ферми, создавать градиент концентрации носителей вдоль направления объем-поверхность. Для исследования этих эффектов в настоящей работе применен метод спектроскопии, позволяющий обнаружить малейшие изменения состояния поверхности полупроводника.

При исследовании влияния различного вида излучений на свойства  $Bi_2Te_3$  важно выявить, насколько сильно изменятся при облучении основные оптические и электрофизические параметры материала, как быстро и при каких внешних воздействиях происходит восстановление первоначальных свойств.

Необходимо было исследовать внутреннее напряжение и деформацию в тонких плёнках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  по спектрам комбинационного рассеяния света (*KPC*) на оптических колебаниях решетки. В отличие от фотолюминесценции, которая представляет собой вторичное излучение на измененной частоте, при *KPC* рассеивающая система не переходит в возбужденное состояние, а является при этом виртуальной.

Необходимо отметить, что спектры инфракрасного (*ИК*) поглощения связаны с переходами электронов между колебательными уровнями молекулы или кристалла, а спектры *KPC* обусловлены поляризацией электронных оболочек внешним монохроматическим электромагнитным излучением видимого или *УФ* - диапазона. В этом аспекте микроспектроскопия комбинационного рассеяния света является достаточно эффективным методом определения внутренних напряжений в плёнках, поскольку частотное положение линий в колебательных спектрах позволяет с большой точностью определять величину механических напряжений, возникающих в пленках, а использование микро *KPC* позволяет определить

локальные механические напряжения в областях микронного размера.

Многочисленные исследования показали, что физические свойства пленок существенно зависят от метода их изготовления, типа подложки, толщины пленки. Характерные напряжения в таких пленках, в зависимости от типа подложки могут быть как сжимающими, так и растягивающими. Считается, что основными причинами возникновения двумерных напряжений в монокристаллических пленках являются несоответствие параметров решетки пленки и подложки, различие их коэффициентов теплового расширения, а также дефекты, такие как дислокации и вакансии. Структурное совершенство пленок во многом определяет конечные свойства разрабатываемых устройств. Именно поэтому является актуальным исследование влияния естественных напряжений, возникающих в процессе получения плёнок на их физические свойства.

**Основная цель** заключалась в установлении механизмов влияния дефектов и примесных атомов на структуру, оптические параметры, на явления переноса электронов и фононов в пленках твердых растворов  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$  в широком интервале температур и напряженности магнитного поля, а также возможности применения данных материалов в электронных преобразователях.

В качестве **объектов исследований** были выбраны пленки  $p$ - $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  и  $n$ - $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ , легированные соответственно тербием и хлором.

Для сравнения использовались и слоистые кристаллы  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ ,  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$ ,  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Cl>$ ,  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$ .

Выбор в качестве объектов исследования этих материалов диктовался тем, что они кристаллизуются в цепочной и слоистой структурах, образуя соответственно пленки и нанопровода, что и отличает их от классических полупроводников.

Были исследованы влияния напряжения, деформации, дефектов структуры, на процессы переноса заряда, как в пленочных, так и в массивных образцах твёрдого раствора  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$  с цепочечной структурой строения.

В твердых растворах  $Bi_2Te_3$ , применяемых в термоэлементах, оптимальная концентрация носителей тока составляет  $10^{19}$ - $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Требуемую концентрацию носителей тока можно получить

смещением стехиометрии или легированием примесями. В кристаллах, легированных галогенами (например, хлором), оказывающими донорное действие, происходит компенсация дырок.

Выбор хлора обусловлен тем, что в твердых растворах  $Bi_2(TeSe)_3$  с ростом содержания селена при легировании их йодом величина  $\mu_0(m^*/m_0)^{3/2}$  уменьшается сильнее, чем при легировании их хлором. При замещении теллура селеном и легировании твердого раствора атомом йода, обладающим большим радиусом, чем атом хлора, кристаллическая решетка  $Bi_2(TeSe)_3$  сокращается сильнее, что деформирует ее и уменьшает подвижность носителей.

При легировании йодом в твердых растворах  $Bi_2(TeSe)_3$  величина  $\mu_0(m^*/m_0)^{3/2}$  с ростом содержания селена уменьшается сильнее, чем при легировании хлором. При замещении теллура селеном и атомы йода с большим радиусом кристаллическая решетка  $Bi_2(TeSe)_3$  сокращается и деформируется, что уменьшает подвижность носителей.

Число электронов на внешней оболочке атомов хлора на единицу больше, чем в атомах теллура, поэтому он может отдавать один электрон в зону проводимости. В  $Bi_2Te_3$  энергия ионизации атомов хлора  $E_i \approx 0,001 \text{ эВ}$ , откуда следует, что атомы хлора в  $Bi_2Te_3$  практически полностью ионизированы.

Согласно данным исследований эффекта Холла, если в сильных магнитных полях концентрация дырок в нелегированных образцах  $Bi_2Te_3$  составляет примерно  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , то при легировании атомами тербия, концентрация дырок возрастает до  $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Принимая во внимание, что анизотропия кристаллического строения по-разному отражается не только на фононных, но и на электронных состояниях, особый интерес представляло исследование анизотропии пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  не соответствующих анизотропии упругих постоянных кристаллов, а также определение проводимости в плоскости слоёв  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  в направлении перпендикулярном слоям, обусловленной прыжковым механизмом переноса носителей заряда по локализованным состояниям.

**Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:**

1. Определение технологических режимов модифицированного метода «горячей стенки», позволяющих выращивать поликристаллические тонкие и наноплёнки  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$ .

2. Исследование механизма формирования плёнки системы  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  и изучение механизма образования дефектов в структуре.
3. Исследование влияния отжига на свойства полупроводниковых пленочных структур  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  и морфологию поверхности пленки, методом конфокальной электронной микроскопии.
4. Изучение электрической природы образованных дефектов, в пленках  $p$ - и  $n$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  при воздействии  $\gamma$  - облучения.
5. Исследование электронных процессов пленок  $p$ - и  $n$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$ .
6. Исследование рассчитанных значений оптических констант и их оптических параметров  $n$ ,  $k$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\alpha$ ,  $-Im\varepsilon^{-1}$  и межзонные переходы в пленках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$
7. Исследование поведения примеси тербия в пленках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb \rangle$  с использованием методов ( $\Phi L$ ) фотолюминесценции для определения основных переходов в матрице.
8. Исследование элементарной ячейки пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  комбинационным рассеянием  $KP$  и  $ИК$  - активных мод.
9. Разработки; способ получения материала  $n$ - типа проводимости, дистанционный детектор влажности, тонкопленочный солнечный элемент, детектор инфракрасного излучения.

**Методы исследования.** Исследования тонких пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$ , проводили при помощи комплекса физико-химических методов. Реальную кристаллическую структуру пленок теллурида висмута изучали при помощи методов рентгенографического, рентгенофазного анализа и электронографии. Для проведения расчетов применяли современную вычислительную технику с использованием авторских программ. Структура материалов изучалась на атомно-силовом микроскопе ( $АСМ$ ) и конфокальном силовом микроскопе, оптические исследования проводились на спектрофотометре. В работе также были использованы методы исследования температурных зависимостей электрофизических параметров. Комплексные исследования их электрофизических свойств (электропроводности, эффекта Холла, магнитосопротивления в слабых и сильных магнитных полях) проводились четырёхзондовым комбинационным методом. На объемном образце исследования проводились в двух

кристаллографических направлениях: в плоскости слоёв и в направлении, перпендикулярном слоям в широком интервале температур температур  $0,5 \div 300 K$  и магнитных полей до  $8 Tл$ . При исследовании влияния дефектов на перенос заряда, образцы подвергались  $\gamma$  - облучению и термическому отжигу в вакууме.

**Научная новизна** проведенных исследований:

1. Оптимизирован механизм формирования плёнок, полученных термическим напылением материалов на различные подложки (оптическое стекло, слюда,  $NaCl$ ,  $KCl$ ) нагретые до  $500 K$ . Составы  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$ , полученные из обогащенных висмутом газовой фазы, образуются при испарении малых навесок. Пленки толщиной  $0,3 \div 0,4 мкм$ , осаждаемые со скоростью  $\sim 2 нм/с$ , под давлением  $\sim 10^{-3} Па$ , после отжига при температуре  $\sim 530 K$ , в течение  $30 мин$  с последующим охлаждением обладают наименьшей концентрацией дефектов. Формирована структура совершенных плёнок, образующая изоструктуру на базе гексагональной структуры халькогенида теллурида висмута. Показано, что дефекты микроструктуры плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb \rangle$  и  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Cl \rangle$  толщиной  $0,30 мкм$  соответствуют размерам: коалесцентным ( $200 \div 300 мкм$ ), минимальным ( $0,1 \div 0,2 мкм$ ), реиспарения ( $10 \div 20 мкм$ ). По данным  $АСМ$  исследований плёнок состава  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb \rangle$  и  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Cl \rangle$ , полученных термическим напылением на стекло при температуре подложек  $500 K$  показано, что отжиг при оптимальной температуре  $530 K$ , в течение  $30 минут$  приводит к увеличению размеров кристаллитов от  $130$  до  $150 нм$ , а также к упорядочению структуры.
2. Зерна пленок толщиной  $0,3 мкм$  преимущественно ориентированы как относительно нормали  $\{001\}$  к плоскости подложки, так и азимутально  $\{010\}$ , что подтверждается рентгеновской дифракцией, наблюдениями рельефа поверхности атомно - силовым микроскопом. Значение полуширины спектров люминесценции характеризуется распределением размеров кристаллов в большом диапазоне.
3. Показано, что легирование монокристаллов  $Bi_2Te_3$  атомами тербия оказывает акцепторное действие, не влияя на тип ( $p$ -

типа) и на «металлический» характер проводимости. При этом величина удельного сопротивления легированных образцов и в плоскости слоёв и в направлении, перпендикулярном слоям, значительно повышается, а температурные зависимости ослабевают. Это свидетельствует о возрастании роли примесного рассеяния носителей заряда. Слабое изменение анизотропии электропроводности ( $\rho_{per} / \rho_{par}$ ) с температурой указывает на практически схожий характер механизма переноса заряда в плоскости слоёв, и в направлении перпендикулярном слоям.

