

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

АЛИ ГАСАН оглы ГУСЕЙНОВ

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СЛОЖНЫХ
ХАЛЬКОГЕНИДАХ ТИПА
 $A^I-B^{III}-C^{VI}$**

2211.01 – Физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

*диссертации на соискание ученой степени
доктора наук по физике*

БАКУ- 2014

**Работа выполнена в Бакинском Государственном
Университете**

Научные консультанты: Член-корреспондент НАНА,
профессор **А.Г.КЯЗИМ-ЗАДЕ**
Доктор физико-математических
наук, профессор **В.М.САЛМАНОВ**

Официальные оппоненты: Доктор физико-математически
наук, профессор **Г.Х.АЖДАРОВ**
Доктор физико-математических
наук, профессор **Р.М.САРДАРЛЫ**
Доктор физико-математических
наук, профессор **Т.Г. ИСМАИЛОВ**

Ведущая организация: Азербайджанский Технический Уни-
верситет, кафедра физики.

Защита диссертации состоится “ 25 ” “ сентября ” 2014 г. в
16⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета D.02.012
при Бакинском Государственном Университете по адресу: AZ-
1148, г. Баку, ул.3. Халилова, 23, Бакинский Государственный
Университет, основной корпус, аудит. № 310.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке
Бакинского Государственного Университета.

Автореферат разослан « 16 » июля _____ 2014 г.

**Ученый секретарь
Диссертационного Совета
D.02.012**

доц. М.Р. Раджабов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время тройные халькогенидные соединения привлекают все больший интерес в связи с тем, что они обладают комплексом исключительно важных свойств и находят широкое применение в различных областях новой техники. Всесторонние исследования физических свойств и разработка стандартной технологии синтеза, выращивания монокристаллов и получения тонких пленок каждого из этих соединений позволяют полностью раскрыть их практическую значимость и перспективы внедрения в производстве электронных приборов.

На концентрационном треугольнике элементов $A^I - B^{III} - C^{VI}$, на основе выполнения условий нормальной валентности и равенства определенному числу концентрации электронов, выявлены несколько классов тройных халькогенидов с общими формулами $A^I B^{III} C_2^{VI}$, $A^I B_3^{III} C_5^{VI}$, $A^I B_5^{III} C_8^{VI}$, $A^I B_{11}^{III} C_{17}^{VI}$ и $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. Двухкатионные халькогениды типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ в основном обладают решеткой близкой к решетке халькопирита $CuFeS_2$ и являются недефектными соединениями, относящимися к алмазоподобным полупроводниковым соединениям. Ярким представителем класса соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$ является соединение $CuInSe_2$, обладающее рекордновысоким значением коэффициента поглощения, среди известных полупроводниковых веществ. В процессах синтеза и выращивания монокристаллов соединения $CuInSe_2$, в них образуются анионные и катионные вакансии, а также разные анион-катионные упорядоченности в тетраэдрическом расположении в подрешетках анионов и катионов. Эти образования существенным образом определяют физические свойства соединения и являются проблематичной задачей в разработке технологии синтеза и выращивания монокристаллов соединения $CuInSe_2$ с управляемыми концентрациями вакансий анионов и катионов в кристаллической решетке. Это соединение и его твердые растворы с соединением

$CuGaSe_2$, находят широкое применение в изготовлении высокоэффективных преобразователей электромагнитного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазона, в том числе солнечного излучения.

Соединения типа $A^I B_3^{III} C_5^{VI}$, $A^I B_5^{III} C_8^{VI}$, $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$, $A_2^I B_4^{III} C_7^{VI}$ являются полупроводниковыми соединениями с дефектной структурой. Они образуются в результате синтеза из двух бинарных компонентов типа $A_2^I C^{VI}$ и $B_2^{III} C_3^{VI}$, одно из которых является также дефектным соединением. С практической точки зрения соединение $AgIn_5S_8$, являющееся представителем группы соединений типа $A^I B_5^{III} C_8^{VI}$, считается сильнолюминесцирующим полупроводником. Оно обладает дефектной структурой типа кубической шпинели. Анион и катионные вакансии кристаллической решетки образуют донорные и акцепторные центры, которые способствуют возникновению активного канала излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар. Таким образом, сильнолюминесцирующее свойство $AgIn_5S_8$, позволило изготовить на его основе светодиоды, излучающие электромагнитное излучение видимого диапазона.

Соединение $AgIn_5S_8$, является самым термодинамически устойчивым соединением среди других тройных халькогенидов образующихся в системе $Ag - In - S$. Оно плавится конгруэнтно и имеет дистектическую точку на диаграмме состояния бинарной системы $Ag_2S - Ag_2S_3$ и широкую область гомогенности. Несмотря на уже имеющиеся и получившие общее признание область применения соединения $AgIn_5S_8$ в полупроводниковой оптоэлектронике, многие важные фундаментальные параметры, даже такие как ширина запрещенной зоны, эффективные массы электронов проводимости и дырок вблизи центра зоны Бриллюэна этого соединения, до сих пор не уточнены. Поэтому, в диссертационной работе уделено пристальное внимание к исследованию физических свойств монокристалла и тонких пленок со-

единения $AgIn_5S_8$. Класс полупроводниковых соединений типа $A^I_3B^III_5C^{VI}_9$ обнаруженных в концентрационном треугольнике $A^I - B^III - C^{VI}$ впервые выявлены и широкомасштабно исследованы в наших работах. К ним относятся соединения $Cu_3In_5Se_9$, $Cu_3Ga_5Se_9$, $Cu_3Ga_5S_9$, $Ag_3In_5Se_9$, $Ag_3Ga_5Se_9$, $Ag_3Ga_5S_9$ и $Cu_3In_5S_9$. Первичные исследования электрофизических и оптоэлектронных свойств этих соединений выявили ряд свойств представляющих практические и теоретические интересы. Например, подвижность электронов в $Cu_3In_5Se_9$ на порядок больше, чем в $CuInSe_2$ при одинаковых концентрациях носителей заряда. Соединение $Cu_3In_5Se_9$ плавится конгруэнтно, а $CuInSe_2$ – инконгруэнтно, т.е. синтез соединения и выращивание монокристаллов $Cu_3In_5Se_9$ технологически проще, чем соединения $CuInSe_2$. Свойства высоко-фоточувствительного соединения $Cu_3Ga_5Se_9$ легко управляются методами термической диффузии и лазерного отжига. В кристаллах $Cu_3Ga_5S_9$ в интервале частот 500 – 4000 Гц обнаружено понижение диэлектрической проницаемости за счет диэлектрической потери. В монокристаллах $Ag_3In_5Se_9$ выявлена осцилляция тока, стимулированная электрическим полем. Показана аналогия энергетической зонной диаграммы $Ag_3In_5Se_9$ с диаграммой соединения $GaAs$. В монокристаллах $Ag_3Ga_5Se_9$ обнаружены очень быстрые каналы рекомбинации неравновесных носителей тока, а поверхностные электроны проводимости в монокристаллах $Ag_3Ga_5S_9$ очень чувствительны к влажности окружающей среды.

Все эти указанные свойства соединений типа $A^I_3B^III_5C^{VI}_9$ являются требуемыми в решениях актуальных проблем в области приборостроения современной полупроводниковой электроники.

Разработка оптимального технологического режима синтеза выращивания монокристаллов и получения тонких пленок со-

единений типа $A^I_3B^III_5C^{VI}_9$ позволили провести тщательный физико-химический анализ, определить группу симметрии и вид элементарной ячейки кристаллической решетки, исследовать электрофизические, термо- и фотоэлектрические и оптические явления в полученных соединениях и многослойных структурах на их основе.

Цель работы. Целью настоящей работы явилась разработка методов синтеза, выращивания монокристаллов и тонких пленок тройных халькогенидов, содержащие наименьшее количество неуправляемых технологических факторов, влияющих на свойства полученных материалов, а также определение параметров равновесных и неравновесных носителей тока в монокристаллах и тонких пленках синтезированных соединений, изучение механизмов фотоэлектрических явлений токопрохождения, в гетероструктурах изготовленных на основе тройных халькогенидов, выявление возможных областей практического применения исследованных соединений и многослойных структур на их основе.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели в работе были сформулированы следующие задачи исследования:

1. Ознакомление с содержанием работ, посвященных исследованию свойств тройных халькогенидов типа $A^I - B^III - C^{VI}$ и составление краткого литературного обзора, посвященного соединениям, представляющим практический и научный интерес.
2. Изучение кристаллических структурных особенностей монокристаллов соединений типа $A^I_3B^III_5C^{VI}_9$ и выявления области гомогенности соединения $AgIn_5S_8$ на диаграмме состояния тройной системы $Ag - In - S$.
3. Экспериментальный выбор оптимального технологического режима синтеза, выращивания монокристаллов тройных халькогенидов, разработка метода получения тонких пленок имеющих стехиометрический состав исходных материалов.
4. Изучение явления переноса заряда в монокристаллах и

тонких пленках тройных халькогенидов при наличии градиентов температуры и электрического поля в образцах.

5. Определение параметров электронов и дырок в зонах вблизи центра зоны Бриллюэна, локальных уровней, центров рекомбинации неравновесных носителей тока в тройных халькогенидах.

6. Исследование влияния электрического поля и электромагнитного излучения на параметры медленных и быстрых центров рекомбинации неравновесных носителей тока в монокристаллах тройных халькогенидов.

7. Определение роли собственных дефектов кристаллической решетки (вакансии анионов и катионов) в процессе рекомбинации неравновесных носителей тока.

8. Исследование влияния мощного лазерного излучения на динамику дислокации введенных в кристалл термической диффузией легколетучих компонентов тройных халькогенидов.

9. Определение механизма излучательной рекомбинации неравновесных носителей тока с помощью исследования фото- и катодолюминесценции в монокристаллических образцах и тонких пленках тройных халькогенидов.

10. Изготовление гетероструктуры тонких слоев соединений тройных халькогенидов и двойных полупроводниковых соединений со слоистой и цепочечной кристаллической структурой. Исследование физических свойств полученных гетероструктур и определение перспективы их практического применения в области полупроводниковой электроники.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Новшество в приемах технологии выращивания монокристаллических слитков и тонких пленок соединений тройных халькогенидов с воспроизводимыми физическими свойствами, в разных слитках и пленках полученных при определенных режимах технологической установки.

2. Последовательности моды акустических и оптических колебаний кристаллической решетки соединений типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$ отличаются от последовательности мод аналогичных колебаний

решетки соединений $A^I B^{III} C_2^{VI}$.

3. В интервале температуры 300 – 500 К рассеяние носителей заряда в монокристаллах $AgIn_5S_8$ происходит на диполях противоположно заряженных примесей.

4. В интервале температуры 100 – 230 К в монокристаллах $Ag_3In_5Se_9$ рассеяние носителей заряда происходит на акустических колебаниях решетки, а в интервале 250 – 450 К на ионизованных примесях.

