

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ TlSe

Ф.М.СЕЙДОВ, Э.М.КЕРИМОВА, А.К.ЗАМАНОВА, А.Б.МАГЕРРАМОВ

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

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

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

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

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

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

В результате рентгенографических анализов найдены параметры тетрагональной ячейки для $P_{0,95}Ga_{0,05}Se$: $a=8,02 \text{ \AA}$; $c=6,952 \text{ \AA}$; $z=8$; $P_{0,90}Ga_{0,10}Se$: $a=7,98 \text{ \AA}$; $c=6,908 \text{ \AA}$; $z=8$ и установлено, что данные составы изоструктурны с TlSe (для TlSe $a=8,024 \text{ \AA}$; $c=7,018 \text{ \AA}$; $z=8$).

Электропроводность и коэффициент Холла твердых растворов $Tl_xGa_{1-x}Se$ ($0,9 \leq x \leq 1$)

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

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

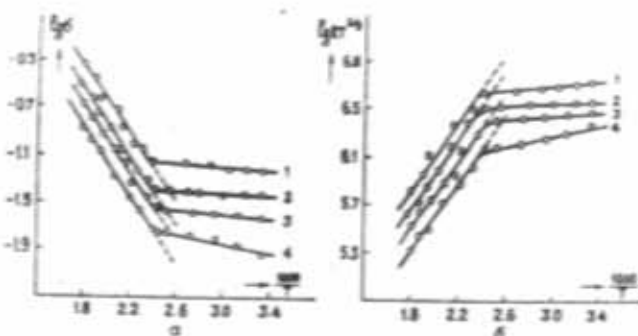


Рис.1. Температурная зависимость электропроводности (а) и коэффициента Холла (б) твердых растворов $Tl_xGa_{1-x}Se$ ($x=0,90; 0,95; 0,98$) и TlSe.

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

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

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

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

№ пп	Составы	E (эВ)
1	TlSe	0,56
2	$\text{Tl}_{0,98}\text{Ga}_{0,02}\text{Se}$	"
3	$\text{Tl}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}$	"
4	$\text{Tl}_{0,90}\text{Ga}_{0,10}\text{Se}$	"
5	$\text{Tl}_{0,95}\text{Jn}_{0,05}\text{Se}$	0,61
6	$\text{Tl}_{0,90}\text{Jn}_{0,10}\text{Se}$	0,68
7	$(\text{TlSe})_{0,98}(\text{GaS})_{0,02}$	0,58
8	$(\text{TlSe})_{0,95}(\text{GaS})_{0,05}$	0,65
9	$(\text{TlSe})_{0,90}(\text{GaS})_{0,10}$	0,74

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

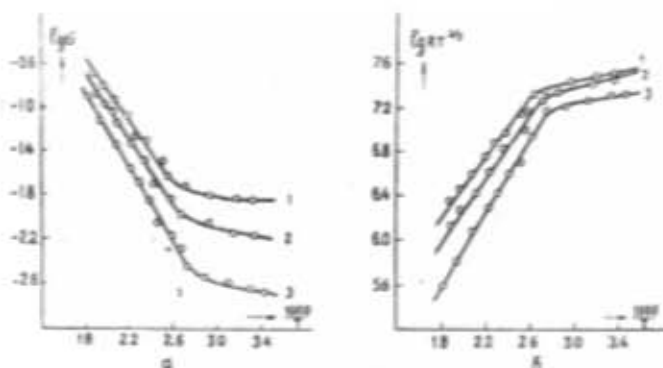


Рис.2. Температурная зависимость электропроводности (а) и коэффициента Холла (б) твердых растворов $(\text{TlSe})_x(\text{GaS})_{1-x}$ ($x=0,90 \pm 0,98$).