4. Из данных температурной зависимости электропроводности выявлено, что при температурах  $100 \div 300 \text{ K}$  проводимость определяется в основном термоактивированными носителями заряда по протяжённым состояниям зоны проводимости с энергией активации примерно равной  $15 \text{ мэВ}$ . При более низких температурах ( $2, 5 - 70 \text{ K}$ ) доминирует проводимость, обусловленная прыжками носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Из зависимости сопротивления от величины магнитного поля оценены радиус локализации, а также плотность локализованных состояний и средняя длина прыжка носителей заряда.
5. Установлен механизм ионизации и роль примесей тербия и хлора. В пленке  $p$ -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}\langle\text{Tb}\rangle$   $\gamma$ - облучение, малой дозы ( $\rho = 415.2 \text{ рад}$ ) приводит к ионизации примеси  $\text{Tb}$ , а облучение дозой  $1245,6 \text{ рад}$  многократной ионизацией  $\text{Te}$  как радиационный дефект решетки кристалла. В пленке  $n$ -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}\langle\text{Cl}\rangle$   $\gamma$ - облучение малой дозы ( $415.2 \text{ рад}$ ) приводит к ионизации примеси  $\text{Cl}$ , а облучение дозой  $1245,6 \text{ рад}$  к образованию радиационных дефектов в решетке и ионизации  $\text{Te}$ . Эти дефекты, увеличивая коэффициент поглощения, увеличивают энергетические уровни в запрещенной зоне кристаллитов, тем самым уменьшают значение тока. Термическое заполнение энергетических уровней происходит при температуре  $\sim 350 \text{ K}$ .
6. Из оптических измерений определены показатели преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ), коэффициент поглощения ( $\alpha$ ), действительная ( $\epsilon_1$ ) и мнимая ( $\epsilon_2$ ) части диэлектрической

проницаемости, характеристическая функция электронных потерь ( $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ ), а также межзонные переходы.

7. Установлено, что в тонких плёнках твёрдых растворов в отличие от объёмных монокристаллов в спектрах комбинационного рассеяния кроме  $KP$  - активных мод  $A_{1g}^1$ ,  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$  наблюдаются также спектральные линии  $IK$  - активных мод  $A_{1u}^1$  и  $A_{1u}^2$ . Причём, выявлено, что в неотожжённых пленках такое нарушение «правила альтернативного запрета» происходит при всех мощностях возбуждающего лазерного излучения: поэтому отжиг при температуре  $530 \text{ K}$  можно считать наиболее оптимальным.
8. Показано, что ионы тербия успешно внедрены в нанопленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}\langle\text{Tb}\rangle$ . Полученная таким образом фотолюминесценция структуры при  $77\text{K}$  характеризуется зеленым излучением при  $543 \text{ нм}$ , где высокая интенсивность достигается при возбуждении через низкоспиновые  $5d$  переходы, характерные для примеси ионов  $\text{Tb}^{3+}$ .
9. Разработаны способы получения нанопленочного материала  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}\langle\text{Tb,Cl}\rangle$   $p$ -,  $n$ - типа проводимости, получены детектор инфракрасного излучения, дистанционный детектор влажности, тонкопленочный солнечный элемент.

#### **Практическая значимость проведенных исследований:**

На основе результатов исследований освещенных в данной диссертационной работе получены нижеследующие патенты на разработки:

1. Термоэлектрический материал  $n$ -типа проводимости  
I 2007. 0014, 17.01. 2007.
2. Способ дистанционного определения влажности растительности  
I 2009 0132, 15.07.2009.
3. Детектор инфракрасного излучения  
I 2011 0106, 22.11.2011.
4. Тонкопленочный солнечный элемент  
I 2012 0025, 04.04.2012.

Полученные результаты диссертации могут быть полезны и при интерпретации тепловых и электронных эффектов в слоистых

соединениях, при выборе легирующих примесей, оптимизации размеров зерен пленок, минимизации обазцов при внедрении электронных явлений в низкоразмерных системах.

Полученные данные открывают перспективы создания структур, управляемых с помощью оптического, ИК и  $\gamma$  - излучений. Данные о КРС в широкой области температур могут оказаться необходимыми при создании всевозможных наноструктурных пленок слоистых материалов, востребованных оптоэлектроникой поскольку позволяют детектировать излучение в очень широком интервале длин волн, а также в области спинтроники.

#### Основные положения, выдвигаемые на защиту:

1. Рентгеноструктурным, АФМ и спектроскопическим методами установлен механизм формирования плёнок, полученных термическим напылением материалов на различные подложки (оптическое стекло, слюда,  $NaCl$ ,  $KCl$ ) нагретые до 500 К. Составы  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$ , полученные из обогащенных висмутом газовой фазы, образуются при испарении малых навесок. Пленки толщиной  $0,3 \div 0,4$  мкм, осаждаемые со скоростью  $\sim 2$  нм/с, под давлением  $\sim 10^{-3}$  Па, после отжига при температуре  $\sim 530$  К, в течение 30 мин с последующим охлаждением обладают наименьшей концентрацией дефектов.
2. Дефекты микроструктуры  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$  толщиной 0,3 мкм, соответствуют размерам коалесцентным ( $200 \div 300$  мкм), минимальным ( $0,1 \div 0,2$  мкм), реиспарения ( $10 \div 20$  мкм).
3. Зерна на пленках толщиной 0,3 мкм, преимущественно ориентированы как относительно нормали  $\{001\}$  к плоскости подложки, так и азимутально  $\{010\}$ . Значение полуширины спектров люминесценции характеризуется распределением размеров кристаллов в большом диапазоне, состоят из однородной фазы без окислов и являются поликристаллическими.
4. На основе данных АФМ исследований показано, что влияние отжига при оптимальной температуре 530 К, в течение 30 минут на пленки  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  приводит к увеличению размеров кристаллитов от 130 до 150 нм, а также к упорядочению наноструктуры.
5. Легирование монокристаллов  $Bi_2Te_3$  атомами тербия оказывает акцепторное действие, не изменяя ни типа (*p*- типа), ни

“металлического” характера проводимости. При этом величины удельного сопротивления легированных образцов и в плоскости слоёв, и в направлении перпендикулярном слоям значительно повышаются, а температурные зависимости ослабляются. Это свидетельствует о возрастании роли примесного рассеяния носителей заряда. Слабое изменение анизотропии электропроводности  $\delta = (\rho_{\perp} / \rho_{\parallel})$  с температурой указывает на практически схожий характер механизма переноса заряда в плоскости слоёв, и в направлении перпендикулярном слоям.

6. Из соотношений Крамерса-Кронинга рассчитаны функций оптических параметров: показатели преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ), коэффициент поглощения ( $\alpha$ ), действительная ( $\epsilon_1$ ) и мнимая ( $\epsilon_2$ ) части диэлектрической проницаемости, характеристическая функция электронных потерь  $-Im(\epsilon^{-1})$ , а также выявлены межзонные переходы.
7. В пленке *p*-  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$   $\gamma$  - облучение, малой дозой 415,2 рад приводит к ионизации примеси *Tb*, а облучение дозой 1245,6 рад двукратной ионизации *Te* образуя радиационный дефект решетки кристалла. В пленке *n*-  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Cl>$   $\gamma$  - облучение малой дозой 415,2 рад - приводит к ионизации примеси *Cl*, а облучение дозой 1245,6 рад к образованию радиационных дефектов в решетке и ионизации *Te*. Эти дефекты, увеличивая коэффициент поглощения, увеличивают энергетические уровни в запрещенной зоне кристаллитов, тем самым уменьшают значение тока. Термическое заполнение энергетических уровней происходит при температуре  $\sim 350$  К.
8. Предложен механизм переноса заряда в направлении перпендикулярном слоям в монокристаллах  $Bi_2Te_3 <Cl>$  при температурах  $T = 25 - 150$  К, а в  $Bi_2Te_3 <Tb, Cl>$  при температурах  $T = 130 - 200$  К, удовлетворительно описывающийся выражением  $\rho_H(T) = \rho_{H0} \exp(T_0 / T)^{1/2}$  справедливым при одномерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.
9. Фотолюминесценция структуры  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$  при  $\sim 77$ К характеризующаяся зеленым излучением 543 нм, где высокая интенсивность достигается, при возбуждении через низкоспиновые *5d* переходы, характерные для примеси ионов

$Tb^{3+}$ , обусловлена успешным внедрением ионов тербия в нанопленки.