5. Возникновение колебаний тока в $Ag_3In_5Se_9$, обусловленных электрическим полем и ИК-облучением, объясняется возникновением акустических доменов и изменением сечения захвата рекомбинационных уровней электрическим полем.

6. Облучением монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ мощным лазерным излучением при определенных условиях, приводит к образованию катионных вакансий и заполнению анионного узла решетки катионами или избыточными атомами меди.

7. Излучательная рекомбинация неравновесных носителей тока в $Cu_3Ga_5Se_9$ обусловлены межзонными переходами, а также переходами зона-примесь и примесь-примесь.

8. Генерационно-рекомбинационные процессы носителей заряда в $AgIn_5S_8$ объяснимы в рамках представленной модели зонной диаграммы.

9. Для описания прямого и обратного смещения гетероперехода на границе раздела соединений тройного и бинарного халькогенидов, является тунельно-рекомбинационный механизм с преобладанием рекомбинационного механизма в теории гетеропереходов.

10. Влияние освещения гетероструктуры $ZnO - Cu_3Ga_5Se_9$ со стороны широкозонного полупроводника на токи обратного смещения объяснима в рамках представленной модели энергетической диаграммы гетеропереходов.

Научная новизна.

- Для исследованных тройных халькогенидов типа

$A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$, определена пространственная группа симметрии $[D_{6h}^I (P6/mmm)]$ кристаллической решетки, характер взаимодействия между атомами, форма нормальных колебаний и ряд важных кристаллографических постоянных кристаллов.

- Построены энергетические зонные диаграммы монокристаллов $AgIn_5S_8$, $Ag_3In_5Se_9$, $Cu_3Ga_5Se_9$, вблизи центра зоны Бриллюэна и определены ширины запрещенной зоны и глубины залегания примесных уровней в запрещенной зоне кристаллов $Cu_3In_5Se_9$, $Ag_3Ga_5Se_9$, $Ag_3Ga_5S_9$, $Cu_3Ga_5Se_9$.

- Определены механизмы токопрохождения в монокристаллах $AgIn_5S_8$, $Ag_3In_5Se_9$ и $Cu_3Ga_5Se_9$, а также эффективные массы плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне. Установлена зависимость поверхностного токопрохождения в $Ag_3In_5S_9$ от влажности окружающей среды.

- Обнаружены автоколебания тока в $Ag_3In_5Se_9$ стимулированные электрическим полем и ИК-излучением. Построена модель полностью объясняющая возникновение осцилляций тока всех видов в монокристаллах $Ag_3In_5Se_9$.

- Определен механизм влияния мощного лазерного облучения на структуру дефектного полупроводникового кристалла и вычислены параметры, являющиеся критериями изменения концентрации анионной и катионной вакансий при лазерном отжиге кристалла.

- Определены спектры излучательной рекомбинации в широком диапазоне температуры и уровня оптического и электронного возбуждения в монокристаллах $CuInSe_2$, $AgIn_5S_8$, $Cu_3Ga_5Se_9$, $Cu_3In_5Se_9$, $Ag_3In_5S_9$, $Cu_3Ga_5S_9$.

Объяснены механизмы излучательных оптических переходов в изученных кристаллах.

- Построены энергетические диаграммы изотипных и анизотипных гетеропереходов на основе соединений тройных и двойных халькогенидов ($CuInSe_2 - GaSe$, $CuInSe_2 - GaS$,

$CuInSe_2 - CdS$, $Cu_3In_5Se_9 - CdS$ и $Cu_3Ga_5Se_9 - CdS$). Аргументированы причины высокого уровня тока обратного смещения в этих гетероструктурах.

- Описаны механизмы токопрохождения через гетеропереходы $ZnO - CuInSe_2$, $ZnO - Cu_3In_5Se_9$, $GaP - CuInSe_2$, $ZnO - Cu_3Ga_5Se_9$. Определены виды энергетической диаграммы в этих гетеропереходах. Объяснены механизмы изменения тока насыщения в гетероструктуре под действием света.

Практическая ценность полученных результатов заключается в следующем:

- Разработан новый вариант термического испарения веществ для получения тонких пленок сложных полупроводниковых соединений, содержащих в своем составе легколетучие компоненты.

- Изготовлены лабораторные образцы терморезистора на основе $Ag_3Ga_5Se_9$.

- Изготовлены кондуктометрические датчики влажности на основе соединения $Ag_3Ga_5S_9$.

- Предложен способ изготовления *p-n* структуры на основе сложного полупроводника с дефектной кристаллической структурой (на примере $AgIn_5S_8$).

- На основе линейной зависимости частоты осцилляции фототока от длины волны излучения в монокристаллах $Ag_3In_5Se_9$ показана возможность изготовления измерителя скорости объектов движущихся со скоростью близкой к скорости света.

- Изготовлены фоторезисторы на основе монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ для приема концентрированного электромагнитного излучения, работающего в режиме постоянного освещения, а также – модуляции интенсивности освещения с частотой от нуля до 100 кГц.

- Изготовлены фотоэлектрический преобразователь солнечного излучения с эффективностью 9,3 % на основе гетероструктуры *p* - $CuInSe_2$ / *n* - ZnO .

- Показана возможность изготовления оптрона на основе

гетероструктуры $ZnO - Cu_3Ga_5Se_9$ в качестве фотоприемника и светодиода на основе $GaAs$.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: II Всесоюзной конференции халькогенидов и кислородосодержащих полупроводников (Черновцы 1986), XX Всесоюзном съезде по спектроскопии (Киев, 1988), Всесоюзной конференции «Фотоэлектрические явления в полупроводниках» (Ташкент, 1989), II Всесоюзной конференции «Фотоэлектрические явления в полупроводниках» (Ашхабад, 1991), Республиканской научной конференции «Физика-93» (Баку, 1993), III и IV Республиканской научной конференции «Fizikanın aktual problemləri» (Баку, 2004, 2006, 2007, 2008), XVIII международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва, 2004), Международной научной конференции «Fizika-2005» (Баку, 2005), Международной конференции «E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting» (Страсбург, Франция, 2006), Международной конференции «218th ESC Meeting Las Vegas.» (Лас Вегас, США 2010), Международной конференции «Conf. Proce. of 6th Inter. Conf. on Tech. and Phys. Prob. of Pow. Eng. (ICTPE)» (Тегеран, Иран, 2010), Международной конференции «Vəgraolunan enerji mənbələrində istifadə olunan prob. və perspektiv.» (Баку, 2012) а также обсуждались на семинарах кафедры «Физики полупроводников» и на семинарах физического факультета БГУ (Баку, 1985-2013).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 45 статьях и 30 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 317 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка и 3 таблицы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 207 наименований.

ОСНОВНЫЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, аргументирована критерия выбора объекта исследований, сформулирована цель, научная новизна, практическая значимость

проделанной работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, приводятся данные о степени апробации и публикации, кратко изложено основное содержание отдельных глав.

В первой главе представлены критерии образования и результаты исследования физическо-химических свойств, тройных халькогенидов образующихся в концентрационном треугольнике $A^I - B^{III} - C^{VI}$. Установлен порядок выбора объектов исследования, среди многочисленных соединений тройных халькогенидов в системе $A^I - B^{III} - C^{VI}$, а так же представлен краткий литературный обзор о выбранных объектах. Показаны технологические аспекты синтеза, выращивания монокристаллов и получения тонких пленок исследованных соединений, а также результаты спектроскопических исследований колебания атомов кристаллической структуры, поглощения и диффузного отражения электромагнитного излучения в полученных образцах. Описан метод получения тонких пленок тройных халькогенидов. Из анализа ИК спектров методом Крамерса-Кронига определены силы осцилляторов и константы затухания поперечных и продольных оптических мод колебаний атомов кристаллических структуры соединений $Cu_3Ga_5Se_9$, $Cu_3Ga_5S_9$, $Cu_3Ga_5Te_9$, $Cu_3In_5S_9$, $Ag_3Ga_5Se_9$, $Ag_3Ga_5S_9$, $Ag_3In_5Se_9$, $Ag_3In_5Te_9$. Установлено, что постоянные силы связи атомов несколько уменьшаются при замене атомов галлия атомами индия в изученных кристаллах.

На монокристаллических образцах $Cu_3Ga_5Se_9$ и $Cu_3In_5Se_9$ изучены спектры коэффициента поглощения при разных температурах и спектр диффузного отражения от $Cu_3Ga_5Se_9$. Тем самым, более точно интерпретированы результаты фотоэлектрических и электрических измерений, проводимых другими авторами.

В отдельном параграфе отражены особенности физических свойств тройных халькогенидов системы $A^I - B^{III} - C^{VI}$. Сравнивая физические свойства соединений $CuGaSe_2$ и $Cu_3Ga_5Se_9$, показано, что соединение $Cu_3Ga_5Se_9$ имеет ряд преимуществ,

перед соединением $CuGaSe_2$, в области применения их в фотоэлектронике, т.к. $Cu_3Ga_5Se_9$ плавится конгруэнтно и технология синтеза и выращивания монокристаллов и тонких пленок проще. $Cu_3Ga_5Se_9$ является дефектным полупроводником и физические свойства его, существенным образом зависят от собственных дефектов кристаллической решетки. Контролируя концентрации этих дефектов, можно добиться вариации физических свойств этого соединения.

Во второй главе отражены результаты исследований электрофизических и термоэлектрических явлений в тройных халькогенидах. В монокристаллах $AgIn_5S_8$ в интервале температуры 100 ÷ 300 К проводимость обусловлена ионизацией донорного уровня с глубиной залегания 0,26 эВ. В области температур 300 ÷ 500 К доминирующим механизмом в рассеянии носителей тока является дипольное рассеяние.

Механизм токопрохождения в монокристаллах и некоторые параметры носителей заряда в монокристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$ выяснены исследованиями температурной зависимости подвижности неосновных носителей заряда и дифференциальной термо-э.д.с. В интервале 160 ÷ 225 К подвижность растет по квадратичному закону с ростом температуры. С увеличением температуры в интервале 225 ÷ 275 К подвижность более резко повышается. Такой ход зависимости можно объяснить увеличение дырок когерентными акустическими фононами. Выше 225 К в проводимости участвуют более подвижные дырки валентной зоны, т.е. валентная зона состоит из нескольких подзон, которые отличаются эффективной массой плотности состояния. При 275 К подвижность дырок проходит через максимум и резко уменьшается с ростом температуры. Видимо, выше 275 К происходит рассеяние дырок на оптических фононах. Около 390 К чувствуется склонность μ_p к насыщению.

Исследованы электропроводности моно- и поликристаллических образцов $Ag_3Ga_5S_9$ при разных температурах, напряженностях электрического поля и количества содержания влаги в различных средах, где был установлен кристалл. Полученные резуль-

таты позволили изготовить кондуктометрические датчики влажности. При попадании влаги на поверхность влагочувствительного элемента (кристалла), его сопротивление уменьшается пропорционально влажности за счет увеличения поверхностной проводимости. Характеристики преобразования датчиков линейны, стабильны в диапазоне температур 200 – 500 К. Датчики обладают существенно меньшей инерционностью. Существенным преимуществом датчика является то, что пары органических веществ (бензол, толуол, дихлорэтан, бензин, ацетон) не изменяют электрическое сопротивление датчика.

