

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ  $TlInSe_2 - InGaSe_2$

Э.М. ГОДЖАЕВ, Ч.И. РУСТАМОВ

Азербайджанский Технический Университет

370073, Баку, пр.Г.Джавида, 25

Методами рентгенографического исследования сплавов системы  $TlInSe_2 - InGaSe_2$  установлено, что эти кристаллы так же, как и исходные фазы кристаллизуются в одной и той же тетрагональной сингонии и, при частичном замещении атомов таллия атомами галлия в решетке  $TlInSe_2$ , параметры элементарных ячеек уменьшаются, а ширина запрещенной зоны, наоборот, увеличивается.

В работах [1,2] методами рентгенографического, термометаллографического анализов и исследованиями физических свойств сплавов системы  $TlInSe_2 - InGaSe_2$  построена диаграмма состояния этой системы. Выявлено, что в данной системе наблюдается широкая область растворимости на основе  $TlInSe_2$  (0-45) мол.%  $InGaSe_2$ , а при соотношении исходных фаз 1:1 образуется новое четверное, конгруэнтно плавящееся соединение  $TlIn_2GaSe_4$ .

Некоторые сплавы этой системы подвергались рентгенофазовому анализу. Однако, эти данные не окончательные и не систематизированы в зависимости от состава.

Имеются сведения о результатах электрофизических свойств сплавов системы  $TlInSe_2 - InGaSe_2$ , в основном в слабых электрических полях и не для всех твердых растворов [3,4].

Целью настоящей работы являются рентгенофазовый анализ, исследование электрофизических свойств в слабых и сильных электрических полях твердых растворов системы  $InTl_{1-x}Ga_xSe_2$ .

Рентгенограммы получали на дифрактометре УРС-50 и в отфильтрованном  $CuK_{\alpha}$  излучении ( $\lambda_{CuK_{\alpha}} = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Параметры элементарных ячеек определяли с точностью  $\pm 0,005 \text{ \AA}$ .

В результате идентификации рентгенограмм образцов системы  $TlInSe_2 - InGaSe_2$  выявлено, что сплавы этой системы кристаллизуются в одной и той же тетрагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки "а" и "с" при частичном замещении атомов таллия атомами галлия уменьшаются. Изменение параметров объясняется разницей радиусов взаимозамещающихся атомов. При этом размеры ячейки изменяются больше в направлении оси "С", перпендикулярной к слоям. Сильное отличие рентгенограмм сплавов  $InTl_{0,5}Ga_{0,5}Se_2$  свидетельствует о новой перестройке составляющих атомов и образовании нового соединения.

В области твердых растворов изменение параметров элементарной ячейки происходит по закону Vegарда (рис. 1).

В связи с тем, что исходные фазы так же, как и твердые растворы на их основе, кристаллизуются в одной и той же тетрагональной сингонии, происходящие фазовые превращения не вызывают проявления сверхструктурных линий на дифрактограммах. Отсутствие таких линий еще раз подтверждает, что исследованные фазы в упорядоченном и неупорядоченном состояниях, также как и

исходные соединения

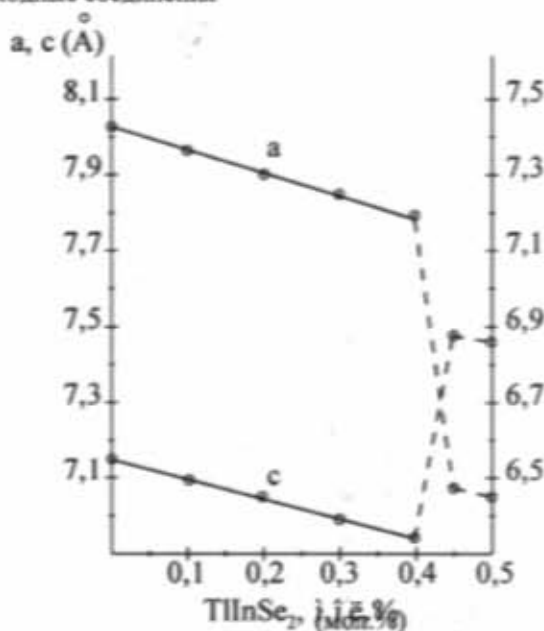


Рис. 1. Зависимость параметров элементарных ячеек от состава сплавов системы  $InTl_{1-x}Ga_xSe_2$