10. Показано, что после отжига плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  при температуре  $530\text{ K}$  в спектре  $KPC$  появляются дополнительно ещё две линии при  $102\text{ см}^{-1}$  и  $60\text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $KP$  - активным модам  $E_g^2$  и  $A_{1g}^1$ , что также свидетельствует о кристаллизации плёнок в результате отжига.
11. Разработаны способы получения пленочного материала  $p$ -,  $n$ -типа проводимости, получены наноструктуры на основе пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$ , дистанционный детектор влажности, тонкопленочный солнечный элемент, детектор инфракрасного излучения.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 60 научных работ из них 40 статей (в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК при Президенте Азербайджанской Республики - 8 статей) 4 патентов и 20 тезисов материалов конференций.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были представлены на следующих конференциях, совещаниях, технических советах и семинарах:

Azərbaycan Respub. Prezidenti Heydər Əlirza oğlu Əliyevin 80-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konf. Bakı- 2003; Akademik N.M.Abdullayevin 85-illik yubileyi, elmi konfrans, Bakı-2003; Научная Конференция «Проблемы Физики п.п. и теплофизики», посв. 100-летию Х.И.Амирханова, Баку -2007; Межд. Конф. по Физике п.п., Украина, Черновцы, 2004 -12-ые; Международные конференции по «Оптике, оптоэлектронике и технологии» Ульяновск, 2004-2012; Межд. Конф. Аморфные и микрокристаллические полупроводники Санкт-Петербург -2008; TPE-06, 3rd International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, Ankara, Turkey, Gazi University-2006; ICTMC-17, Baku- 2010 ICTMC-18<sup>th</sup> Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Austria, Salzburg- 2012; Photonics and Optoelectronics SOPO -2012 in Shanghai, China; Japanese Journal of Applied Physics; Internation. Journal of Chemo informatics and Chemical Engineering, Канада 2013. AMEA fiz.-riy. və tex. Xəbərləri, AMEA Fizika institutu Fizika; AMEA Məruzələr; AMEA Kimya Problemləri Jurnalı; AMEA Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya; Физика и Техника Полупроводников; J. Phys. C: Solid St. Phys.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, изложена на 290 страницах, включая 77 рисунков, 6 таблиц и список цитируемой литературы из 245 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность избранной темы, сформулированы цель и основные задачи работы, научная новизна, практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту и кратко изложено основное содержание отдельных глав диссертационной работы.

**В первой главе** диссертации приводятся данные исследования системы  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ , образующей непрерывный ряд твердых растворов. В цепочке  $Te_1-Bi-Te_{11}-Bi-Te_1$  атомы теллура в любом количестве могут замещаться их аналогом - селеном, что способствует гибкости технологии, причем сначала атомы селена замещают все атомы  $Te_{11}$ , а затем уже атомы  $Te_1$ .

Показано, что составы пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  образуют изоструктуру на базе гексагональной структуры халькогенида висмута. Ковалентная связь между пакетами осуществляется гибридизацией  $5p$  и  $5d$  - орбиталей  $Te_1$ , один из  $p$ -электронов переходит на  $d$  - орбиталь и связь между пакетами осуществляется за счет резонирующих гибридных связей. Как и в случае бинарных соединений, в тройных соединениях, потолок валентной зоны преимущественно образован состоянием полуметалла ( $Bi$ ), а дно зоны проводимости - состоянием халькогена ( $Se, Te$ ). Структура соединений тройных халькогенидов ( $Bi_2Te_2Se, Bi_2Se_2Te$ ) отличается от бинарных лишь заменой атома центрального слоя в каждом пятислойном блоке на третий элемент ( $Se$ ). Связи внутри таких пятислойных блоков, как и в бинарных соединениях, преимущественно носят ионно-ковалентный характер, в то время как между ними действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. Расчет электронной структуры материалов показал, что данные соединения являются узкозонными полупроводниками, причем величина запрещенной щели в  $Bi_2Te_2Se$  заметно больше. Анализ орбитального состава состояний, образующих края щели, показал, что для всех тройных соединений имеется инвертирование состояний в окрестности точки  $\Gamma$ .

Показано, что кислород в твердых растворах  $Bi_2(Te\ Se)_3$  не оказывает сильного влияния на их свойства. Скорость роста плёнок зависит от ряда факторов: температуры нагревателя, расстояния от испарителя до подложки, типа напыляемого материала. При температурах ниже  $550\ K$ , на ранних стадиях роста, плёнка толщиной  $20\ нм$  становится уже сплошной, однако содержит автокоалесценции. Микроструктура и коэффициент пропускания плёнки зависят от рода и температуры подложки.

Показано, что пленки можно получать и путем электролиза, однако возникают сложности с легированием. Термический метод напыления позволяет вводить в состав пленки как доноры, так и акцепторы. Напыление, термическим методом производится в камере квазизамкнутого объема с нагретыми стенками, помещенного под вакуумный колпак.

Изучено влияние гамма облучения на массивные образцы теллурида висмута, при котором обнаруживаются два эффекта, связанные с «электронным» возбуждением и нарушениями в решетке.

Исследован образец  $Bi_2Te_3$ , содержащий при комнатной температуре четыре комбинационные активные моды  $Bi_2Te_3$ , три из которых были обнаружены в пленках. Согласие между комбинационными и  $РСА$  результатами, позволяет сделать вывод, что система вполне стехиометрична.

Показано, что резкое отличие концентрации носителей заряда, вычисленной из периода осцилляций магнитосопротивления, от Холловской концентрации для образцов, позволило сделать вывод о существовании в зоне проводимости дополнительной подзоны с большей эффективной массой.

В рамках модели «отщепленных экстремумов» вид температурных зависимостей коэффициента Холла позволяет предположить, что увеличение содержания  $Se$  в образцах приводит к уменьшению зазора между экстремумами зоны проводимости: для состава  $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$  этот зазор близок к нулю. При дальнейшем увеличении содержания  $Se$  в  $(Bi_2Te_2Se)$  происходит инверсия экстремумов. Расчет  $m_d$  с помощью метода четырех коэффициентов показал, что с увеличением содержания  $Se$  величина  $m_d / m_e A_K^{-2/3}$  при  $130\ K$  растет от  $0,7$  для  $Bi_2Te_3$  до  $1, 2$  для  $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ .

Изменение параметра рассеяния по сравнению с характерным для этих составов в объемных кристаллах  $r \approx 0$ , рассеяние на

акустических фононах четко проявляется и в мелкозернистых пленках  $Bi_2Te_{2,1}Se_{0,9}$ , напыленных на аморфную подложку. Изготовлен солнечный элемент на мелкозернистых пленках  $Bi_2Te_3/TiO_2$ .

Учитывая вышесказанное, становится возможным исследование механизма влияния структурных дефектов и легирования на явления переноса электронов и фононов, на оптические параметры в пленках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$ , а также применение данных материалов в электронных преобразователях.

Во второй главе описаны данные по методам получения и исследования теллурида висмута и его твердого раствора  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ , по технологии получения, механизму формирования и по физическим свойствам плёнок  $p - Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$  и  $n - Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Cl>$ .

Синтез материалов  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$  осуществлялся в карбонизированных (для предотвращения слипания материала со стенками кварца) кварцевых ампулах под давлением  $P \sim 10^{-3}\ Па$  при температуре  $\sim 1100\ K$  в муфельной печи - качалке с последующим охлаждением в выключенном режиме.

Монокристаллы  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$  были выращены в направлении  $[001]$  вдоль главной кристаллографической оси  $c$  методом Бриджмена при температуре  $1120\ K$  со скоростью перемещения зоны  $v = 10^{-3}\ м/с$ .

Введение примеси тербия ( $0,0027\ ат. \%$ ) в термоэлектрический материал  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$   $p$ - типа проводимости позволяет увеличить величину энергии термической активации, что приводит к стабилизации термо-эдс в области  $200 \div 400\ K$ .

Использование хлора в количестве  $0,03 - 0,035\ ат. \%$  с относительно низкой теплотой образования обеспечивает проводимость  $n$ - типа, с сохранением стабилизирующих свойств термоэлектрического материала  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ . Приведены данные экспериментальных исследований получения пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  методом электролиза.

При циклической вольтамперии в растворе  $0,5M\ H_2SO_4$ , в процессе электролиза  $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$  выявлено значение потенциала, при котором происходит его заметное анодное разложение, где скорость развёртки потенциала составила  $8\ мВ / с$ .

В то же время выявлено, что висмут выделяется на катоде с гораздо меньшей поляризацией, чем теллур и селен.



Приведены данные экспериментальных исследований получения пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  методом «горячей стенки».

Пленки  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  получены термическим испарением синтезированного порошка данного состава на установке ВУП - 5 в вакууме  $P \sim 10^{-3} \text{ Па}$ , на предварительно подогретые до температуры  $\sim 600 \text{ К}$  кристаллы  $NaCl$  и на подложки из покровного стекла и слюды.

Показана, что специфика роста легированных пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  при термическом напылении в вакууме заключается в том, что конденсация атомов происходит по механизму пар-кристалл (ПК), при котором высокая упругость паров теллуридов может привести к реиспарению с подложек с температурой выше  $600 \text{ К}$ .

Исследовались пленки  $Bi_2Te_3$  и  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  с оптимальной толщиной  $80 - 150 \text{ нм}$ , пригодные для атомно-силовой микроскопии (АСМ);  $0,30 - 0,35 - 0,40 \text{ мкм}$  - для оптических измерений, толщина же плёнок для рентгенографических, электронографических и электрических исследований варьировалась в пределах  $600 - 700 \text{ нм}$ .