В интервале температур 150 ÷ 210 К в $Ag_3In_5Se_9$ рассеяние неравновесных дырок происходит, в основном, на акустических колебаниях решетки. Выше 210 К подвижность дырок почти остается постоянной, а при 300 К она равна $320 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. По данным литературы подвижность электронов проводимости в $Ag_3In_5Se_9$ при 300 К равна $120 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Значит неравновесные дырки в $Ag_3In_5Se_9$ при комнатной температуре более подвижны, чем электроны проводимости. Отсюда можно сделать вывод, что при сравнимых концентрациях электронов проводимости и дырок электропроводность будет обусловлена, в основном, дырками. При комнатной температуре, эффективная масса электронов проводимости составляет $\approx 0,3 m_0$. Из температурной зависимости электропроводности в интервале 200 ÷ 450 К найдена энергия активации (0,44 эВ) основных носителей заряда в $Ag_3In_5Se_9$.

Третья глава посвящена исследованию фотоэлектрических явлений в тройных халькогенидах. Область фоточувствительности на типичных спектрах фототока в монокристаллическом $AgIn_5S_8$ при 300 К охватывает область длин волн 0,3 ÷ 1,25 мкм. На спектрах наблюдаются два экстремальных максимума. Длинноволновой максимум соответствует 1,65 эВ энергии излучения. С понижением температуры этот максимум смещается в сторону коротких волн и при 200 К ему соответствует 1,67 эВ. Второй максимум в обоих спектрах находится при 2,06 эВ и в интервале

200 ÷ 300 К не изменяет своего положения. Наличие долговременной релаксации неравновесной проводимости, свидетельствует о существовании уровней прилипания в кристалле. Высокое электрическое поле в монокристаллах $Ag_3In_5Se_9$ в определенном интервале температуры индуцирует полосы примесной фотопроводимости, при этом с увеличением напряженности поля амплитуда пика в спектре проводимости увеличивается. Начиная с некоторого значения напряженности поля, при облучении образца ИК-излучением, возникает низкочастотная осцилляция тока, выраженная в виде периодически повторяющихся импульсов различной формы. Температурная зависимость фототока монокристаллов показала, что около 210 К в кристаллах $Ag_3In_5Se_9$ происходит смена механизма фотопроводимости. Спектры фототока $Ag_3In_5Se_9$ снимались тоже при 210 К (рис. 1). В интервале 0,5-1 эВ появилась примесная фотопроводимость, стимулированная электрическим полем. Как видно из рисунка с увеличением напряженности электрического поля на спектре ФП зарождается новая примесная полоса.

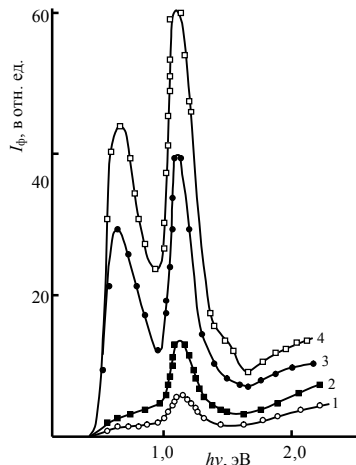


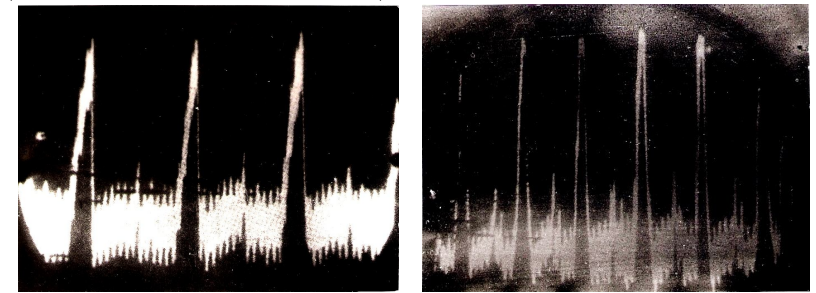
Рис. 1. Спектры фототока в $Ag_3In_5Se_9$, при 210 К. E: 1 – 40; 2 – 100; 3 – 318; 4 – 500 В/см.

В настоящее время низкочастотная осцилляция тока, обусловленная влиянием электрического поля на эффект захвата носителей тока глубокими рекомбинационными центрами, обнаружена в леги-

рованном $n-Ge, GaAs, CdS$. Подобное явление впервые обнаружено и изучено нами в монокристаллах трехэлементного полупроводникового соединения. $Ag_3In_5Se_9$.

Установлено, что при 230 К в вольт-амперной характеристике кристалла в направлении, перпендикулярном кристаллической оси \vec{C} , наблюдается сублинейность и насыщение тока. Причиной этого является акустоэлектрический эффект. Однако, возникновение низкочастотной осцилляции свидетельствует о том, что в кристалле имеются уровни прилипания, у которых сечение захвата зависит от напряженности поля.

Осциллограмма колебаний тока при $T=213$ К; $E=600$ В/см и $\lambda=1,135$ мкм, показана на рисунке 2, а. Передний фронт большого импульса (первый вид колебания) сформирован постепенным возрастанием тока с малыми колебаниями. После достижения определенного максимального значения тока, происходит мгновенная релаксация и ток уменьшается до темного уровня. Затем наблюдаются высокочастотные колебания (частота колебания $\nu = 200$ Гц) в сумме второго вида колебания с частотой 53 Гц.



а) б)

Рис. 2. Осциллограмма колебаний тока в $Ag_3In_5Se_9$. а)

$T=213$ К, $E=600$ В/см, $\lambda=1,135$ мкм; б) $T=213$ К, $E=600$ В/см, $\lambda=1,130$ мкм.

Между двумя большими импульсами видно еще два маленьких импульса, которые будем называть колебаниями третьего вида. При уменьшении длины волны возбуждающего излучения до 1,130 мкм частота всех колебаний уменьшается (рис. 2, б). Первый вид колебания имеет частоту $\nu_1 = 10$ Гц, второй вид $\nu_2 = 10$ Гц, а третий – $\nu_3 = 10$

Гц.

Выше изложенные характеристики осцилляций тока, стимулированные электрическим полем и ИК-излучением, совместно с результатами ранних работ по изучению свойств $Ag_3In_5Se_9$, позволяют интерпретировать наблюдаемые колебания тока в рамках известной модели. Наиболее подходящей моделью для описания наших результатов является трехуровневая модель (рис. 3). В этой модели рассматриваются центры рекомбинации трех типов. Ловушки создающие глубокий уровень II, служат центрами рекомбинации электронно-дырочных пар. Уровень III действует как центр прилипания для дырок. Они опустошаются в достаточно сильных полях за счет уменьшения коэффициента захвата дырок $\sigma_s(E)$ при их разогреве, а также за счет увеличения коэффициента выброса захваченных дырок в силу эффекта автоионизации. Наконец, ловушки с уровнем I обмениваются только с электронами зонной проводимостью и их роль состоит в накоплении отрицательного объемного заряда достаточной величины. При высвобождении дырок с уровня III резко возрастает темп рекомбинации через уровень II, что и приводит к падению концентрации электронов, ответственных за проводимость. Мелкий уровень прилипания D, опустошается при относительно слабых полях. Таким образом, объясним механизм возникновения колебания тока, выраженный на осциллограмме рис. 2.

Полевая зависимость сечения захвата уровня I, стимулирует примесную фотопроводимость при возбуждении образца ИК-излучением в интервале $1,120 \div 1,200$ мкм и $1,560 \div 1,750$ мкм. Эти свойства позволяют изготавливать селективные фотоприемники с высокой разрешающей способностью для работы в указанном интервале длины волны ИК-излучения. Учитывая, что длина волны излучения полупроводникового лазера на основе $GaAs$ попадает на второй интервал фоточувствительности, стимулированные электрическим полем электрические колебания, могут быть использованы для определения скорости перемещения тела, методом Доплера. Согласно эффекту Доплера, если объект движется относительно неподвижного приемника, то

скорость движущегося объекта $v_{об}$, можно определить по формуле:

$$\bar{v}_{об} = v_c \left(1 - \frac{\lambda_{отп}}{\lambda_{ист}} \right),$$

где v_c – скорость света, $\lambda_{ист}$ – длина электромагнитной волны, направленной на объект, $\lambda_{отп}$ – длина электромагнитной волны, отраженной от объекта и принятой приемником излучения. Если подобрать длину волны направленного излучения $\lambda_{ист} = 1750$ нм, то изменение длины волны в интервале $1650 - 1900$ нм, т.е. на 350 нм позволило бы определить скорость движущегося объекта в интервале от $-0,06 \cdot v_c$ до $+0,08 \cdot v_c$. Таким образом, диапазон измерения скорости движущегося объекта составит $\pm (0,6 \div 1,0)v_c$.

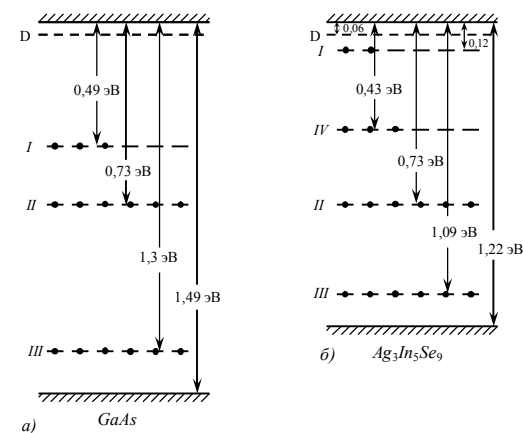


Рис. 3. Энергетическая зонная диаграмма кристаллов $GaAs$ (а) и $Ag_3In_5Se_9$ (б).

Для изготовления гомопереходов на основе дефектного полупроводника $AgIn_5S_8$ предложен новый способ изготовления гомопереходов. Суть этого способа заключается в том, что при лазерном отжиге в сложных полупроводниковых соединениях, содержащих катионные или анионные вакантные узлы в кри-

сталлической решетке, происходит инверсия типа электрической проводимости и, таким образом, образуется гомопереход между облученным и необлученным участками кристалла. Подбирая длины волн и мощность сканированного лазерного излучения для конкретного кристалла (с учетом спектра коэффициента поглощения кристалла) можно управлять формой, глубиной залегания и шириной $p-n$ гомоперехода и при этом изготовить точечные полупроводниковые диоды или транзисторы.

Данный новый метод применен для изготовления гомопереходов на основе дефектного полупроводника $AgIn_5S_8$. Монокристаллы трехэлементного полупроводника $AgIn_5S_8$ с электронной проводимостью, содержит вакантные катионные и анионные узлы в кристаллической решетке. Превращение $n-AgIn_5S_8$ в полупроводник с дырочной проводимостью, т.е. p -типа обусловлено тем, что в результате облучения его мощным лазерным излучением, ионизированные атомы серебра перемещаются в вакансии серы, вследствие чего происходит компенсация доноров и образуются дополнительные акцепторы.