$TlInSe_2$  и  $InGaSe_2$  кристаллизуются в одной и той же тетрагональной сингонии (таблицы 1, 2).

Изучение электрофизических свойств сплавов системы  $TlInSe_2 - InGaSe_2$  было проведено в слабых электрических полях [3,4]. В дополнение к ним, в настоящей работе исследовалась электропроводность монокристаллов  $TlInSe_2$  и  $TlIn_2GaSe_4$  в сильных электрических полях в интервале 77-300 К. Электропроводность исследовалась по известной схеме [5]. Для исключения нагрева образца током измерения проводились в импульсном режиме - длительность импульса 4 мкс, частота следования 50 Гц. Образцы имели форму параллелепипеда размерами  $2 \times 4 \times 5$  мм. Омический контакт создавали, припаявая индий. Омичность контактов проверяли по вольтамперной характеристике. Поведение электропроводности исследованных образцов из  $TlInSe_2$  и  $TlIn_2GaSe_4$  свидетельствует о ее экспоненциальном росте в направлении перпендикулярном слоям тетраэдров в структуре  $TlInSe_2(\sigma_2)$ , в зависимости от напряженности электрического поля в широком интервале температур.

Как видно из рис. 2, наклон зависимости  $lg \sigma = f(1/T)$  для  $TlInSe_2$  с ростом напряженности

Таблица 1.

Межплоскостные расстояния (в Å), индексы и интенсивности линий на рентгенограммах сплавов системы  $\text{InTi}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ .

$hkl$	$x=0,00$		$x=0,05$		$x=0,10$		$x=0,15$		$x=0,20$		$x=0,25$		$x=0,30$		$x=0,35$		$x=0,40$		$x=0,45$		$x=0,50$	
	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$
2 1 1	3,211	14	3,202	15	3,185	16	3,173	17	3,160	17	3,151	18	3,137	19	3,125	20	3,110	21	3,240	7	3,230	8
1 1 2	3,040	4	3,024	4	3,004	5	2,992	6	2,985	7	2,970	7	2,958	8	2,948	8	2,935	9	2,898	8	2,889	9
2 0 2	2,674	3	2,662	4	2,650	5	2,641	5	2,633	6	2,621	7	2,611	7	2,601	8	2,590	8	2,670	10	2,662	12
2 2 1	2,635	4	2,636	5	2,619	6	2,609	6	2,597	7	2,590	7	2,580	8	2,570	9	2,557	10	1,906	9	1,900	10
3 0 1	2,504	38	2,505	39	2,488	40	2,479	42	2,467	43	2,460	44	2,451	45	2,441	46	2,429	48	1,828	13	1,823	14
3 1 1	2,390	3	2,381	3	2,375	4	2,366	4	2,355	5	2,348	5	2,339	6	2,331	7	2,319	8	1,760	9	1,755	10
3 1 2	2,068	11	2,063	12	2,055	13	2,047	13	2,039	14	2,032	14	2,024	15	2,017	16	2,007	17	1,717	7	1,713	8
1 2 3	1,984	5	1,979	6	1,972	7	1,964	7	1,959	8	1,950	8	1,942	9	1,935	10	1,926	10	1,620	12	1,615	13
3 0 3	1,784	20	1,774	21	1,767	21	1,760	22	1,755	23	1,747	23	1,740	24	1,734	25	1,726	26	1,592	27	1,588	28
3 1 3	1,736	24	1,732	26	1,725	26	1,719	27	1,713	28	1,706	24	1,699	30	1,693	32	1,685	33	1,517	31	1,513	32
2 1 4	1,599	90	1,595	91	1,589	92	1,582	93	1,579	94	1,571	95	1,564	96	1,560	98	1,553	100	1,477	98	1,473	100
5 3 0	1,376	10	1,372	11	1,367	12	1,362	13	1,355	14	1,351	14	1,346	15	1,341	15	1,334	16	1,449	44	1,444	46
3 7 1	1,040	46	1,039	47	1,035	48	1,031	49	1,026	50	1,024	52	1,020	53	1,016	54	1,011	55	1,396	23	1,391	24
																			1,374	16	1,370	17
																			1,296	9	1,292	10
																			1,271	8	1,267	9
																			1,241	6	1,238	7