Приведены результаты исследований по получению и отжигу плёнок в вакууме. На подложке создавались наиболее благоприятные условия для конденсации паров: частичная конденсация паров на стенке колпака сводила к минимуму дополнительный нагрев стенки, где температура ее при напылении составляла  $\sim 600 \text{ К}$ , температура подложки  $\sim 500 \text{ К}$ , а скорость осаждения тонких слоев  $\sim 2 \text{ нм/с}$ .

Выявлено влияние отжига на структуру и свойства плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ .

Плёнки, осаждённые на стекло, подвергались отжигу в вакууме для снятия полей упругих напряжений. Отжиг проводился в вакууме  $\sim 10^{-3} \text{ Па}$  при оптимальной температуре  $530 \text{ К}$  в течение 30 минут.

Показано, что отжиг пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  приводит к его дальнейшему усовершенствованию, укрупнению блоков и снижению их разориентации.

На основании полученных рентгеновских данных, проведены расчеты, указывающие на то, что результаты вычисленных  $hkl, I/I_0$  и экспериментальных межплоскостных расстояний  $d_{\text{эсп}}$  в плёнках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  близки по значениям к литературным данным.

Составы отожженных пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  образуют изоструктуру на базе гексагональной структуры халькогенида теллурида висмута, подтверждающие гексагональную решётку ( $a = 0,43835 \text{ нм}$ ,  $c = 3,0487 \text{ нм}$ ; пр.гр.  $D_{3d}^5, R_{3m}, Z = 3$ ).

Приведены расчеты межплоскостных расстояний на основе электронографических исследований, исследован фазовый состав полученных плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$ .

Установлен механизм формирования плёнок, полученных термическим напылением материалов на различные подложки (оптическое стекло, слюда,  $NaCl, KCl$ ) нагретые до  $500 \text{ К}$ . Составы  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$ , полученные из обогащенных висмутом газовой фазы, образуются при испарении малых навесок. Пленки толщиной  $0,3 \div 0,4 \text{ мкм}$ , осаждаемые со скоростью  $\sim 2 \text{ нм/с}$ , под давлением  $\sim 10^{-3} \text{ Па}$ , после отжига при температуре  $\sim 530 \text{ К}$ , в течение  $30 \text{ мин}$  с последующим охлаждением обладают наименьшей концентрацией дефектов. Формирована структура совершенных плёнок, образующая изоструктуру на базе гексагональной структуры халькогенида теллурида висмута.

Показано, что дефекты микроструктуры плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb \rangle$  и  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Cl \rangle$  толщиной  $0,30 \text{ мкм}$  соответствуют размерам: коалесцентным ( $200 \div 300 \text{ мкм}$ ), минимальным ( $0,1 \div 0,2 \text{ мкм}$ ), реиспарения ( $10 \div 20 \text{ мкм}$ ).

На основании исследований на АСМ поликристаллических плёнок состава  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$ , полученных термическим напылением на стекло при температуре подложки  $500 \text{ К}$ , выявлено, что отжиг при оптимальной температуре  $530 \text{ К}$  в течение 30 минут приводит к увеличению размеров кристаллитов блоков до  $150 \text{ нм}$ , а также к упорядочению структуры. Показано, что рост кристаллов пленки происходит перпендикулярно плоскости  $c$  и подложки, параллельные дислокации в структуре образуют новые центры роста кристаллов.

В третьей главе проведены измерения удельных сопротивлений образцов  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  четырехзондовым методом.

Приводятся результаты электропроводности слоистых кристаллов  $p$ - типа и  $n$ - типа  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  в направлении плоскости слоев и в направлении перпендикулярно слоям в области температур  $5 - 300 \text{ К}$ .

В стационарном режиме по стандартной методике измерены вольт - амперные характеристики. Концентрация примесей образцов лежала в пределах  $0 \div 0,01 \text{ ат. } \%$ . Исследуемые образцы для электрических измерений были изготовлены так, чтобы внешнее постоянное электрическое поле было приложено поперек естественных слоев кристалла, т. е. вдоль оси *c*. Площадь контактов составляла  $10^{-2} \text{ см}^2$ . Омичность контактов проверяли снятием *ВАХ* и распределением потенциала вдоль образца. Для изготовления контактов к исследуемым образцам  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Tb}, \text{Cl} \rangle$  была использована серебряная паста. Исследования проводились на установке, собранной на базе электрометра В 7- 12.

Показано, что при комнатной температуре (293 К), на *ВАХ* с увеличением концентрации примеси тербия от 0 до 0,0075 ат. % наблюдается рост значения тока. Однако при дальнейшем увеличении концентрации примеси тербия до 0,01 ат. % наблюдается значительный спад значения тока. Следовательно, проводимость тока в образце с примесью тербия ниже, чем проводимость тока беспримесного образца.

Зная, что в однородных полупроводниках *ВАХ* отклоняются от линейной зависимости из-за подвижности носителей заряда, их концентрации и от величины электрического поля, можно утверждать, что увеличение концентрации примесей тербия от 0,0075 ат. % до 0,01 ат. %, приводящее к уменьшению значения проводимости, связано с уменьшением подвижности носителей заряда.

Показано, что с повышением температуры пленок в *ВАХ* наблюдается характерная зависимость для полупроводникового образца с дырочной проводимостью.

Легирование хлором твёрдого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  позволяет получить образцы *n*- типа проводимости с высокой концентрацией носителей. Так как в полупроводниках ионизация донорной примеси значительно зависит от тепловой энергии  $kT$ , увеличение ее приводит к переходу электрона в зону проводимости.

Рост электропроводности твёрдого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  с увеличением содержания примеси хлора до 0,035 ат. %, по-видимому, связан с тем, что введенный хлор размещается в междоузлиях кристаллических прослойках в направлении плоскостей скола.

Показано, что в области примесной проводимости при температурах  $300 \div 450 \text{ К}$  температурная зависимость

электропроводности для кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с шириной запрещенной зоны  $\Delta E_T = 0,34 \text{ эВ}$  изменялась согласно  $\sigma \sim T^{-0,7}$ , а для кристаллов и пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Tb} \rangle$ , с  $\Delta E_T = 0,38 \text{ эВ}$  - согласно  $\sigma \sim T^{-1}$ .

Выявлено, что после малой дозы  $\gamma$ - облучения пленок  $p$ -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Tb} \rangle$  наблюдается уменьшение значения тока. На наш взгляд спад тока можно объяснить электронным эффектом, приводящим к наиболее вероятному механизму образования радиационных дефектов в  $p$ -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Tb} \rangle$ . Многократная ионизация примеси *Tb* при облучении образца  $p$ -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Tb} \rangle$ , по которому течет ток, аккумулирует заряд, частично компенсирующий величину приложенного напряжения.

Рост дозы облучения  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Tb} \rangle$  в течение 15 минут приводит к полному спаду значения тока. Причиной этого является, по-видимому, возникновение дефектов решетки, которые увеличивают коэффициент поглощения и тем самым уменьшают значение тока. Возможно, на пленке дырочная проводимость нарушается, и в образце образуются дипольные зарядовые центры за счет энергии электронных возбуждений. Выявлено, что после малой дозы облучения *n* -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Cl} \rangle$  пленки в течение 1 минуты наблюдается рост значения тока. Возможно в *n* -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Cl} \rangle$  под действием радиации, ион хлора стимулирует образование тока примесной проводимости.

При облучении *n* -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Cl} \rangle$  в течение 5 и 15 минут наблюдаются последствия решеточных дефектов, многократно ионизированного *Te*, что приводит к уменьшению значения тока.

Отметим, что согласно данным исследований эффекта Холла в сильных магнитных полях концентрация дырок в нелегированных образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  составляла примерно  $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Легирование атомами тербия оказывает акцепторное действие в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Tb} \rangle$  - концентрация дырок возрастает до  $p \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Легирование же  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3} \langle \text{Cl} \rangle$  атомами галогена-хлора оказывает донорное действие - концентрация дырок в исследованных образцах уменьшалась до  $p \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . По-видимому, легированные указанными элементами монокристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  образуют твёрдые растворы замещения, в которых атомы хлора замещают в кристаллической решётке атомы теллура, а атомы тербия – атомы висмута. При этом, поскольку у атома хлора число электронов на внешней оболочке на единицу больше, чем у теллура, то атом хлора может отдавать один электрон в зону проводимости, у атомов же

тербия число электронов на внешней оболочке меньше, чем у висмута, что приводит к возникновению дополнительных акцепторных уровней.

Рассмотрены температурные зависимости анизотропии удельных сопротивлений  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$ .

В монокристаллах  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$ , легированных атомами тербия и хлора анизотропия электропроводности при  $T = 300 K$  наибольшая ( $\delta \sim 20$ ), в интервале температур  $T = 200 \div 150 K$  анизотропия электропроводности резко возрастает, достигая значений  $\delta \sim 70$  и затем слабо возрастает с понижением температуры до  $T = 5 K$ . Чтобы понять столь значительную разницу в температурном поведении анизотропии удельных сопротивлений, приведены температурные зависимости величин абсолютных удельных сопротивлений в характерных кристаллографических направлениях. Показано, что «металлический» ход температурной зависимости сопротивления в плоскости слоёв  $\rho_{//}(T)$  практически сохраняется для всех легированных образцов  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ . Возрастает лишь величины абсолютных значений удельных сопротивлений и ослабевают их температурные зависимости, что свидетельствует о возрастании роли примесного рассеяния носителей заряда. Установлена причина возрастания анизотропии проводимости с понижением температуры – для разных кристаллографических направлений наблюдаются различные механизмы переноса заряда.