Энергия ионизации атома серебра в кристалле $AgIn_5S_8$ равна минимальной ширине запрещенной зоны $E_g = 1,89\text{эВ}$, а электронное сродство серебра $E = 1,39\text{эВ}$. Следовательно, энергия связи перемещаемого атома $\chi = 1,55\text{эВ}$. Отсюда видно, что энергия кванта излучения лазера должна быть: $h\nu \geq 1,55\text{эВ}$, т.е. длина волны лазерного луча должна быть: $\lambda \leq 0,79\text{мкм}$. Поэтому мы выбираем лазер ЛТИ-701 с $\lambda = 0,535\text{мкм}$. Мощность излучения лазера можно изменить в зависимости от частоты следования импульсов и тока лампы накачки квантрона. $p-n$ структура изготовленная из $AgIn_5S_8$ способом лазерного отжига при мощности излучения 2Вт/мм^2 обладает выпрямляющим свойством. Характеристики их отличаются от идеальной характеристики гомоперехода. Однако, во всех полученных характеристиках в очень узких интервалах напряженности приложенного поля наблюдается преобладание генерационно - рекомбинационного

тока, который в остальных интервалах напряженности сменяется током, обусловленным высоким уровнем инжекции.

Монокристаллические образцы $Cu_3Ga_5Se_9$ имеют различные удельные электропроводности в зависимости от метода их выращивания. Поэтому, исследование фотоэлектрических свойств, проводилось параллельно на образцах трех серий. Первая серия образцов была изготовлена из монокристаллических слитков, выращенных при медленном охлаждении сплава сразу после синтеза. Эти образцы в дальнейшем будем обозначать через «А». Образцы, выращенные методом зонной перекристаллизации, будем обозначать «В», выращенные методом Бриджмена-Стокбаргера – через «С». Освещение образцов при различных температурах П-образным световым импульсом лампы накаливания, показало, что в них отсутствуют уровни прилипания, способные удерживать неравновесные носители заряда длительное время (хотя бы несколько часов). Лишь в некоторых образцах из серии «С», была обнаружена релаксация фототока в течении нескольких минут. Поэтому во всех образцах, за исключением последних, фотопроводимость исследовалась в режиме модуляции (частотой 80 Гц) освещенности кристалла при фиксированной или изменяющейся с постоянной скоростью температуре. Спектр фототока при 233 К в образцах «А» охватывает область энергии излучения $1,5 \div 2,2\text{эВ}$ и делится на три характерных участка. К первому участку относится интервал $1,5 \div 1,65\text{эВ}$, где расположен длинноволновый край спектра. Максимум спектра фототока находится при $1,71\text{эВ}$. При температуре 233 К в образцах «А» наблюдаются следующие критические энергии: $1,6; 1,71$ и $1,92\text{эВ}$. Здесь значение $1,71\text{эВ}$ является минимальной шириной запрещенной зоны $Cu_3Ga_5Se_9$ при данной температуре. Энергия $1,92\text{эВ}$, также описывает переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. При этом можно предположить, что конечное энергетическое состояние, которое находится примерно на $0,21\text{эВ}$ выше дна зоны проводимости, обладает большой крутизной по параметру $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$, чем у дна зоны про-

димости. Это мнение будет подтверждено в дальнейших рассуждениях. Однако, наличие оптического перехода, высотой 1,97 эВ, уже наблюдалось из спектра диффузного отражения. Одним из наиболее интересных свойств кристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$, является то, что при температуре жидкого азота, образцы почти не фоточувствительны, а с нагревом кристалл начинает более заметно чувствовать свет и светочувствительность неуклонно возрастает с ростом температуры до 350 К. Термическая активация фототока в интервале 200 ÷ 320 К обусловлена изменением подвижности неравновесных носителей тока с увеличением температуры за счет увеличения времени релаксации. Такой вывод исходит из того, что подобная зависимость фототока от температуры наблюдается и у предварительно отожженных образцов «А» при высоком уровне возбуждения. В зависимости $I_\phi(T)$ в интервале 342 ÷ 380 К, ток увеличивается в два раза с ростом температуры. Если принять во внимание то, что выше 342 К происходит инверсия населенности электронов, то можно заключить, что изменение тока обусловлено уменьшением эффективной массы электронов проводимости, при переходе их из нижней подзоны в верхнюю, следовательно, кратность увеличения тока указывает на кратность увеличения подвижности электронов. Таким образом:

$$\mu_{n2} = 2\mu_{n1},$$

где: μ_{n1} – подвижность электронов в первой подзоне, μ_{n2} – во второй подзоне. Таким образом, можно сказать, что принятая модель удовлетворяет нас для описания механизма фотопроводимости в кристаллах «А» и наоборот, находит экспериментальное подтверждение.

Кристаллы из серии «В», как и кристаллы «А», обладают *n*-типом проводимости. В процессе выращивания кристаллов «В» легколетучие компоненты Se и Ga десорбируются из жидкой фазы и в ампуле создают определенное давление пара. Поэтому кристаллы «В», по сравнению с кристаллами «А» и «С», получают низкоомными, при комнатной температуре удельная электропроводность образцов «В» составляет $7,4 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

После лазерного отжига кристаллы «В», подобно кристаллам «А», становятся высокоомными и более светочувствительными при высоких температурах. Температурная зависимость фототока образцов «В» имеет сложный характер. Однако, общая тенденция возрастания фототока с увеличением температуры в интервале 240 ÷ 400 К сохраняется и в этих кристаллах. Сложную зависимость $I_\phi(T)$ свежеизготовленных образцов «В» трудно объяснить. Однако, после лазерного отжига она упрощается и почти повторяет зависимость $I_\phi(T)$ в монокристаллах «А» – $Cu_3Ga_5Se_9$. Эти результаты дают нам основания идентифицировать механизм возникновения фотохимической реакции в «А» и «В» кристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$.

Удельная электропроводность образцов, вырезанных из монокристаллических слитков из серии «С», при 295 К имеет значение $(3 \div 4) \times 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Электропроводность образцов «С» больше, чем электропроводность образцов «А» и меньше, чем у образцов «В» при данной температуре. Спектр фотопроводимости кристаллов «С» содержит характерные участки, наблюдаемые в образцах «А» и «В».

Исследование кинетики фотопроводимости показало, что кристаллы «С» содержат уровни прилипания. Спектр фотопроводимости этих образцов можно измерять при постоянном освещении, т.к. стационарный режим устанавливается в течении нескольких минут. Медленные центры рекомбинации имеют характерные времена жизни 220 и 590 сек. Проявление медленных центров рекомбинации в процессе диффузии селена, видимо, связано с проникновением определенной части атомов селена в междоузельное пространство в кристаллической решетке. Такие атомы могут образовывать мелкие акцепторные центры в запрещенной зоне. Приведенные факты позволяют в следующем порядке представлять процессы отжига образца в парах селена и лазерного отжига. Диффузия селена в кристалл сопровождается занятием атомов мест в междоузлиях или в анионных вакансиях. Оба процесса приводят к уменьшению равновесной концентра-

ции основных носителей тока – электронов. При последующем лазерном отжиге, атомы селена, находящиеся в междоузлиях, получают дополнительную энергию в пространстве сильно возбужденных атомов и легко занимают энергетически более выгодное состояние, т.е. анионную вакансию. Наряду с этим, в процессе лазерного отжига в этих образцах, подобно вышеописанным, возбужденные подвижные катионы меди, также могут перейти на вакантные узлы. Исходя из этого, мы называем воздействие мощного лазерного излучения лазерным отжигом.

Исследование спектра фотопроводимости $Cu_3In_5Se_9$ проводилось в режиме модуляции интенсивности возбуждающего луча. При использованной частоте модуляции 80 Гц, длительность светового импульса была много больше времени инерции и релаксации стационарного фототока. Кристаллы имеют фоточувствительность в интервале 0,8 ÷ 1,55 эВ. С понижением температуры от 300 до 77 К, чувствительность увеличивается в $\sim 10^2$ раз. Энергия, соответствующая ширине запрещенной зоны, вычисленная из спектров фотопроводимости по критерию Мосса, равна 1,07 и 0,96 эВ при 77 и 300 К, соответственно, а температурный коэффициент равен $-4,9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. По максимумам спектров для температурного коэффициента получается $-3,5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, что мало отличается от значения, вычисленного по длинноволновому полуспаду фотопроводимости. Анализ фотоэлектрических и оптических измерений позволяет считать, что край фундаментального поглощения монокристаллов $Cu_3In_5Se_9$ формируется межзонными оптическими переходами. Полученные пленки соединения $Cu_3In_5Se_9$ были очень высокоомными ($\approx 10^{11}$ Ом при толщине ~ 60 мкм) и слабо реагировали на свет. Однако, при отжиге пленок в парах селена, фоточувствительность их заметно повысилась. В дальнейшем пленки получены при испарении стехиометрического состава $Cu_3In_5Se_9$ с добавлением селена. Наиболее фоточувствительные пленки $Cu_3In_5Se_9$ получены при добавлении селена на исходное вещество до 1 ат. %.

В четвертой главе отражены результаты исследований

явления фотолюминесценции и катодолуминесценции в монокристаллических слитках и тонких пленках тройных халькогенидов. Здесь описаны схемы измерительных установок, гарантирующих достоверность полученных экспериментальных данных. Приведены аргументы механизмов рекомбинации неравновесных носителей тока в тройных халькогенидах. Спектр фотолюминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ охватывает область энергии электромагнитных излучений 0,95 ÷ 2 эВ. В интервале 1 ÷ 1,23 эВ расположились четыре полосы излучения, из них полосы «В» и «С» более четко выделяются и максимумы полос излучения находятся при 1,047 и 1,069 эВ. Излучения в интервале энергий 1,2 ÷ 1,55 эВ является следствием рекомбинации донорно-акцепторной пары. Поскольку в результате процесса рекомбинации нейтральная донорно-акцепторная пара превращается в ионизованную, то в выражении для энергии излучаемого фотона входит кулоновская потенциальная энергия пары. Если донор и акцептор разделены расстоянием r , которое велико по сравнению с боровским радиусом и если считать, что фононы не участвуют в процессе рекомбинации, то энергия излучаемого кванта выражается формулой:

$$h\nu(r) = \Delta E_g - (E_A - E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r},$$

где E_A и E_D – энергетическая глубина залегания акцепторного и донорного уровней, r – расстояние между донорным и акцепторным центрами.

При малых r в спектре можно наблюдать отдельные линии, но при увеличении r , расстояние между линиями уменьшается в соответствии с вышеприведенной формулой, и они сливаются в широкую полосу.

Вероятность $W(r)$ перехода между атомами данной пары пропорциональна интегралу перекрытия двух примесных волновых функций, который, меняется в зависимости от r согласно следующей формуле:

$$W(r) = W(0) \exp\left(-\frac{r}{R_d}\right),$$

где $W(0)$ и R_d – константы. Когда одна частица гораздо сильнее связана, чем другая, R_d представляет собой половину эффективного Боровского радиуса слабо связанного состояния.