Параметры элементарных ячеек твердых растворов системы  $InTl_{1-x}Ga_xSe_2$

Составы	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V(\text{Å})^3$
$TlInSe_2$	8,02	7,15	460
$InTl_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$	8,00	7,13	456
$InTl_{0,90}Ga_{0,10}Se_2$	7,97	7,10	451
$InTl_{0,85}Ga_{0,15}Se_2$	7,94	7,07	446
$InTl_{0,80}Ga_{0,20}Se_2$	7,90	7,05	440
$InTl_{0,75}Ga_{0,25}Se_2$	7,88	7,02	436
$InTl_{0,70}Ga_{0,30}Se_2$	7,85	6,99	431
$InTl_{0,65}Ga_{0,35}Se_2$	7,82	6,97	426
$InTl_{0,60}Ga_{0,40}Se_2$	7,78	6,94	420
$InTl_{0,55}Ga_{0,45}Se_2$	6,48	6,87	288
$InTl_{0,50}Ga_{0,50}Se_2$	6,46	6,85	286

электрического поля уменьшается. Зависимость энергии активации от  $\sqrt{E}$  представлена на рис.3. Видно, что энергия активации уменьшается с ростом  $\sqrt{E}$ , т.е.

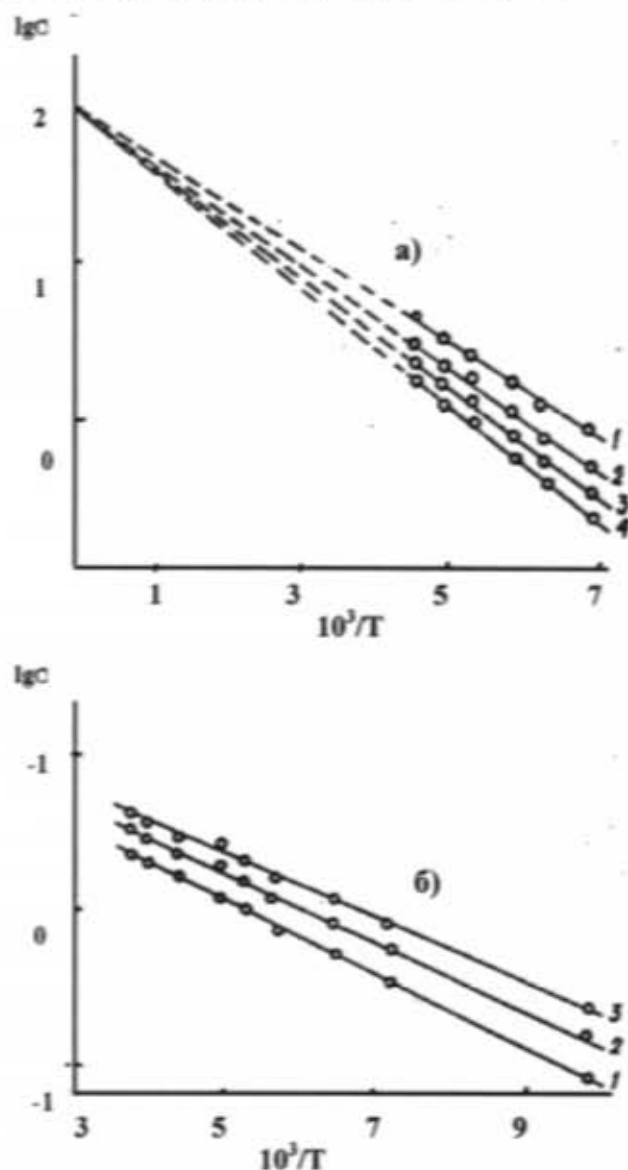


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности  $TlInSe_2$   
 а)  $lg\sigma_{\perp}$  при  $35 \cdot 10^5$  (1),  $20 \cdot 10^5$  (2),  $9 \cdot 10^5$  (3),  $3 \cdot 10^5$  В/м (4).  
 б)  $lg\sigma_{\parallel}$  при  $3 \cdot 10^5$  (1),  $9 \cdot 10^5$  (2),  $20 \cdot 10^5$  В/м (3).

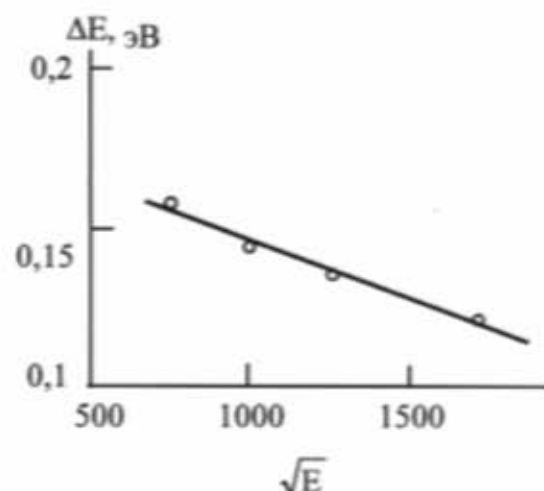


Рис. 3. Зависимость энергии активации  $TlInSe_2$  от  $\sqrt{E}$  в направлении, перпендикулярном слою.

изменение электропроводности в  $TlInSe_2$  как в слабых, так и в сильных полях носит такой же характер как  $TlInTe_2$  [6].