Показано, что в направлении, перпендикулярном слоям в температурном поведении проводимости наблюдается своеобразный переход металл-диэлектрик с «металлическим» характером проводимости при низких температурах и «диэлектрическим», или активационным – при более высоких температурах.

Показано, что проводимость в направлении перпендикулярном слоям с легирующим хлором  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Cl \rangle$  при температурах  $25 \div 150 K$ , а с легирующим хлором и тербием  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$  при температурах  $130 \div 200 K$ , удовлетворительно описывается выражением.

$$\rho_H(T) = \rho_{H0} \exp(T_0 / T)^{1/2}$$

справедливым при одномерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Представлены результаты исследований электропроводности, эффекта Холла и магнитосопротивления в слоистых монокристаллах  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} \langle Tb, Cl \rangle$ , легированных тербием и хлором, в широком диапазоне температур ( $0,5 \div 300 K$ ) и магнитных полей, вплоть до  $8 Tл$ .

По нашему мнению, учитывая большую толщину исследованных плёнок  $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$  ( $600 \div 700 нм$ ), более вероятен другой механизм переноса заряда при низких температурах. При напылении образуется сильно разупорядоченная поликристаллическая структура с различными размерами кристаллитов. Поскольку плёнка не монокристаллическая, концентрация антиструктурных дефектов не так велика, соответственно, широкая примесная зона, создаваемая дефектными состояниями в запрещённой зоне, не перекрывает всю запрещённую зону и остаётся активационная щель. И потому плёнка  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  проявляет себя, как узкозонный полупроводник. Температурную зависимость удельного сопротивления можно разбить на два участка. Высокотемпературная часть ( $100 \div 300 K$ ) согласуется с ВАХ и хорошо аппроксимируется обычной экспоненциальной зависимостью с энергией активации носителей заряда  $\sim 15 мэВ$ . Особый интерес представляет низкотемпературная область электропроводности ( $T < 100 K$ ), для которой приведены температурные зависимости удельного сопротивления.

Очевидно, что экспериментальные точки лучше всего выпрямляются в логарифмических координатах  $\ln[\rho(T) / \rho_0] = f(T^{-1/4})$  в широкой области температур  $2,5 - 71 K$ .

Это даёт нам возможность предположить, что в указанной области температур, перенос заряда в плёнках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  осуществляется посредством прыжковой проводимости носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми.

Установлено что, при высокой температуре ( $T > 500 K$ ), резкое увеличение температурной зависимости термо-эдс ( $\alpha$ ) приводит к образованию сильного потока электронов, а при температуре выше  $700 K$  - к уменьшению  $\alpha$ , что связано с появлением новых носителей заряда (электронов).

В четвёртой главе приведены данные комплексных исследований оптических свойств слоистых узкозонных кристаллов и плёнок

твёрдого раствора  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$ , легированных тербием и хлором.

Исследования проводились в области возбуждения межзонных переходов в интервале энергии  $E = 1 \div 6$  эВ.

В зависимости коэффициентов отражения плёнок  $p$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  от энергии излучения при 1,1 эВ и 1,45 эВ наблюдаются интенсивные пики. Для  $n$ - типа плёнок пики наблюдаются при 3,8 эВ. Повторяющиеся два расщепления при 1,1 эВ и 1,45 эВ в спектре  $Bi_2Te_3$  авторы интерпретируют как спин - орбитальное расщепление валентной зоны и зоны проводимости, это согласуется с литературными данными, указывающими на наличие в плёнках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  в интервале 0,2 - 1,8 эВ сильных межзонных переходов.

Из зависимости коэффициентов поглощения от энергии падающего излучения плёнок  $p$ - и  $n$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$  в области 1 эВ, найдено, что пленки  $p$ - типа поглощают световую энергию на 16%, а  $n$ - типа -10%.

Показано, что в плёнках  $p$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  с примесью  $Tb$  и плёнках  $n$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  с примесью  $Cl$  наблюдаются интенсивные пики при 1,1; 1,6; 1,8 и 2,1 эВ.

Исследованы дисперсионные зависимости и оптические параметры в кристаллах и пленках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$ . По экспериментальным значениям коэффициента отражения в интервале энергии  $1 \div 6$  эВ определены оптические параметры  $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\alpha$ ,  $Im\epsilon^{-1}$  и межзонные переходы. Комплекс оптических функций рассчитывался на основе экспериментального спектра отражения с помощью специальных компьютерных программ с использованием интегральных соотношений Крамерса-Кронига.

Исследованы структура и динамика кристаллической решётки плёнок твёрдого раствора  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ . На основе спектров комбинационного рассеяния ( $KP$ ) и инфракрасного ( $ИК$ ) поглощения определены внутренние напряжения в плёнках.

Поскольку частотное положение линий в колебательных спектрах позволяет с большой точностью определять величину механических напряжений, возникающих в пленках, то использование микро  $KPC$  позволяет определить локальные механические напряжения в областях микронного размера.

Исследованы условия нарушения симметрии в изучаемых областях плёнки вследствие деформаций, вызванных локальным разогревом плёнки лазерным излучением, и получена важная

информация о динамике атомов и молекул в ячейке кристаллита  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ .

Проведены исследования влияния  $\gamma$ - излучения на пропускание и поглощение в интервале энергии  $1 \div 6,5$  эВ, плёнок  $p$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$  и  $n$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Cl>$  толщиной 100 - 120 нм, выявлены механизмы образования дефектов.

Показано, что отжиг при температуре 530 К можно считать наиболее оптимальным, так как достаточно интенсивные линии  $KP$ - активных мод наблюдаются уже при самых малых мощностях (0,2 - 0,3 мВт) возбуждающего лазерного излучения. При дальнейшем повышении мощности появляются спектральные линии  $ИК$ - активных мод, которые доминируют по интенсивности при больших мощностях возбуждающего лазерного излучения.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что после отжига плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  при температуре 500 К в спектре  $KPC$  появляются дополнительно ещё две линии при  $102\text{ см}^{-1}$  и  $60\text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $KP$ - активным модам  $E_g^2$  и  $A_{1g}^1$ , что также свидетельствует о кристаллизации плёнок в результате отжига.

Отжиг приводит к существенной кристаллизации плёнок, что подтверждается исследованиями рентгеновской дифракции и наблюдениями рельефа поверхности методом атомно-силовой микроскопии. Причём выявлено, что в неотожжённых пленках такое нарушение «правила альтернативного запрета» происходит при всех мощностях возбуждающего лазерного излучения. После отжига плёнок в вакууме при температурах 500 - и 600 К при малых мощностях лазерного излучения спектральные линии  $ИК$ -активных мод в спектрах комбинационного рассеяния не наблюдались.

Показано, что при высоких уровнях мощности излучения вследствие локального разогрева, возникновение напряжений и деформаций плёнок обуславливает нарушение «правила альтернативного запрета».

Показано, что полученные термическим напылением легированные тербием нанопленки  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$ , сформированные на аморфной стеклянной подложке и отожженные при  $T = 530\text{ К}$  могут способствовать формированию люминесцентных структур.

Методом фотолюминесценции нами впервые выявлены пики в пленках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb>$  и интерпретированы в силу их особенностей, как результат переходов в дефектах матрицы. Для нанопленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb>$  значение полуширины спектров люминесценции характеризуется распределением размеров кристаллов в большом диапазоне.

Показано, что ионы тербия успешно внедрены в нанопленки  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb>$ . Полученная таким образом люминесценция структуры при 77 K характеризуется зеленым излучением (543 нм), где высокая интенсивность достигается при возбуждении через низкоспиновые  $5d$  переходы, характерные для примеси ионов  $Tb^{3+}$ .

Установлено, что  $\gamma$  - облучение, стимулирующее радиацию больше 1245,6 рад, уменьшает коэффициент пропускания, создавая дефекты и приводит к старению пленок  $p$ -,  $n$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb,Cl>$ : при облучение малой дозой 415.2 рад в пленке  $p$ - типа происходит ионизация примеси  $Tb$ ; а при облучение дозой 1245,6 рад - происходит многократная ионизация  $Te$ , что приводит к радиационному дефекту решетки кристалла. Эти дефекты, увеличивая коэффициент поглощения, увеличивают энергетические уровни в запрещенной зоне кристаллитов и тем самым уменьшают значения тока. В  $n$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Cl>$  пленке  $\gamma$  - облучение малой дозой 415.2 рад происходит по механизму ионизации примеси  $Cl$ , а облучение дозой в 1245,6 рад приводит к образованию радиационных дефектов в решетке, в результате ионизации  $Te$ . Термическое заполнение энергетических уровней происходит при температуре  $\sim 350$  K.

В пятой главе приводятся данные о практическом использовании электронных процессов в полупроводниковых структурах  $p$ -,  $n$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb,Cl>$ . Рассматриваются материалы системы тонких плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ , исследование этих пленок в целях улучшения их физических параметров, а также решение задач прикладного характера.

Приводятся разработки изобретений;

1. Способ получения термоэлектрического материала обладающего  $n$ - типом проводимости.
2. Разработан способ дистанционного определения влажности растительности. Установлено, что использование в работе чувствительного в интервале 0,7- 0,8 мкм датчика на основе

кристалла  $Bi_2Te_3$ , позволяет проведение измерений влажности наземной биомассы и растительности, в близком ИК - диапазоне, от 42% до 80%.