Полагая, что $E_A=0,31$ эВ; $E_D=0,12$ эВ и $\varepsilon = 8$ для полосы излучения E, максимум интенсивности излучения $h\nu_m(r)=1,42$ эВ, то находим $r = 2$ нм при кулоновской поправке 90 мэВ.

Несмотря на то, что соединение $CuInSe_2$ исследовано широкомасштабно по сравнению с другими соединениями из класса I–III–VI₂, никем не было детально изучено его люминесцентное свойство. Исследование излучательной рекомбинации могло бы дополнить и уточнить некоторое представление о физических свойствах $CuInSe_2$.

Спектр излучения монокристаллического образца $CuInSe_2$ охватывает $0,98 \div 1,8$ эВ интервал энергии электромагнитного излучения. Излучательные рекомбинационные переходы являются межзонными. Как известно, из теории при межзонной излучательной рекомбинации ширина запрещенной зоны связана с максимумом полосы собственного излучения соотношением:

$$E_g = h\nu_{\max} - \frac{kT}{2}.$$

Тогда энергию 1,031 эВ приняв за соответствующий максимум полосы собственного излучения, находим $E_g = 1,023$ эВ. Это значение несколько больше, чем соответствующее значение, найденное из измерений поглощения (0,94 эВ). В интервале $1,03 \div 1,39$ эВ наблюдается девять пиков, связанных с различными полосами излучения. Из анализа спектров поглощения, обнаружена полоса поглощения на спектрах около 1,4 эВ. На этом же участке спектра фотолюминесценции обнаруживаем полосы излучения с максимумом пика при 1,39 эВ.

На спектрах фотолюминесценции $Cu_3In_5Se_9$ у длинновол-

нового края излучения наблюдается экситонный пик с максимумом при 1,065 эВ. Это значение более верно выражает ширину запрещенной зоны $Cu_3In_5Se_9$ при 300 К, чем значение, найденное из спектра поглощения. Полоса излучения около 1,14 эВ соответствует межзонному оптическому переходу. Рекомбинационный механизм для этого является квадратичным. Следующая полоса наиболее интенсивного излучения, несомненно, относится к рекомбинации неравновесных электронов и дырок, одна из которых находится в подзоне, либо в валентной зоне, либо в зоне проводимости. Учитывая, что с уменьшением уровня возбуждения кристалла максимум этой полосы смещается в сторону больших энергий, то очевидно, в рекомбинации учувствуют электроны из подзоны проводимости и дырки валентной зоны. Так как с уменьшением уровня возбуждения в рекомбинационном процессе участвуют фононы с меньшими энергиями. Подобный эффект повторяется и с полосой около 1,323 эВ. Однако, небольшой пик при 1,515 эВ, относится к рекомбинации электронов у дна второго минимума зоны проводимости с дыркой в валентной зоне.

Монокристаллы соединения $Cu_3Ga_5S_9$ малочувствительны к свету при комнатной температуре. Однако при нагревании образцов их фотопроводимость настолько увеличивается, что вполне можно рекомендовать использовать данный материал в качестве фотоприемника, работающего в интервале длин волн 0,5-0,8 мкм. Выше 485 К наблюдается резкое возрастание фототока, обусловленное увеличением коэффициента поглощения с температурой. Известно, что большие значения коэффициента поглощения способствуют возникновению излучательных процессов в полупроводниках. Поэтому нами проанализированы рекомбинационные процессы с помощью аппроксимации люкс-амперной характеристики (ЛАХ). В областях температур, где τ не зависит от температуры при больших интенсивностях, фототок зависит от освещения как $i_\phi \sim \sqrt{I}$, при слабых интенсивностях i_ϕ линейно зависит от I . Однако, в области $300 \div 400$ К наклон зависимости

$\lg i_\phi \sim \lg I$ при больших интенсивностях, становится меньше, чем $\frac{1}{2}$, а при слабых освещенностях наклон изменяется с температурой (зависимости $i_\phi(T) = const$ снимались в тех участках ЛАХ, где рекомбинация квадратично). Таким образом, можно считать, что рекомбинация неравновесных носителей заряда в монокристаллах $Cu_3Ga_5S_9$ характеризуется межзонными переходами.

Спектр катодолуминесценции естественной поверхности монокристалла $Ag_3In_5Se_9$ снимались при следующем режиме возбуждения:

анодное напряжение	40 кВ
частота модуляции	200 Гц
длительность электронного импульса	0,5 мкс
время задержки сигнала	от 0 до 1 мкс
диаметр пучка	от 0,2 до 1 мм.

Спектр излучения при комнатной температуре охватывает область $1,0 \div 1,4$ эВ. Кривая состоит из двух пиков. Полоса излучения, выраженная первым пиком, обусловлена рекомбинацией электронов, локализованных на примесных состояниях, на валентную зону. Выше было показано, что в $Ag_3In_5Se_9$ при температурах ниже 230 К, происходит локализация неравновесных электронов уровнем, находящегося на глубине 0,12 эВ. При комнатной температуре этот уровень ведет себя как уровень рекомбинации, т.е. захваченные электроны в основном рекомбинируются дырками валентной зоны. В таком случае можно определить глубину залегания донорного уровня и ширину запрещенной зоны при данной температуре из следующих формул:

$$E_g = hv''_{\max} - \frac{kT}{2} = 1,22 \text{ эВ},$$

$$E_\Delta = E_g - hv'_{\max} + \frac{kT}{2} = 0,109 \text{ эВ},$$

где hv'_{\max} и hv''_{\max} – энергия, соответствующая максимуму первого и второго пика, соответственно. Изучение температурного гашения фотолуминесценции из краевой области показало, что

рекомбинация электронов через акцепторные уровни уменьшается по мере занятости этих уровней. Из наклонов прямолинейных участков зависимости $\ln I_\phi \sim \frac{1}{T}$ найдены два значения, соответствующие высоте расположения акцепторных уровней от максимума потолка валентной зоны:

$$\varepsilon_1 = 0,035 \text{ эВ}; \quad \varepsilon_2 = 0,047 \text{ эВ}.$$

Значит, полоса примесного излучения с максимумом при 1,18 эВ обусловлена переходом зона проводимости – акцепторный уровень.

Опубликованные в литературе результаты исследований электрофизических, термоэлектрических и фотоэлектрических свойств монокристаллов $AgIn_5S_8$, содержат некоторые несогласованности, касающиеся выяснения характеров и механизмов переходов неравновесных электронов. В частности, в них не указаны конкретные значения ширины запрещенной зоны кристалла и не определены энергетические расположения электронов и дырок (так называемые электронно-дырочные пары) осуществляющие излучательные рекомбинации с энергией 1,6 эВ. С целью решения показанных проблем, исследованы люминесцентные свойства $AgIn_5S_8$ в широком диапазоне температур ($4,2 \div 300$ К) и уровнях возбуждения носителей зарядов. Спектр КЛ монокристалла $AgIn_5S_8$ охватывает интервал 1,3 – 1,8 эВ энергии фотонов. Характерной особенностью спектра является ее асимметрическая форма с линейным спадом к нулю в сторону высоких энергий и квадратичным спадом на низкоэнергетическом крыле. Такой характерной особенностью обладают спектры излучения электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ). Условия образования ЭДЖ в $AgIn_5S_8$ при 4,2 К выполняется, т.к. при энергии электронов 40 кэВ и силе тока в электронном пучке 0,2 мкА, возникают носители заряда с концентрацией $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Энергию, соответствующую максимуму спектра можно принять за энергию аннигиляции экситона -1,63 эВ в ЭДЖ. С увеличением тока электронного пучка до 160 мкА, т.е. с возрастанием уровня

возбуждения кристалла происходит необратимое изменение в строении кристаллической структуры, что отражается на форме спектра КЛ, снятого после уменьшения тока электронного пучка до 0,2 мкА при 77 К. Появление после мощного облучения кристалла, характерного участка в спектре КЛ около 1,51 эВ, свидетельствует об усилении некоторого канала в рекомбинации электронно-дырочных пар. При облучении кристалла более сильным потоком электронов, рекомбинационный канал электронов при 1,51 эВ ослабевает, а при – 1,35 эВ усиливается. Длинноволновый край спектров фототока, подобно спектрам КЛ, сильно растянут и не подчиняется экспоненциальному закону. Это означает, что вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в запрещенной зоне, имеют место хвост состояния.

В пятой главе приводятся результаты исследований гетероструктуры тройных и двойных халькогенидов. На основе результатов измерений вольт-амперной и вольт-фарадной характеристик, а также спектра фотооткликов построены энергетические диаграммы изготовленных гетероструктур. Определены механизмы токопрохождения и высоты потенциальных барьеров в гетеропереходах.

ВАХ гетероперехода, полученного методом лазерной взгонки $p'-CuInSe_2 - p-GaSe$ при комнатной температуре в темноте обратная и прямая ветви характеристики почти симметричны, коэффициент выпрямления при 50 В составляет ≈ 2 . Прямое смещение получается при напряжении положительного полюса источника тока к $CuInSe_2$. Область фоточувствительности охватывает $0,95 \div 3$ эВ энергии квантов и имеет максимальное значение при 2 эВ. Длинноволновый край спектра начинается с 0,95 эВ и резко поднимается за счет фундаментального поглощения соединения $CuInSe_2$. В области $1,5 \div 3$ эВ спектр явно выражает спектр фотопроводимости в монокристаллах $GaSe$. Из зависимости емкости гетероперехода от приложенного напряжения (ВФХ) определены высоты потенциального барьера для дырок, как со стороны $GaSe$, так и со стороны $CuInSe_2$ ($V_{D1} = 0,2$ В и $V_{D2} = 0,4$ В, соответственно).

Соединение $CuInSe_2$ кристаллизуется в структуре халькопирита, а соединение ZnO - вюрцита. Эти структуры относятся к классу алмазоподобных полупроводников. Параметры кристаллической решетки окиси цинка и халькогенида $CuInSe_2$ равны $a = 5,782 \text{ \AA}, c = 11,620 \text{ \AA}$ и $a = 3,249 \text{ \AA}, c = 5,206 \text{ \AA}$, соответственно. Удвоенный параметр кристаллической ячейки ZnO и аналогичный параметр решетки $CuInSe_2$, имеют коэффициент соответствия $\approx 12,4$ %. Эту цифру можно уменьшить путем деформации решетки одного из них. Такую операцию можно осуществить при помощи эпитаксиального роста одного вещества на другом. Для достижения этой цели нами выполнена следующая идея: на монокристаллическую пластинку кремния, который является алмазоподобным полупроводником, как $CuInSe_2$ и ZnO , эпитаксиально наращиваем тонкий слой ZnO ($\approx 0,1$ мкм), поверх него – слой $CuInSe_2$, толщиной ≈ 10 мкм, на нем – слой ZnO толщиной ≈ 5 мкм и наконец, Ш-образный металлический слой. На рис.4 представлена ВАХ гетероперехода $p-CuInSe_2 / n-ZnO$ при освещении, при условии АМ1, со стороны широкозонного полупроводника. Напряжение холостого хода равно 0,32 В, а ток короткого замыкания 24 мкА. Площадь облученного гетероперехода составила 6 мм². Используя выражения (5.9) и (5.11), можно определить фактор заполнения характеристики и КПД гетероперехода. Полагая, что при условии АМ1, на географической широте расположения города Баку, поток солнечного излучения принимается равной 83 Вт/см², то находим:

$$ff = 0,64; \eta \approx 9,3\% .$$

Эти данные позволяют выразить, что гетеропереходы $p-CuInSe_2 / n-ZnO$, полученные по изложенным методам, могут быть использованы в изготовлении высокоэффективных преобразователей солнечной энергии.