В то же время, как видно из приведенных данных, ширины запрещенных зон соединений  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$  существенно различаются. Это отличие может найти объяснение в рамках конфигурационной модели. Как известно, формирование и свойства соединений халькогенов с элементами III В подгруппы определяются типами  $sp^3$ -конфигураций изолированных атомов компонентов, способностью s-электронов к переходам на p-состояния, а также возможностями образования при взаимодействии с атомами халькогенов стабильных электронных конфигураций.

Взаимодействие атомов III В подгруппы Tl, In с халькогенами осуществляется за счет  $6p^1$  электронов таллия и  $5s^2 5p^1$  электронов индия.

Вероятность образования стабильных конфигураций ( $s^2 p^6$ ) при переходе от селенида к теллуриду уменьшается, т.е. уменьшаются статистические веса  $s^2 p^6$  конфигураций и происходит уменьшение ширины запрещенной зоны.

Исследование электропроводности при сильных электрических полях позволяет определить ширину запрещенной зоны образцов любой геометрической формы и размеров.

Исследования  $TlIn_2GaSe_4$  также проводились вдоль и поперек слоев.

Образцы были изготовлены из одного слитка, вырезанного из монокристалла  $TlIn_2GaSe_4$  с концентрацией носителей  $\sim 10^{21} - 10^{22} \text{ м}^{-3}$ . Измерения проводились в импульсном режиме, длительность импульса была  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  с, частота следования - 10 Гц, наибольшее напряжение электрического поля порядка  $10^6$  В/м.