Установлено, что влажность наземной биомассы посевов и растительности в области 42 - 52% меняется в зависимости от коэффициента отражения световой волны по экспоненциальному закону. Показано, что по величине интенсивностей отраженного фонового излучения, можно дистанционно судить о влажности в области 42 - 80 % наземной биомассы посевов сельскохозяйственных культур и растительности в засушливых районах.

3. Разработан солнечный элемент позволяющее одновременное использование  $Bi$  в качестве омического пленочного контакта для электрода, близкого по составу с поликристаллической плёнкой  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$
4. Разработан детектор инфракрасного излучения для использования в частности, в устройствах сигнализации вторжения и автоматических фотовыключателях. Изобретение позволяет одновременно упростить элемент с применением поликристаллической тонкой плёнки  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ , и увеличить собирательную способность детектора инфракрасного излучения.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что составы пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb,Cl>$  образуют изоструктуру на базе гексагональной структуры теллурида висмута, электронограмма которых хорошо индицируется на основе гексагональной решётки ( $a = 0,43835$ ,  $c = 3,0487$  нм;  $np.zp. D^5_{3d}$ ,  $R_{3m}$ ,  $Z = 3$ ), что и согласуется с данными гексагональной решётки  $Bi_2Te_3$ .
2. Установлен механизм формирования плёнок, полученных термическим напылением материалов на различные подложки (оптическое стекло, слюда,  $NaCl$ ,  $KCl$ ) нагретые до 500 K. Составы  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb,Cl>$ , полученные из обогащенных висмутом газовой фазы, образуются при испарении малых навесок. Пленки толщиной  $0,3 \div 0,4$  мкм, осаждаемые со скоростью  $\sim 2$  нм/с, под давлением  $\sim 10^{-3}$  Па, после отжига

при температуре  $\sim 530\text{ K}$ , в течение 30 мин с последующим охлаждением обладают наименьшей концентрацией дефектов. Формирована структура плёнок, образующая изоструктуру на базе гексагональной структуры теллурида висмута.

3. Показано, что легирование монокристаллов  $Bi_2Te_3$  атомами тербия оказывает акцепторное действие, не влияя на тип ( $p$ -типа) и на «металлический» характер проводимости. При этом величина удельного сопротивления легированных образцов и в плоскости слоёв и в направлении, перпендикулярном слоям, значительно повышается, а температурные зависимости ослабевают. Это свидетельствует о возрастании роли примесного рассеяния носителей заряда. Слабое изменение анизотропии электропроводности ( $\rho_{\perp} / \rho_{\parallel}$ ) с температурой указывает на практически схожий характер механизма переноса заряда в плоскости слоёв, и в направлении перпендикулярном слоям.
4. Показано, что дефекты микроструктуры плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$  и  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Cl>$  толщиной 0,30 мкм соответствуют размерам: коалесцентным (200 ÷ 300 мкм), минимальным (0,1 ÷ 0,2 мкм), реиспарения (10 ÷ 20 мкм).
5. Зерна пленок толщиной 0,3 мкм преимущественно ориентированы как относительно нормали  $\{001\}$  к плоскости подложки, так и азимутально  $\{010\}$ , что подтверждается рентгеновской дифракцией, наблюдениями рельефа поверхности атомно-силовым микроскопом. Значение полуширины спектров люминесценции характеризуется распределением размеров кристаллов в большом диапазоне.
6. Установлен механизм ионизации примеси  $Tb$  в пленке  $p$ - $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$  при  $\gamma$ -облучении малой дозы 415,2 рад, и при облучении дозой в 1245,6 рад, приводящий к многократной ионизации  $Te$  - образуя радиационный дефект решетки кристалла. В пленке  $n$ - $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Cl>$   $\gamma$ -облучение малой дозы 415,2 рад приводит к ионизации примеси  $Cl$ , а облучение дозой 1245,6 рад - к образованию радиационных дефектов в решетке и ионизации  $Te$ . Эти дефекты, увеличивая коэффициент поглощения, увеличивают энергетические уровни в запрещенной зоне кристаллитов, тем

самым уменьшают значение тока. Термическое заполнение энергетических уровней происходит при температуре  $\sim 350\text{ K}$ .

7. Ионы тербия успешно внедрены в нанопленки  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$ . Значение полуширины спектров люминесценции  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  характеризуется распределением размеров кристаллов в большом диапазоне, пленки состоят из однородной фазы без окислов и являются нанокристаллическими. Полученная таким образом люминесценция структуры при 77 K характеризуется зеленым излучением 543 нм, где высокая интенсивность достигается, при возбуждении через низкоспиновые  $5d$  переходы, характерные для примеси ионов  $Tb^{3+}$ .
8. Показано, что после отжига плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  при температуре 500 K в спектре КРС появляются дополнительно ещё две линии при  $102\text{ см}^{-1}$  и  $60\text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $KP$ -активным модам  $E_g^2$  и  $A_{1g}^1$ , что также свидетельствует о кристаллизации плёнок в результате отжига. Значит, в процессе отжига связи структуры восстанавливаются и одновременно происходит гомогенизация примесей хлора и тербия.
9. Разработаны способы получения пленочного материала  $p$ -,  $n$ -типа проводимости, получены наноструктуры пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb, Cl>$ , детектор инфракрасного излучения, дистанционный детектор влажности, тонкопленочный солнечный элемент.

#### СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Абдуллаев Н.М.**, Агаев М.И., Меммедов Н.Р. Температурные зависимости термоэлектрических свойств твердых растворов на основе  $Bi_2Te_3$  с содержанием  $P3Э$  / Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, Azərbaycan Respublikası Prezidenti Heydər Əlirza oğlu Əliyevin 80-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konf. mater. Bakı, 2003, s. 136- 139.
2. Osmanov T.G., **Abdullaev N.M.**, Madatov R.S., Aleskerov F.K., Nabieva S.A. Conditions for the temperature stabilization of the thermo electromotive force in semiconductive materials /

- Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, cild VIII, № 4, 2002, s. 26- 28.
3. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Велиев М.И., Зейналов В.З., Меммедов Н.Р. Спектры отражения монокристаллов  $Bi_2Te_3$  / Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, Akademik N.M. Abdullayevin 85-illik yubileyi, Bakı, 2003, s. 10- 13.
  4. **Abdullayev N.M.** Təmiz və terbiyumla aşqarlanmış  $Bi_2Te_3$  birləşməsinin elektrofiziki xassələri // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Kimya Problemləri Jurnalı. № 3, 2004, c. 105- 106.
  5. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Велиев М.И., Зейналов В.З. Исследование коэффициента отражения монокристаллов  $Bi_2Te_3$  // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fiz.-riy.və tex.elmləri, Xəbərlər, cild XXIV, № 5, Bakı-2004, s.15.
  6. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р. Спектры отражения кристаллов  $Bi_2Te_3$  в области 1- 6 eV / Труды 2<sup>-ой</sup> Межд. Конф. по Физике полупроводников. Украина, Черновцы, 2004, с. 78.
  7. **Абдуллаев Н.М.**, Получение и исследование материалу  $n$ - типа проводимости на основе твёрдого раствора  $(Bi_2Te_3-Bi_2Se_3)_{1-x}Tb_x$  // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fiz.-riy.və tex.elmləri, Xəbərlər, cild XXV, № 2, Bakı- 2005, c. 130- 133.
  8. **Абдуллаев Н.М.** Анодное растворение  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  в сульфатном электролите // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fiz.-riy.və tex.elmləri, Xəbərlər, cild XXVI, № 2, Bakı- 2006, s. 123- 125.
  9. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Велиев М.И., Зейналов В.З. Микроструктура плёнок  $Bi_2Te_3-xSe_x$  с примесями  $Tb$  и  $Cl$  / Труды 8<sup>-ой</sup> Межд. Конференции. Опто, наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы. Ульяновск-2006, с. 94.
  10. Mehdiyeva S.I., Cəlilov N.Z., **Abdullayev N.M.**, Məmmədov N.R., Vəliyev M.İ., Zeynalov V.Z., Optical properties of the films  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, cild XII, № 1- 2, 2006, s. 13 - 15.
  11. Məkhətəva S.İ., **Abdullaev N.M.**, Cəlilov N.Z., Memmedov N.R., Vəliyev M.İ., Zeynalov V.Z. Optical properties of the films  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  / TPE -06, 3<sup>-rd</sup> International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, Ankara, Turkey, Gazi University, 2006, p. 695 - 697.
  12. Мехтиева С.И., Меммедов Н.Р., **Абдуллаев Н.М.**, Султанов Р.И. Электронографическое исследование плёнок  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ , легированных  $Tb$  // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fiz.-riy.və tex.elmləri, Xəbərlər, cild XXVII, № 2, 2007, s. 93 - 95.
  13. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Зейналов В.З. Микроструктура тонких плёнок  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ , легированных  $Tb$  // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fiz.-riy.və tex.elmləri, Xəbərlər, cild XXVII, № 2, 2007, s. 148 - 150.
  14. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Султанов Р.И., Меммедов Н.Р. Структурный анализ поликристаллических пленок теллурида висмута, легированных тербием // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, cild XIII, № 1 - 2, 2007, s. 256 - 257.
  15. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Зейналов В.З., Велиев М.И. Спектры поглощения плёнок  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$  легированных тербием // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, cild XIII, № 4, 2007, s. 176 - 177.
  16. **Abdullayev N.M.**  $n$ -tip keçirici termoelektrik material // Azərbaycan Respublikası Stand., Met. və Patent Uzgə Dövlət Agentliyi, Patent İ 2007. 0014, 17.10. 2007.
  17. Джалилов Н.З., Мехтиева С.И., **Абдуллаев Н.М.** Оптические параметры и межзонные переходы в кристаллах теллурида висмута // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, cild XIII, № 4, 2007, с. 89- 91.
  18. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.** Меммедов Н.Р., Мамедов М.Ш. Датчик инфракрасного излучения на основе теллурида висмута // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, cild XIII, № 4, 2007, с. 173- 175.
  19. **Абдуллаев Н.М.**, Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., Меммедов Н.Р., Зейналов В.З. Исследование оптического отражения  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ , легированных  $Tb$  / Труды 9<sup>-ой</sup> Международная Конф. Опто, наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы. Ульяновск-2007, с. 211.
  20. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р. Исследование спектра отражения теллурида висмута // Azərbaycan MEA. Məruzələr, cild LXIII, № 4, 2007, s. 48 - 52.

21. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Султанов Р.М. Структурный анализ поликристаллических пленок теллурида висмута, легированных тербием / Труды научной Конференции «Проблемы Физики полупроводников и теплофизики», посв. 100- летию Х.И.Амирханова, Баку - 2007, с. 29.
22. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Велиев М.И., Зейналов В.З. Спектры поглощения плёнок  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$  легированных Tb // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fiz.-riy.və tex.elmləri, Xəbərlər, № 5, 2007, s. 44 - 46.
23. Джалилов Н.З., Мехтиева С.И., **Абдуллаев Н.М.** Дисперсионные зависимости оптических параметров и межзонные переходы в кристаллах теллурида висмута // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Xəbərlər, № 5, 2007, s. 114-117.
24. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.** Оптические параметры и межзонные переходы в кристаллах теллурида висмута // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, 2007 s. 89 - 91.
25. **Абдуллаев Н.М.**, Джалилов Н.З., Меммедов Н.Р. Аморфные и микрокристаллические полупроводники / Труды 4<sup>ой</sup> Меж. Конференции. С.-Петербург, 2-9 июля 2008, с. 228 - 239.
26. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Зейналов В.З. Исследование спектра отражения теллурида висмута / Труды X<sup>ой</sup> Международной Конференции. Опто, наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы. Ульяновск – 2008. с. 36.
27. Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Аскеров Г.М. Спектры отражения кристаллов и пленок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb>$  и  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Cl>$  // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, № 3, cild XIV, 2008, s. 144- 145.
28. Abdullaev N.M. Roentgenographic investigation of  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb>$  and  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Cl>$  films // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika, № 4, cild. XIV, 4, 2008, s. 43 - 45.
29. Мехтиева С.И., Джалилов Н.З., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Зейналов В.З., Керимова А.М., Гулузаде С.Г. Электронографическое исследование пленок  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3<Sm>$  // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fiz.-riy.və tex.elmləri, Xəbərlər, № 2, 2011, с. 161- 165.
30. **Abdullaev N.M.**, Mehdiyeva S.I., Cəlilov N.Z. Məmmədov N.R. Kərimova A.M. Qəribova S.N. // İncə qırıq şüalanma detektoru Azərbaycan Respublikası Stand., Met. və Patent Uzrə Dövlət Komitəsi, İxtira, İ 2011 0106, 22.11.2011.
31. Mehdiyeva S.I., Cəlilov N.Z., **Abdullaev N.M.**, Məmmədov N.R., Vəliyev M.İ., Zeynalov V.Z., Ağamaliyev Z.Y. Bitkilərin nəmliyinin məsafədən təyini usulu // Azərbaycan Respublikası Stand., Met., və Patent Uzrə Dövlət Kom. Patent, İ 2009 0132, 15.07.2009.
32. **Абдуллаев Н.М.** Мехтиева С.И., Меммедов Н.Р., Рамазанов М.А., Керимова А.М. Исследование влияния отжига на структуру пленок  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  // ФТП, 2010, том 44, выпуск 6, с. 853 - 856.
33. **Абдуллаев Н.М.**, Джалилов Н.З., Меммедов Н.Р., Мамедова И.Т. Динамика кристаллизации пленочных поликристаллов системы  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  / VII<sup>ая</sup> Международная конф. Аморфные и микрокристаллические полупроводники, Санкт- Петербург - 2010, с. 184.
34. Мехтиева С.И., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Керимова А.М., Мамедова И.Т. Вольт- амперные характеристики поликристаллических пленок  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ , легированных самарием и хлором / Труды XII<sup>ой</sup> Межд. Конф. Опто, наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы Ульяновск-2010, с. 114-115.
35. Мехтиева С.И., **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Керимова А.М., Мамедова И.Т., Насибов И.А. Электрические свойства тонких плёнок  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ , легированных самарием / VII<sup>ая</sup> Междунар. Конференция. Аморфные и микрокристаллические полупроводники, Санкт- Петербург - 2010, с. 72.
36. **Abdullaev N.M.**, Mekhtiyeva S.I., Memmedov N.R., Ramazanov M.A. and Kerimova A.M. Effekt of annealing on the structure of  $Bi_2T_3 -Bi_2Se_3$  films // Semiconductors, v. 44, No.6, 2010, pp. 824-827.
37. **Abdullaev N.M.**, Djalilov N.Z., Memmedov N.R., Mamedova I.T. Dispersion relation of optical parameters of thin films  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  / ICTMC- 17, Baku, 2010, с. 134.
38. Abdullaev N.A., **Abdullaev N.M.**, Aliquliyeva X.V., Mustafayeva K.N., Kerimova T.G., Nemov S.A., Zverev V.N. Journal of electronics The metal dielectric transition induced in layered compound  $Bi_2Te_{3-x}Cl_x$  / ICTMC- 17, Japan, 2010, с. 106.



39. **Абдуллаев Н.М.**, Мехтиева С.И., Меммедов Н.Р., Мамедова И.Т. Способ получения наноструктурных пленок  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  / Azərbaycan Respublikası Stand., Met. və Patent Uzrə Dövlət Agentliyi. Ixtira a 2012, 0077.
40. Abdullaev N.A., **Abdullaev N.M.**, Aliguliyeva X.V., Gahramanov S.S., Kerimova T.G., Mustafaeva K.M., Nemov S.A., Zverev V.N. Metal-Insulator Transition Induced by Temperature in  $Bi_2Te_{3-x}Cl_x$  Layered Compound // Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 05FD04-1 05FD04-2.
41. Абдуллаев Н.А., **Абдуллаев Н.М.**, Алигулиева Х.В., Керимова Т.Г., Мехтиев Г.С., Немов С.А. Особенности механизма переноса заряда в слоистых монокристаллах  $Bi_2Te_3$  легированных хлором и тербием // ФТП, 2011, том 45, выпуск 1, с. 38 - 42.
42. **Абдуллаев Н.М.**, Джакилов Н.З., Меммедов Н.Р. Влияние  $\gamma$ -излучения на спектры поглощения легированных пленок  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  / XIII<sup>ая</sup> Международная конференция. Опто, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы. Ульяновск, 2011, с. 84.
43. **Abdullayev N.M.**, Mehdiyeva S.I., Cəlilov N.Z., Məmmədov N.R., Kərimova A.M., Qəribova S.N. İnfragırmızı şüalanma detektoru // Azərbaycan Respublikası Stand., Met. və Patent Uzrə Dövlət Komitəsi. Patent, İ 2011 0106, 22.11.2011
44. Абдуллаев Н.А., **Абдуллаев Н.М.**, Алигулиева Х.В., Керимова А.М., Немов С.А. Комбинационное рассеяние света в плёнках твёрдых растворов  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  // ФТП, 2012, т. 46, вып. 9, с. 1163 - 1167.
45. Керимова А.М., Абдуллаев Н.А., **Абдуллаев Н.М.**, Алигулиева Х.В., Меммедов Н.Т. Электрические и гальваномагнитные явления в тонких плёнках твёрдого раствора  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fiz.-riy.və tex.elmləri, Xəbərlər, cild XXXII, № 5, 2012, с. 45 - 51.
46. **Abdullayev N.M.**, Mehdiyeva S.I., Cəlilov N.Z., Məmmədov N.R. Naziktəbəqəli günəş elementi // Azərbaycan Respublikası Stand., Met. və Patent Uzrə Dövlət Komitəsi. Patent, İ 2012 0025, 04.04.2012.
47. **Абдуллаев Н.М.**, Меммедов Н.Р., Мамедова И.Т., Электрические свойства плёнок  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  легированных самарием // Труды XII<sup>ой</sup> Меж. Конференции Опто -, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы, Ульяновск - 2012, с. 92.
48. **Абдуллаев Н.А.**, Абдуллаев Н.М., Керимова Т.Г., Кахраманов С.Ш., Байрамов А.И., Miyamoto H., Wakita K., Меммедов Н.Т., Немов С.А. Комбинационное рассеяние света в плёнках твёрдых растворов  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  // ФТП, 2012, т. 46, вып. 9, с. 1163-1167.
49. **Abdullaev N.M.**, Mamedov N.R., Mamedova I.T. International Symposium on Photonics and Optoelectronics / SOPO - 2012, Shanghai, China, 21-23 May, 2012.
50. Абдуллаев Н.А., **Абдуллаев Н.М.**, Керимова Т.Г., Меммедов Н.Т., Miyamoto H., Wakita K. / VII<sup>ая</sup> Международная Конференция Аморфные и микрокристаллические полупроводники. 28 июня - 1 июля 2012, Санкт- Петербург, Россия, с. 47.
51. **Абдуллаев Н.М.** Фотолюминесценция ионов  $Tb^{3+}$  в наноплёнках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Tb>$  / Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fiz.-riy.və tex.elmləri, Xəbərlər, cild XXXII, № 4, 2012, s. 98 - 102.
52. Керимова А.М., Абдуллаев Н.А., **Абдуллаев Н.М.**, Мамедов Н.Т. Особенности комбинационного рассеяние света в тонких плёнках  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Xəbərlər, cild XXXII, № 2, 2012, s. 81- 88.
53. Kerimova A.M., Abdullaev N.A., **Abdullaev N.M.**, Aliguliyeva K.V., Shim Y.G., Wakita K., Mamedov N.T., Bayramov A., and Nemov S. Raman scattering and electric conductivity in  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  thin films / ICTMC- 18<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Austria, Zalzburg- 2012, pp. 119- 120.
54. Mamedova I.T., **Abdullaev N.M.**, Mamedov N.R. Investigation of the influence of annealing on the structure of the films  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Lu>$  / In memory of akad. N.M.Abdullayev International Konfr. Novel Semiconductor Materials and Structures. Baku- 2013. с. 53.
55. Mamedova I.T., **Abdullaev N.M.**, Mamedov N.R. Thermoelektric films  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Lu>$  / ENEFM- International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, Turkey- 2013, с. 49.
56. Mamedova I.T., **Abdullaev N.M.**, Mamedov N.R.. Features of the absorption spectra  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}<Lu>$  / ECC 2013. Electronics and Circuits Conference, 29 november -1 december Sanya, China - 2013, с. 87.