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

Из результатов совместных измерений электропроводности и эффекта Холла для твердых растворов $\text{Tl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$; $(\text{TlSe})_x(\text{GaS})_{1-x}$ ($0,9 \leq X < 1$) вычислена температурная зависимость холловской подвижности (рис.3 а,б) в интервале температур $290 \pm 540 \text{ K}$. Интересно отметить, что кристаллы растворов замещения на основе TlSe , т.е. составы $\text{Tl}_{0,98}\text{Ga}_{0,02}\text{Se}$, $\text{Tl}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}$, $\text{Tl}_{0,90}\text{Ga}_{0,10}\text{Se}$ от исходного TlSe отличались значительным повышением холловской подвижности носителей тока. Изменение подвижности с температурой в твердых растворах $\text{Tl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$, $(\text{TlSe})_x(\text{GaS})_{1-x}$ ($0,9 \leq X < 1$) следует закону $\mu \sim T^{-3/2}$ (рис.3 а,б), соответствующему рассеянию носителей тока от акустической фононов решетки.

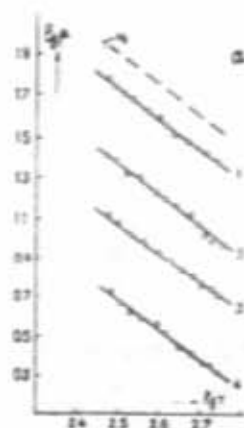


Рис.3 а. Температурная зависимость холловской подвижности носителей в твердых растворах $\text{Tl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$ ($x=0,90; 0,95; 0,98$) и TlSe .

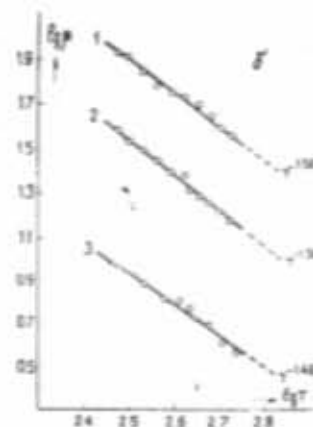


Рис.3 б. Температурная зависимость холловской подвижности твердых растворов $(\text{TlSe})_x(\text{GaS})_{1-x}$ ($x=0,90 \pm 0,98$).

1. Г.Д.Гусейнов, Ф.М.Сеидов, Х.Я.Халилов, М.З.Исмайллов. Жур. физ. химии, 1972, т.41, № 3, с.803.
2. Г.Д.Гусейнов, Ф.М.Сеидов, Э.М.Керимова. Извест. АН Азерб.ССР, 1981, № 2, с.62-65.
3. E.M.Kerimova, G.D.Guseinov. Physical properties of composite low-dimensional $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ semiconductors. - Physics of multicomponent semiconductors. Satellite conference of the XXX annual meeting of the European high pressure research group. Baku, Azerb.Rep. october 12-14, 1992, p.11.

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

TlSe KRİSTALLARINDA İZOVALENT ƏVƏZETMƏLƏRİN ELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ TƏ'SİRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

İzovalent əvəz etməsinin TlSe kristallarının elektrik xassələrinə tə'siri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, InSe elementi TlSe -də həll olarkən indium atomlarının sayının atması ilə qadağan olunmuş zolağın eni artır. Bu onunla izah oluna bilər ki, üç valentli tallium ionları qismən üç valentli indium atomları ilə tetraedrik kationlu qəfəsdə əvəz olunur. GaSe-nin TlSe-də həll olunması nəticəsində isə aktivləşmə enerjisi dəyişmişdir. Bu onunla əlaqədardır ki, bir valentli gallium atomları qismən bir valentli tallium ionlarını əvəz edir. TlSe-də nəzərə çarpacaq dərəcədə qadağan olunmuş zolağın eninin dəyişməsi məhz tetraedrik qəfəslərdə belə əvəzlənmələr nəticəsində müşahidə olunur.

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

THE INFLUENCE OF ISOVALENT SUBSTITUTIONS ON ELECTRIC PROPERTIES OF TlSe CRYSTALS

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