Нагрев образца определялся по формуле

$$\Delta T = \frac{0,24 E^2 \tau}{\rho c d}$$

где  $E$  - напряженность электрического поля,  $\tau$  - длительность импульса приложенного напряжения,  $\rho$  - удельное

сопротивление,  $c$  - удельная теплоемкость,  $d$  - плотность образца.

В исследованных образцах омический характер проводимости сохраняется до полей порядка  $5 \cdot 10^4$  В/м.

На рис. 4 показана зависимость  $\lg \sigma - f(\sqrt{E})$ . Как видно, экспериментальные результаты хорошо укладываются на прямую, что свидетельствует о справедливости закона Френкеля. Выполнение закона Френкеля как вдоль, так и поперек слоев наблюдается и для других исследованных образцов.

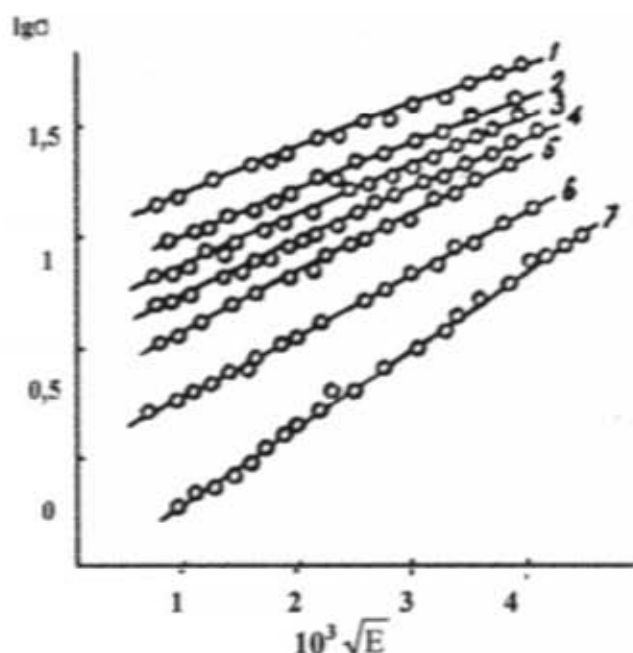


Рис. 4. Зависимость электропроводности от напряженности электрического поля для  $\text{TlIn}_2\text{GaSe}_4$  при 25400 (1), 23300 (2), 21800 (3), 20500 (4), 19100 (5), 16500 (6), 14000 В/м (7) (в координатах  $\sqrt{E}$ ).

Как видно из рис. 5а, в интервале температур 140-300 К хорошо выполняется зависимость  $\beta \sim T^{-1}$ . Аналогичная зависимость получена вдоль слоев (рис. 5б).

С помощью экспериментальных значений  $\beta_1$  и  $\beta_2$  была вычислена электронная составляющая диэлектрической проницаемости монокристалла  $\text{TlIn}_2\text{GaSe}_4$  по

формуле  $\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT\sqrt{\epsilon}}$ , оказавшаяся равной 6 и 4, соответственно.

- [1] Э.М. Годжаев, Ш.М. Гусейнова, М.М. Дадашев. Физическая химия, 1974, т. 48, № 10, с. 2615-2618.  
 [2] Э.М. Годжаев, С.Д. Мамедов. Изв. АН СССР "Неорг. материалы", 1983, т. 19, № 4, с. 563-565.  
 [3] Э.М. Годжаев, М.М. Зарбатов. Изв. АН СССР "Неорг. материалы", 1980, т. 16, № 11, с. 2056-2058.  
 [4] Э.М. Годжаев, А.М. Гадимов. Сб. трудов изд.