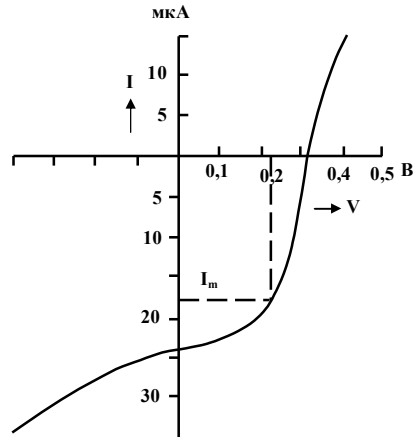


Рис. 4. ВАХ гетероперехода $p - CuInSe_2 - n - ZnO$ при освещении при условии AM1.

Как известно, кристаллическая структура кремния относится к алмазоподобным структурам. Нарастивая слои ZnO , имеющие структуру типа вюрцита, при определенной толщине слоя эпитаксии, можно получить деформированную структуру вюрцита. Именно подобную структуру имеют полупроводниковые кристаллы типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. Исходя из этого, нами были изготовлены гетероструктуры типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI} - ZnO$. Слои ZnO осаждались со скоростью 2000-3000 Å/мин на кремниевую подложку и на тонкие слои сложных полупроводников. На рис.5 показано семейство ВАХ изотипного гетероперехода $n - Cu_3Ga_5Se_9 / n - ZnO$ при комнатной температуре и при освещением белым светом, с разной интенсивностью, со стороны верхнего слоя ZnO .

Ток насыщения в обратном направлении прямо пропорционально зависит от интенсивности освещения. При разных значениях интенсивности света, напряжения пробоя не меняются.

Кривые 1,2,3 и 4 сняты, соответственно при $I_0, 2I_0, 3I_0$ и $4I_0$ интенсивностях освещения. При освещении гетероперехода со стороны широкозонного полупроводника, кванты с энергией

$0,9 \div 1,9$ эВ поглощаются слоем $Cu_3Ga_5Se_9$, и генерированные неравновесные электроны обогащают слой $Cu_3Ga_5Se_9$ и высота барьера для электронов в обратном смещении уменьшается по мере увеличения интенсивности освещения.

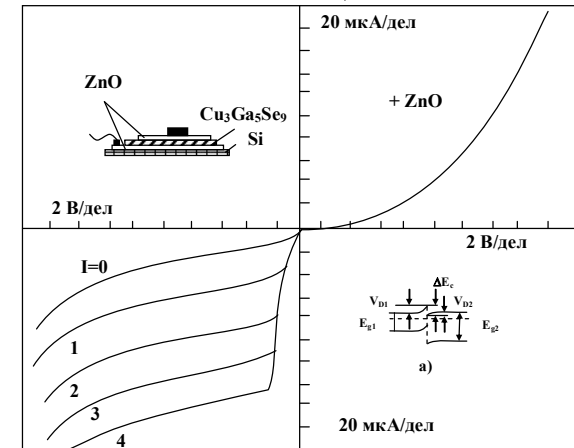


Рис. 5. Энергетическая диаграмма (а) и ВАХ (б) гетероперехода, выращенного на монокристаллических кремниевых подложках

Ширина запрещенной зоны твердого раствора, соответствующего стехиометрической формуле $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$ составляет 1,4 эВ, так что в расчете для создания эффективных солнечных элементов, это значение теоретически является оптимальным. Однако, наряду с критерием в расчетах значения ширины запрещенной зоны, необходимо также учитывать параметры кристаллической структуры кристаллов и коэффициенты соответствия между ними. При этом самой подходящей парой кристалла $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$ среди известных полупроводников является окись цинка, обладающая структурой вюрцита. Тонкие пленки соединения окиси цинка толщиной $0,8 \div 1$ мкм, осажденные на монокристаллическую кремниевую подложку с ориентацией нормали поверхности в направлении [111]. Эпитаксия окиси цинка обладает структурой несколько деформированной относительно нормального вюрцита. наращивание на такой по-

верхности слоя соединения $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$ позволяет в определенной мере согласовать кристаллическую структуру окиси цинка, второй раз осажденного сверху пленки твердого раствора. Таким образом, полученная гетероструктура соединения $ZnO - CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$ удовлетворяет некоторым требованиям, предъявляемым к парам для создания эффективных солнечных элементов. Гетеропереход на границе раздела двух слоев $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$ и ZnO (второй слой) является изотипным, ввиду того, что полученные пленки имеют электронную проводимость. При освещении гетероперехода возникает фото-э.д.с., полярность которой совпадает с полярностью внешнего напряжения, в случае приложения положительного полюса к первому слою ZnO , т.е. к слою $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$. Напряжение холостого хода V_{oc} равно 0,34 В, а ток короткого замыкания $I_{sc} = 23$ мкА. Эти значения для данного гетероперехода являются насыщенными по отношению к интенсивности освещения. Полагая, что при условии АМ1, согласно стандартам для географической широты где расположен город Баку, $P_s = 83$ мВт/см², площадь поверхности гетероперехода $S = 0,75$ см² находим:

$$\eta = \frac{7,48 \cdot 10^{-6}}{83 \cdot 0,25 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 \% = 3,6 \%$$

Таким образом, для изотипного гетероперехода $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35} - ZnO$, полученное значение к.п.д. можно считать весьма удовлетворительным, т.к. если получить анизотипные гетероструктуры, то к.п.д. можно многократно увеличить. С другой стороны, к.п.д. можно увеличить за счет уменьшения сопротивления перехода и увеличения шунтирующего сопротивления. Эти параметры сильно влияют на фактор заполнения характеристики.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения тонких пленок конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся полупроводниковых соединений, путем термического испарения размельченных пылинок вещества, при отсутствии контакта его с испарителем, а также изготовлены гомо- и гетеропереходы на основе тонких пленок тройных халькогенидов.

2. Методом Крамера-Кронига вычислены мнимая часть диэлектрической проницаемости и функция потери энергии от максимальных значений частоты поперечных и продольных оптических мод в монокристаллах $Cu_3Ga_5Se_9, Cu_3Ga_5S_9, Cu_3In_5Se_9, Cu_3In_5S_9, CuInSe_2, Ag_3In_5S_9, Ag_3Ga_5S_9, Ag_3In_5Se_9, Ag_3Ga_5Se_9$. Показано, что постоянные силы связи атомов уменьшается при замене атомов галлия атомами индия в изученных кристаллах.

3. В интервале температуры 200 – 220 К в монокристалле $Ag_3In_5Se_9$ в направлении перпендикулярном кристаллографической оси \vec{C} обнаружена осцилляция тока, стимулированная ИК излучением и электрическим полем. Установлено, что низкочастотные колебания фототока в $Ag_3In_5Se_9$ обусловлены полевой зависимостью сечения захвата уровня прилипания и перезарядкой рекомбинационных центров ИК-излучением, а высокочастотная осцилляция тока – акустоэлектрическим эффектом.

4. Построена энергетическая зонная диаграмма в центре зоны Бриллюэна монокристалла $AgIn_5S_8$, обладающего шпинельной дефектной структурой. Показано, что под действием мощного лазерного излучения в полупроводниках, содержащих катионные или анионные вакантные узлы в кристаллической решетке происходит инверсия типа электрической проводимости.

5. Вакансия селена в стехиометрическом составе $Cu_3Ga_5Se_9$ создает донорный уровень с глубиной залегания от дна зоны проводимости 0,12 эВ, а катионные вакансии – акцепторные уровни, которые играют роль активатора фотопроводимости в интервале температуры 200 – 350 К. Неуклонный рост

фоточувствительности с увеличением температуры в интервале 200 – 400 К происходит также в монокристаллах $Ag_3In_5Se_9$, $Cu_3Ga_5S_9$, $Ag_3Ga_5Se_9$.

6. В результате термического отжига монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ в парах селена, атомы селена замещают вакантные анионные узлы и междоузлия в кристаллической структуре. После лазерного отжига $n-Cu_3Ga_5Se_9$ превращаются в $p-Cu_3Ga_5Se_9$. На основе монокристалла $p-Cu_3Ga_5Se_9$ изготовлены фоторезисторы, обладающие временем релаксации импульса $\sim 10^{-7}$ с.

7. На спектрах фото- и катодолюминесценции тройных халькогенидов выявлены полосы излучения, обусловленные в основном донорно-акцепторными и межзонными рекомбинациями неравновесных электронов. Донорно-акцепторные пары порождаются анион-катионными вакансиями кристаллической решетки. Среднее расстояние между акцепторными и донорными центрами в $Cu_3Ga_5S_9$ составляет 20 нм.

8. Электрическая проводимость в тонких пленках соединения $Ag_3Ga_5S_9$ в основном обусловлена поверхностной проводимостью, которая зависит от влажности окружающей среды. Изготовлены датчики влажности на основе тонких пленок $Ag_3Ga_5S_9$, для измерения влажности атмосферы и определения количества воды в очень малом содержании в составе органических жидкостей.

9. Фоточувствительная гетероструктура эпитаксиальных слоев соединений ZnO и $Cu_3Ga_5Se_9$ обладает диодной характеристикой и в сочетании со светодиодом из $GaAs$ ее можно использовать в изготовлении оптрона для управления элементами тока в электрических цепях.