57. Kerimova A.M., Abdullaev N.A., **Abdullaev N.M.**, Aliguliyeva K.V., Shim Y.G., Wakita K., Mamedov N.T., Bayramov A., and Nemov S. Raman scattering and electric conductivity in  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  thin films // Phys. Status Solidi C 10, No. 7–8, / DOI 10.1002 / 201200855, 2013, pp. 997- 1000.
58. Абдуллаев Н.А., **Абдуллаев Н.М.**, Алигулиева Х.В., Керимова А.М., Мустафаева К.М., Мамедова И.Т., Мамедов Н.Т., Немов С.А. Механизм переноса заряда в тонких пленках твердых растворов  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  // ФТП, том 47, выпуск 5, 2013, с. 586 - 589.

*Nadir Məmməd oğlu Abdullayev*

**$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb,Cl>$  bərk məhlulları  
nazik təbəqələrinin quruluşu, elektrik və optik xassələri**

**XÜLASƏ**

Dissertasiya işi  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb,Cl>$  bərk məhlulların nazik təbəqələrində struktur defektlərinin, aşqarlanmanın optik parametrlərinə, elektronların və fononların daşınması hadisələrinə geniş temperatur və maqnit sahəsində təsir mexanizmlərinin müəyyənəşdirilməsinə, həmçinin bu materialların elektron çeviricilərində tətbiqinə həsr olunub.

Nazik təbəqələrin rentgenstruktur, *AQM* və spektroskopiya metodu istifadəsi ilə formalaşma mexanizmi müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, 500 K qızdırılmış müxtəlif altıqlar (optik şüşə, mika, *NaCl*, *KCl*) üzərində termik çökdürmə üsulu ilə bismutla zəngin qaz fazasından əldə olunmuş  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb,Cl>$  tərkiblər, kiçik cəkilər halında buxarlanması ilə əmələ gəlir. 0,3 ÷ 0,4 *мкм* qalınlıqda,  $\sim 10^{-3}$  Pa təzyiq altında  $\sim 2$  nm / s sürətlə çökdürülən nazik təbəqələr, 530 K temperaturda tavlınması ardınca 30 dəqiqə ərzində soyutmadan sonra, daha az defekt konsentrasiyasına malik olur.

Təyin edilmişdir ki,  $\gamma$  - şüalandırma radiasiyası 1245,6 rad – dan çox olarsa defektlər yaratmaqla buraxma əmsalını azaldır, *p*-, *n*-  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb,Cl>$  nazik təbəqələrinin köhnəlməsinə səbəb olur: aşağı dozada şüalandırma 415,2 rad- *p*- tip nazik təbəqələrdə *Tb* aşqarının; 1245,6 rad şüalandırma kristal qəfəsindən radiasiya defeki kimi *Te*- un ionlaşması mexanizmi ilə baş verir.

Müəyyən edilmişdir ki,  $T = 25 - 150$  K temperaturalarda  $Bi_2Te_3 <Cl>$  monokristalların laylarına perpendikulyar istiqamətdə  $T = 130 - 200$  K temperaturalarda  $Bi_2Te_3 <Tb,Cl>$  -da dəyişkən sıçrayış uzunluqlu birözlü sıçrayış keçiriciliyində özünü doğruldan və  $\rho_H(T) = \rho_{H0} \exp(T_0 / T)^{1/2}$  istifadəsi ilə tam təsvir olunan cərəyan daşınma mexanizmi təklif olunmuşdur.

Göstərilmişdir ki, terbium ionları  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$  nanotəbəqələrinə uğurla tətbiq edilib.  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  təbəqələrinin lüminessensiya spektrlərinin yarımınınin əhəmiyyəti kristal ölçülərinin böyük diapozonda paylaşıdırılması ilə səciyyələnir, təbəqələr oksidləri olmadan eynicinsli fazadan ibarətdir və nanokristalidir. Beləliklə, quruluşun 77K - də alınmış lüminessensiyası 543 nm yaşıl şüalanması ilə səciyyələnir ki, burada yüksək intensivlik,  $Tb^{3+}$  ionlarına xas olan aşağıspinli *5d* keçidlərin həyəcanlandırılması zamanı əldə olunur.

Göstərilmişdir ki,  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  nazik təbəqələrində, *KSS* kombinasiya səpilmənin spektrlərində *KS*- aktiv  $E_g^2$  və  $A_{1g}^1$  modlarında 102 və 60 *см*<sup>-1</sup> qiymətlərinə uyğun əlavə iki modların spektral xətləri müşahidə olunur ki, ona görə də bu nazik təbəqələrdə 500 K temperaturunda tavlamanı ən optimal saymaq olar.

**Structure, electrical and optical properties  
solid solution films  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb,Cl>$**

**SUMMARY**

The thesis examines the mechanisms of influence of structural defects on the optical parameters of doping on the transport phenomena of electrons and phonons in a solid solution  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb,Cl>$  films, a wide range of temperature and magnetic field.

With the use of  $X$ - ray structural,  $AFM$  and spectroscopic methods, the mechanism of formation of films obtained by thermal deposition of materials on various substrates (optical glass, mica,  $NaCl$ ,  $KCl$ ) heated to 500  $K$ , has been established.

It has been shown that  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb,Cl>$  compositions, that formed from the bismuth-rich gaseous phase, are fabricated during the evaporation of small amounts.

The films with thickness  $0,3 \div 0,4$  microns deposited at rate of  $\sim 2$   $nm / s$  under pressure of  $\sim 10^{-3}$   $Pa$ , after annealing for 30 minutes at temperature  $\sim 530$   $K$ , followed by cooling, exhibited the lowest defect concentration.

Found that  $\gamma$  - irradiation, radiation is more stimulating 1245.6  $rad$  reduce transmittance, creating defects lead to aging of the films  $p$ -,  $n$ -  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb,Cl>$ : irradiation, low dose 415.2  $rad$  in  $p$ - type films by the mechanism of ionization of impurity  $Tb$ ; irradiation and 1245,6  $rad$  -  $Te$  ionization radiation as defect of the crystal lattice.

The mechanism of charge transport in the direction perpendicular to the layers in  $Bi_2Te_3 <Cl>$  single crystals at temperatures  $T = 25 - 150$   $K$ , and  $Bi_2Te_3 <Tb,Cl>$  single crystals at temperatures  $T = 130 - 200$   $K$ , is satisfactorily described by the expression  $\rho_H(T) = \rho_{H0} \exp(T_0 / T)^{1/2}$ , which is valid for one-dimensional hopping conductivity with the variable hopping length.

The thus obtained structure luminescence at 77 characterized green emission 543  $nm$ , wherein the high intensity is achieved by excitation at low spin  $5d$  transitions characteristic impurity ions  $Tb^{3+}$ . It is shown that terbium ions have been successfully implemented in nano-films  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb>$ .

It has been revealed that after annealing of  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  films at 500 $K$  in the Raman spectrum there are appeared two additional lines at 102  $cm^{-1}$  and 60  $cm^{-1}$ , corresponding to  $E_g^2$  and  $A_{1g}^1$  active modes, the fact that also shows that the film crystallization is a result of annealing

**NADİR MƏMMƏD OĞLU ABDULLAYEV**

**$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3} <Tb,Cl>$**

**BƏRK MƏHLULLARI TƏBƏQƏLƏRİNİN  
QURULUŞU, ELEKTRİK VƏ OPTİK XASSƏLƏRİ**

22 20.01 – yarımqeçiricilər fizikası

Fizika üzrə elmlər doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**

BAKİ - 2014

AMEA-nın mətbəəsində çap olunmuşdur  
Tiraj-50