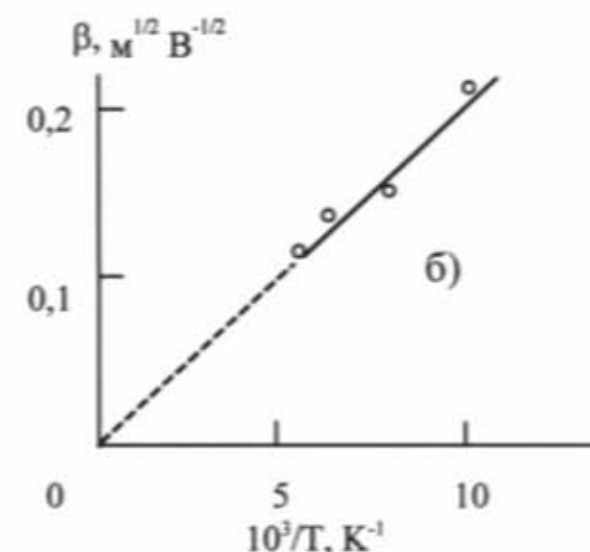
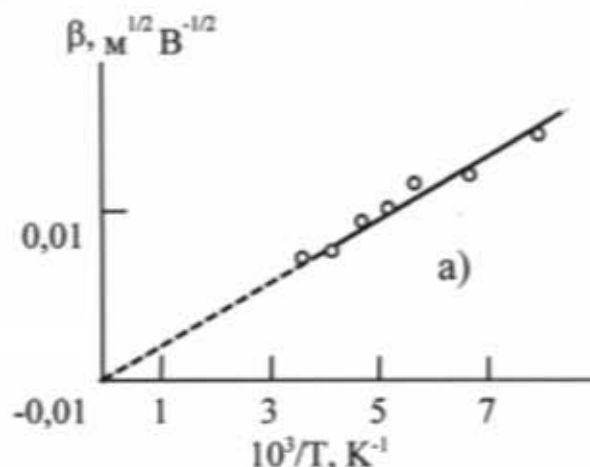


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента  $\beta$  для  $\text{TlIn}_2\text{GaSe}_4$  а) в направлении перпендикулярном слоям б) в направлении вдоль слоев

Из температурной зависимости  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  определена энергия активации носителей, которые при слабых электрических полях оказались 0,9 и 1,7 эВ, соответственно.

АГУ, 1984, с. 108-112.

- [5] Э.М. Годжаев, В.А. Гаджиев, М.М. Зарбатов. Изв. АН СССР "Неорг. материалы", 1980, т. 15, № 11, с. 1932-1935.  
 [6] Э.М. Годжаев, М.М. Зарбатов, С.А. Алиев. Изв. АН СССР "Неорг. материалы", 1983, т. 19, № 3, с. 374-376.

Е.М. Qocayev, Ч.И. Rüstamov

### $\text{TlInSe}_2$ - $\text{InGaSe}_2$ SİSTEMİ ƏRİNTİLƏRİNİN RENTGENOQRAFİK TƏDQIQI VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ

Təqdim olunan işdə  $\text{TlInSe}_2$  -  $\text{InGaSe}_2$  sistemi ərintilərinin rentgenoqrafik tədqiqi göstərilmişdir ki, bu sistemdə aşqar edilmiş bərk məhlullar tetraqonal sinqoniyada kristallaşır.

$TlInSe_2$  birləşməsində tallium atomlarının qallium atomları ilə əvəz olunması zamanı qəfəs sabitləri kiçilir, qadağan olunmuş zonanın eni isə, əksinə, artır.

E.M. Godjayev, Ch.I. Rustamov

**THE RENTGENOGRAPHIC INVESTIGATION AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF  
 $TlInSe_2 - InGaSe_2$  ALLOYS SYSTEMS**

In presented work by rentgenographic study of  $TlInSe_2 - InGaSe_2$  system alloys it is established that the solid solutions system crystallize in tetragonal syngony and with particular substitution of thallium atoms by gallium atoms in  $TlInSe_2$  the parameters of elementary cells decreases, but forbidden band width on the contrary, increases.

*Дата поступления: 16.03.98*

*Редактор: Р.Б. Шафу-заде*