10. Изготовленная гетероструктура $p-Cu_3In_5Se_9/n-ZnO$ обладает высокой фоточувствительностью в области спектра электромагнитного излучения 1 – 2,5 мкм. Эффективность преобразования солнечной энергии данной гетероструктуры достигает 9,3 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Тагиров В.И., Гусейнов А.Г., Гахраманов Н.Ф., Алиев Ф.М. О механизме рассеяния носителей тока в $Ag_3In_5Se_9$. // ФТП, 1983, т. 17, № 3, с. 524-525.
2. Тагиров В.И., Гусейнов А.Г., Гахраманов Н.Ф., Алиев Ф.М., Влияния электрического поля на параметры уровней прилипания в $Ag_3In_5Se_9$. // Неравновесные процессы в твердотельных и газовых плазмах. Баку, Изд-во АГУ, 1983, с. 83-85.
3. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Алиев Ф.М. Исследование температурной зависимости термо-э.д.с. в монокристаллах $Cu_3In_5Se_9$ и $Cu_3Ga_5Se_9$. Элек. и опт. свойства вещества. // Изд. АГУ им.С.М.Кирова, Баку, 1984, с. 93-95.
4. Тагиров В.И., Гусейнов А.Г., Гахраманов Н.Ф., Хан Мен Ук. О некоторых физических свойствах монокристаллов $Cu_3Ga_5S_9$. // Изв. АН Аз.ССР. сер. Физ.-тех. И мат. наук, 1984, №4, с. 85-88.
5. Тагиров В.И., Гусейнов А.Г., Гахраманов Н.Ф., Хан Мен Ук. Фотопроводимость в монокристаллах $Cu_3Ga_5S_9$. // ФТП, 1984, т. 18, №9, с. 1702-1704.
6. Гусейнов А.Г., Хан Мен Ук. Электропроводность монокристаллов $Cu_3Ga_5S_9$. // Элек. и опт. свойства вещества. Изд. АГУ им.С.М.Кирова, Баку, 1984, с. 7-10.
7. Гусейнов А.Г., Салимова Г.М. Диаграмма состояния системы $Cu GaTe_2 - Ga_2Te_3$. // Физика плазмы и конденсиров. Сред Изд-во АГУ, Баку, 1985, с. 117-119.
8. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Алиев Ф.М., Салимова Г.М. Новые тройные халькогениды $Cu_3Ga_5Se_9$ и $Cu_3In_5Se_9$. / Тезисы док. 2-ой Всесоюз. конф. халькоген. и кислородосодержащих полупров. Черновцы., 1986 т.2. с. 201.
9. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г. Авторское свидетельство «кондуктометрический датчик влажности»

№1297594, 1986.

10. Гусейнов А.Г., Гахраманов Н.Ф., Джафаров А.Г. Фотопроводимость в монокристаллах $Cu_3In_5Te_9$. // В кн.: Некоторые вопросы физической электроники. АзГУ, Баку, 1987, с. 47-49.
11. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Алиев Ф.М. Фотопроводимость соединения $Cu_3Ga_5Se_9$. // В кн.: Неравновесные процессы в сложных полупроводниках. Баку. АзГУ, 1987, с.3-5.
12. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Алиев Ф.М. Электрические свойства нового полупроводникового соединения $Cu_3In_5Se_9$. // В кн.: Неравновесные процессы в сложных полупроводниках. Баку. АзГУ, 1987, с.82-94.
13. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Цэрэнчимэд М. Фотоэлектрические приемники на основе монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ / Тезисы докладов V Всесоюзной конфер. «тройные полупроводники и их применение». Кишинев, 1987, с. 220.
14. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г. Фотоэлектрические и оптические свойства монокристаллов нового полупроводникового соединения $Ag_3In_5Se_9$. / Науч. конф. Универ. Закавказ. Респуб., посв. 70 лет. Вел. Окт.Соц. Рев., Тбилиси, 1987, с.13.
15. Алиев В.З., Гусейнов А.Г., Джафаров М.Б., Исмаилов Г.М. Термо-эдс в монокристалле соединения $AgIn_5S_8$. / Мат. Зак. науч.-произв. конф. мол. уч. и спец. сельс. хоз., Баку, 1988, с. 88.
16. Гасанлы Н.М., Гусейнов А.Г., Тагиров В.И. Спектроскопия колебательных состояний новых тройных полупроводниковых соединений типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. / Тезисы докл. «XX Всесоюзный съезд по спектроскопии». Киев, 1988, ч.2. с.159.
17. Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Джафаров М.Б., Алиев Б.З., Чукичев М.В. Генерация и рекомбинация неравновесных носителей в $AgIn_5S_8$. // Деп. В АЗНИИНТИ №1144-Аз.89, 1988. с. 1-5.
18. Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Джафаров М.Б. Осцилляция примесной фотопроводимости в $Ag_3In_5Se_9$. / Тез. док. Всес.

- конф. «Фотоэлек. явл. в полупровод». Ташкент, 1989. с. 170.
19. Тагиров В.И., Гасанлы Н.М., Гусейнов А.Г., Асланов Э.А. Фоновые спектры кристаллов типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. / IX Респ. школа-семинар, спетроскопия молекул и кристаллов, 1989, Киев, с.6.
20. Тагиров В.И., Гусейнов А.Г., Джафаров М.Б. Фотоэлектрические свойства монокристаллов $Ag_3In_5Se_9$ в сильных электрических полях. // Деп. В АЗНИИНТИ №1274-Аз.89, 1989, с. 1-5.
21. Тагиров В.И., Рагимов Р.Ш., Гусейнов А.Г. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства монокристалла $Ag_3In_5Te_9$. // В кн.: Элект. и опт. св-ва полупровод. и плазма газового разряда. Баку. АзГУ, 1989, с. 32-33.
22. Салманов В.М., Кязымзаде А.Г., Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Заак Хосин, Деббаш Джамель. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ при высоких уровнях оптического возбуждения. // Дан Аз.ССР.1989. №9. с.17-20.
23. Тагиров В.И., Гусейнов А.Г., Заак Хосин, Деббаш Джамель, Талыбова Д.А. Фотолюминесценция и фотопроводимость в монокристалла $Cu_3In_5Se_9$. // ВИНТИ «Депонированные научные работы», 1990, №9. с. 141.
24. Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Мамедов Р.М., Гулиев Б.С., Заак Хосин, Деббаш Джамель. Фотоэлектрические свойства нового полупроводникового соединения $Ag_3In_5Se_9$. // Деп. В АЗНИИНТИ №1531-Аз.90, 1990, с. 1-11.
25. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Тагиров У.В. Фотопроводимость монокристаллов $Cu_3Ca_5Se_9$. // Деп. В АЗНИИНТИ №1472-Аз. 90, 1990, с.8.
26. Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Джафаров М.Б. Стимуляция низкочастотной осцилляции тока в $Ag_3In_5Se_9$. // ЖТФ., 1990, т.60. в. 10. с.190-192.
27. Gasanly N.M., Guseynov A.G., Aslanov E.A., EL-Homid S.A. Infrared Reflection Spectra of $Cu_3B_5^{III}C_9^{VI}$ Single Crystals. // Phys. Stat. Sol., 1990, (в). 158. K58. –K61.

28. Gasanly N.M., Guseynov A.G., Tagirov V.I., Aslanov E.A., EL-Homid S.A. Long-wavelength Optical Phonons in $Ag_3B_5^{III}C_9^{VI}$ Single Crystals. // Cryst. Res. Technol., 1990, 25. 3. K58-K61.
29. Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Деббаш Джамель, Рагимов Р.Ш. Фотоэлектрические и оптические свойства монокристаллов $Cu_3Ca_5Se_9$ и $Ag_3In_5Te_9$. // В кн. :Кинетические и оптические явления в средах. Баку. АзГУ, 1990, с.15-16.
30. Гусейнов А.Г. Автоколебания фототока в монокристалле $Ag_3In_5Se_9$. / Тезисы Докл. 2-ой науч. конфер. «Фотоэлектр. явления в полупроводниках». Ашхабад, 1991, с.53.
31. Гусейнов А.Г., Талыбова Д.А. Фоточувствительные эпитаксиальные слои соединения $CuInSe_9$. / Тезисы Докл. 2-ой науч. конфер. «Фотоэлек. явления в полупроводниках». Ашхабад, 1991, с.172.
32. Кейта Мамби, Баукин И.С., Гусейнов А.Г., Кязымзаде А.Г. Фотоэлектрические свойства монокристаллов $CuIn_5S_8$. / Тезисы Докл. 2-ой науч. конфер. «Фотоэлек. явления в полупроводниках». Ашхабад, 1991, с.186.
33. Гусейнов А.Г., Фараджев Ф.Э. Эффект переключения в гетероструктуре $Cu_3Ca_5Se_9 - CdS$. / Тез. докл. Всес. науч. техн. конф. «Приб. с отриц. сопр. и интег. преобраз. на их основе». Баку, 1991, с. 35.
34. Гусейнов А.Г., Талыбова Д.А., Салимова Г.М. Получение тонких пленок соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ и $A_3^I B_5^{IV} C_9^{VI}$. / Тез. Докл. III Всес. конф. «Материаловед. халькоген. полупровод.» Черновцы. 1991.ч.II. с.168.
35. Гусейнов А.Г., Талыбова Д.А., Заак Хосин, Деббаш Джамель. Излучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда в $CuInSe_2$. // Деп. В АЗНИИНТИ № 1472-Аз, 1991. 6 с.
36. Гусейнов А.Г., Талыбова Д.А., Заак Хосин, Деббаш Джамель, Кейта М. Электрические и люминесцентные свойства монокристаллов $Cu_3 In_5 Se_9$. // Деп. В АЗНИИНТИ № 1472-Аз, - 1652. – Аз, 1991 с.8.
37. Гусейнов А.Г., Талыбова Д.А., Заак Хосин, Деббаш Джамель. Спектры фотолюминесценции и поглощения в $CuGaSe_{0,65}Te_{0,35}$. // Деп. В АЗНИИНТИ № 1472-Аз, - 1616. – Аз, 1991 с.8.
38. Гусейнов А.Г., Талыбова Д.А., Заак Хосин, Деббаш Джамель. Излучательная рекомбинация неравновесных электронов в $Cu_3Ga_5Se_9$. // Деп. В АЗНИИНТИ № 1472-Аз, - 1617. – Аз, 1991 с.18.
39. Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Мамедов Р.М. Фотолюминесценция тонких пленок $Cu_3Ga_5Se_9$ и $CuGaSe_{0,65}Te_{0,35}$. / Тезисы докладов республиканской научной конференции. «Физика 93» 1993. с. 7.
40. Гусейнов А.Г., Джафаров М.Б. О зонной структуре монокристаллов $AgIn_5S_8$. / Fizikanın aktual problemləri, Bakı, 1998 s. 77.
41. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г. Новый класс тройных полупроводниковых соединений типа $A_3^I B_5^{IV} C_9^{VI}$. : Изд. БГУ, Баку, 2001, 305 с.
42. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Излучательная рекомбинация неравновесных электронов в $AgIn_5S_8$. // Universitetin xəbərləri, fizika-riyaziyyat seriyası, Bakı, BDU, 2003, №4, s. 157-161.
43. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Фотолюминесценция соединения $CuInSe_2$. / «Акт. проб. физики». III Респ. науч. конф. Баку, 2004, с.52.
44. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Фотоприемники концентрированного излучения $Cu_3Ga_5Se_9$. / XVIII межд. науч.-тех. конф. по фотоэл. и приб. ноч. вид. Тез. док., 25-28 мая 2004. Москва, стр. 145-146.
45. Гусейнов А.Г., Джахангирова С.А., Мамедов Р.М., Оруджева В.И. Фотопроводимость $Cu_3Ga_5Se_9$ при высоких уровнях оптического поглощения. // Бейнял. конф. «Физика-2005», Məqalələr toplusu, AMEA Fiz. İnst. 60 il, 7-9 iyun, Bakı, «Elm», 2005, с.674-675.
46. Hüseynov Ə.N., Məmmədov R.M., Əmrəliyev A.B., Nurullayev K.Y. $Cu_3Ga_5Se_9$ bazasında hazırlanmış fotorezistorların

- rele-mühafizə sistemində tətbiqi. // Universitetin xəbərləri, fizika-riyaziyyat seriyası, Bakı, BDU, 2005, №1, s. 140-145.
47. Гусейнов А.Г., Салманов В.М., Мамедов Р.М. Фотопроводимость и люминесценция в монокристалле $CuInSe_2$ при высоком уровне возбуждения. // Физика и техника полупроводников, 2006, том 40, вып.4, с.406-407.
 48. Huseynov A.H., Mamedov R.M. Photoelectric properties of single crystals $Ag_3In_5Se_9$. // Semiconductor Physics, Quantum electronics and Optoelect., 2006 v.9, №3, pp. 25-28.
 49. Huseynov A.H., Mamedov R.M., Jahangirova S.A. Preparation and properties of heterostructure $ZnO - CuInSe_2$. / Europ. mat. res. soc. "E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting", Strasbourg, France, 2006, KP-150.
 50. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Осцилляция фототока в монокристалле $Ag_3In_5Se_9$. / «Fizikanın aktual problemləri» IV Respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2006 s.50.
 51. Hüseynov Ə.H., Şirinov M.B. $Ag_3In_5Se_9$ monokristalında elektrik impulslarının generasiyası. / «Gənc fizik - 2006» IX Elmi konfr. mater., 2006, s.38.
 52. Гусейнов А.Г., Исаева А.А. Фотоэлектрические свойства монокристаллов полупроводникового соединения $Cu_3Ga_5Se_9$. / «Gənc fizik-2006» Elmi konfransının materialları, 20 may, Bakı, 2006.
 53. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Влагодчувствительные тонкие пленки соединения $Ag_3Ga_5Se_9$. / «Fizikanın müasir problemləri» I Respublika Elmi konfransının məqalələr toplusu, Bakı, 2007, s.184-186.
 54. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Магомедов А.З. Гетеропереходы изготовленные методом лазерного отжига. / «Fizikanın müasir problemləri» II Respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2008, s.197-198.
 55. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. О роли собственных точечных дефектов в процессах рекомбинации неравновесных носителей заряда в $Cu_3Ga_5Se_9$. // BDU xəbərləri, FRES, Bakı, BDU, 2009, №4, s. 145-154.

56. Гусейнов А.Г. Катодолюминесценция кристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$. / BDU-un 90-illik yub. həsr olun. konf. mater. Bakı, 2009, s.230-231.
57. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Фотолюминесценция тонких пленок $CuGaSe_{0,65}Te_{0,35}$. BDU-un 90-illik yub. həsr olun. konf. mater. Bakı, 2009, s.231-232.
58. Nəcəfova B.A., Hüseynov Ə.H. Termik və lazer tablanmasının $Cu_3Ga_5Se_9$ monokristallarına təsiri. / «Fizika və astronomiya problemləri» Resp. Elmi konf. materialları, Bakı, 2009, s.15.
59. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Электропроводность и термоэдс монокристаллов $Ag_3In_5Se_9$. // Bakı Universitetin xəbərləri, FRES, Bakı, BDU, 2010, №1, s. 123-126.
60. Huseynov A.H. Homojunction Made by the method of laser Annealing. / 218th ECS Metting Lasvegas. USA., 2010, A1-0106.
61. Kyazym-zade A.G., Huseynov A.H., Hasanova L.H., Mamedov R.M. Luminescent properties of $A_1^3B^3_5C^6_9$ type compounds. // Conf. Proce. of 6th Inter. Conf. on Tech. and Phys. Prob. of Pow. Eng. (ICTPE), Tabriz, Iran, 14-16 sep., 2010, pp. 362-365.
62. Hüseynov Ə.H., Nəcəfova B.A. $Cu_3Ga_5Se_9$ monokristallarında fotokeçiricilik. / «Fizika və astronomiya problemləri» Resp. Elmi konf. materialları, Bakı, 2010, s.24.
63. Rəhimova Q.T., Hüseynov Ə.H. $Ag_3In_5Se_9$ monokristallarında şüalanma rekombinasiyası. / «Fizika və astr. problemləri» Resp. Elmi konf. materialları, Bakı, 2010, s.21.
64. Гусейнов А.Г. Катодо-и фотолюминесценция монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$. // Неорганические материалы, 2011, с.1049-1052.
65. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. О механизме излучательной рекомбинации в тонких пленках $CuInSe_2$. // «Fizikanın müasir problemləri» V Respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2011, s.91-92.
66. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Фараджева Н.З. Фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктуры $ZnO - CuInSe_2$. // «Bərpəolunan enerji mənbələrində istifadə olunan prob. və perspektiv.» Beyn. elmi tex. konf. mater., 2012, s.22-25.

67. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Фотоэлектрические преобразователи на основе соединений $\text{CuGaSe}_{0,65}\text{Te}_{1,35}$ и ZnO . // *Баки Университетин xəbərləri, FRES, Bakı, BDU, 2012, №4, s. 107-112.*
68. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Изотипные гетеропереходы на основе соединений $\text{CuGaSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ и ZnO . // *IEEE: Physics_com.ua., 2012.*
69. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Бадалова С.А. Фотолюминесценция монокристаллов AgIn_3Se_8 . / «Fizikanın aktual problemləri» VI Respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2012, s.67-68.
70. Hüseynov Ə.H., Fərəcova N.Z. CuInSe_2 yarımkeçirici birləşməsində şüalanma rekombinasiyası. / *Magistrlərin XII Res. Elmi konf., SDU, 2012, s.*
71. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Джафаров М.Б. О механизме излучательной рекомбинации в монокристаллах AgIn_5Se_8 . // *В кн. «Аграрная наука XXI века. Актуальные исследования и перспективы», Санкт-Петербург, 2013, с. 171-174.*
72. Гусейнов А.Г., Салманов В.М., Кязым-заде А.Г., Алиев И.М., Салманова А.А., Р.М.Мамедов - Влияние анизотропии и нелинейного поглощения на фотопроводимость кристаллов GaSe при лазерном возбуждении АМЕА-ның xəbərləri fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya 2014 №2, səh.10-15.
73. Гусейнов А.Г., Салманов В.М., Кязым-заде А.Г., Гасанова Л.Г. Оптические нелинейности в кристаллах GaSe и InSe при лазерном возбуждении. *Оптика и спектроскопия, Москва, 2014, том 116, № 4, с.130-133.*
74. A.G.Huseynov, V.M.Salmanov, L.G.Hasanova, R.M.Mamedov The Effect of Laser Annealing on the Dynamics of Defects in the Crystal-Lattice of the $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ Single Crystal. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol:14,2014 № 01, p.11-17.*
75. А.Г. Гусейнов, В.М. Салманов, А.Г. Кязым-заде, В.М. Салманов, А.А. Салманова, Р.М. Мамедов, А.А. Джавадзаде. Просветление в области экситонного резонанса в слоистых кристаллах GaSe. *Оптика и спектроскопия, Москва, 2014, том 117, № 3, с.91-95.*

 $A^I B^III C^VI$ tipli mürəkkəb halkogenidlərdə elektron hadisələri.**Xülasə**

I – III – VI qrup elementləri əsasında yaranan, fiziki-kimyəvi dayanıqla olan və praktiki əhəmiyyət kəsb edən CuInSe_2 , AgIn_5S_8 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$, $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$, $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{S}_9$, $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ və $\text{Ag}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ birləşmələrin monokristallarının yetişdirilməsi və nazik təbəqələrinin alınması üçün optimal texnoloji rejimli qurğular yaradılmışdır.

Alınmış nümunələrdə cərəyanı ötürmə mexanizmləri, fotoelektrik və optik hadisələr tədqiq olunmuşdurlar. Monokristallik nümunələrdə və nazik təbəqələrdə qeyri-tarazlıqlı proseslərin mahiyyəti açıqlanmış və yükdaşıyıcıların generasiya və rekombinasiya prosesləri öyrənilmişdir.

$A^I B^III C^VI$ – tipli kristallarda 200÷450 K intervalında temperaturun artması ilə fotokeçiriciliyin aktivləşməsi anion və kation vakansiyaların yaratdıqları aşqar səviyyələrində elektronların məskunlaşma dərəcəsinin dəyişməsi ilə izah olunur. AgIn_5S_8 kristallarında isə bu vakansiyaların intensiv şüalanma rekombinasiya mərkəzləri rolunu oynayırlar. Güclü lazer şüasının təsiri və termik diffuziya nəticəsində kristallarda kation və anion vakansiyalarının konsentrasiyasının dəyişdirilməsi üsulları işlənmişdir.

Mürəkkəb halkogenidlər əsasında hazırlanmış heteroquruluşlarda yükdaşınma mexanizmləri və təbəqələrin ayrılma sərhəddindəki heteroquruluşların energetik diaqramları qurulmuşdur. Tədqiq olunan hər bir yarımkeçirici birləşmənin aşkarlanmış fiziki xassələrinə əsaslanaraq onların mümkün praktiki tətbiq sahələri göstərilmişdir.

Ali Hasan oğlu Huseynov

Electronic phenomenon in $A^I B^{III} C^{VI}$ type compound chalcogenides

The installation with optimal technological regime have been created for the preparation of $CuInSe_2$, $AgIn_5S_8$, $Cu_3In_5S_9$, $Cu_3Ga_5Se_9$, $Cu_3Ga_5S_9$, $Ag_3In_5Se_9$ and $Ag_3Ga_5Se_9$ monocrystals on the basis of I – III – VI group elements and its thin films which perresents physical-chemical stability and practical application.

The mechanism of current passage, photoelectrical and optical phenomenon have been investigated in these samples. The main point of nonequilibrium processes were elucidated and generation and recombination processes of currents have been studied in these monocrystals and its thin films.

The activation of photoconductivity with increasing temperature (200-450 K) in $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$ type crystals has been explain by changing the localization degree of electrons at impurity levels created by the anion and cation vacancies. It is established that these vacancies plays the intensive radiation recombination centers in crystals of $AgIn_5S_8$. The ways of changing of the cation and anion vacancies concentration have been studied.

The energetic diagram of heterojunctions has been constructed and mechanism of charges passage has been studied in heterostructures manufactured on the basis of these compound chalcogenides. The possible practical application areas of investigated semiconductor compositions has been established on the basis of its developed physical properties.

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

Əlyazması hüququnda

ƏLİ HƏSƏN oğlu HÜSEYNOV

**$A^I B^{III} C^{VI}$ TIPLİ MÜRƏKKƏB HALKOGENİDLƏRDƏ
ELEKTRON HADİSƏLƏRİ**

2211.01- Bərk cism fizikası

*Fizika elmləri doktoru alimlik dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın*

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

BAKİ – 2014