

TiGa_{1-x}Co_xS₂ BƏRK MƏHLULLARININ TƏDQIQI

A.İ. HƏSƏNOV, E.M. KƏRİMOVA, N.Z. HƏSƏNOV, K.M. HÜSEYNOVA

AMEA Fizika İnstitutu,
AZ 1143, Bakı, H. Cavid pr., 33

TiGaS₂-TiCoS₂ sistemində qarşılıqlı təsir öyrənilib və bu sistemin hal diaqramı qurulmuşdur. Otaq temperaturunda TiGaS₂ əsasında 15mol%-li TiCoS₂-nin həll olması ilə bərk məhlullar əmələ gəldiyi təyin olunub.

Geniş temperatur intervalında (77÷400K) TiGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ birləşməsində keçiriciliyin və termo-e.h.q.-nin temperaturdan asılılığı araşdırılmış, keçiriciliyin metallik xarakter daşdığı təyin olunmuşdur. 100K temperaturda TiGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ –də termo-e.h.q.-nin işarəsinin dəyişməsi müşahidə olunmuşdur və bu temperaturdan yuxarı qiymətlərdə keçiricilik *n*-tipli olmuşdur.

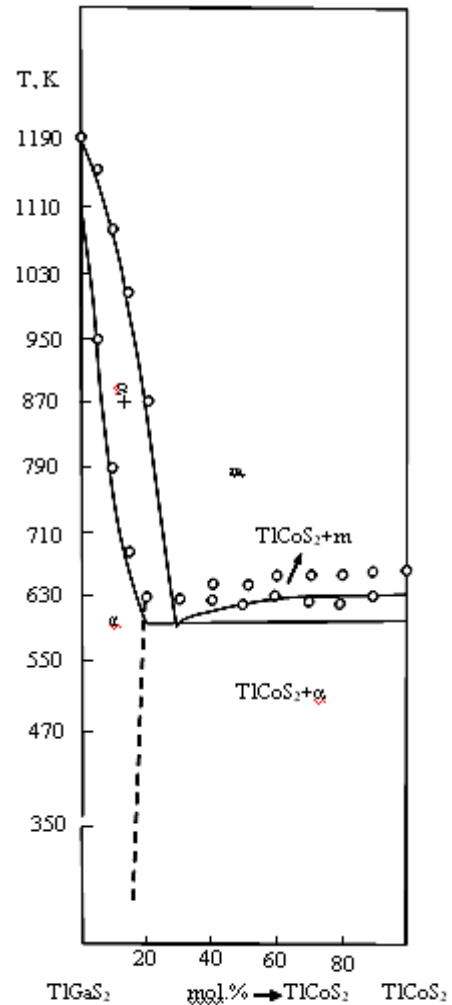
TiGa_{1-x}Co_xS₂ bərk məhlullarının udulma sərhəddi kobaltın cüzi konsentrasiyalarında düz eksiton zolağı şəklində formalaşır, bu zaman $\partial E^{ex}/\partial T$ temperatur əmsalı TiGaS₂-də olduğu kimi müsbət işarəsini saxlayır, amma Ga-nin Co-la gismən əvəzlənməsi nəticəsində eksiton zolağı qısa dalğalı oblasta tərəf sürüşür.

Aşağı ölçülü maqnetiklər sinfinə aid olan TiCoS₂ birləşməsi son illərdə tədqiqatçıların diqqətini daha çox cəlb edir. İş [1]-də rentgenoqrafik analiz vasitəsilə TiCoS₂-nin heksaqonal strukturaya malik olduğu təyin edilmişdir. Onun maqnit nüfuzluluğunun və maqnitlənməsinin 77÷300K temperatur intervalında ölçülməsi göstərdiki, TiCoS₂ ferrimaqnetikdir. Küri temperaturu 112K, effektiv maqnit momenti $4,6\mu_B$ təşkil edir. İş [2]-də geyd olunur ki, TiCoS₂ 77÷225K temperatur intervalında p-tip keçiriciliyə malikdir və 225K temperatur ətrafında e.h.q.-nin işarəsinin dəyişməsi baş verir. Həmçinin TiCoS₂-nin istilik tutumu ölçülmüşdür, bu zaman onun maqnit hissəsinin özunu kvaziaşağı ölçülü maqnetiklərə uyğun aparması müşahidə olunmuşdur.

TiCoS₂ bərk məhlullarını, daha çox öyrənilmiş TiGaS₂ yarımkeçirici birləşmələri ilə müqayisəli şəkildə tədqiq olunması maraq doğurur. İş [1]-də göstərilmiş metod əsasında bizim tərəfimizdən TiCoS₂ birləşməsi sintez edilmişdir. TiGaS₂-TiCoS₂ sisteminin hal diaqrammasının qurulması üçün 13 nümunə hazırlanmışdır. Birləşmələrin sintez rejimi, onların ərimə temperaturalarına uyğun olaraq seçilmişdir: TiGaS₂ üçün 1180K, TiCoS₂ üçün 670K. Sintez olunmuş xəlitələrin homogenizasiya olunması üçün, 20 sutka ərzində 780K temperaturda gallium birləşməsi və 24 sutka ərzində 470K temperaturda kobaltlı xəlitələr dəmə qoyulmuşdur.

DTA metodu ilə alınmış nümunələr əsasında TiGaS₂-TiCoS₂ sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur. Şəkil 1-dən görünür ki, diaqramın sağ tərəfində nonvariant efitik nöqtədən TiCoS₂-yə qədər cəda efitika əmələ gəlir. Burada nonvariant efitik nöqtə (TiGaS₂)_{0,70}(TiCoS₂)_{0,30} tərkibli və 633K temperatura ilə xarakterizə olunur. Diaqramın sol tərəfində nonvariant nöqtə ilə TiGaS₂ arasında bərk məhlul əmələ gəlir. Otaq temperaturunda TiGaS₂ əsasında 15mol%-li TiCoS₂-nin həll olması ilə bərk məhlullar əmələ gəlir.

Öyrənilən TiGa_{1-x}Co_xS₂ bərk məhlul monokristalları təkmilləşdirilmiş Bricmen-Stokbarger metodu ilə ərintidən yetişdirilmişdir. Butun bunlar laylı quruluşa malikdirlər. Alınmış kristalların DTA-i və difraktogramması göstərdiki, kobalt galliumu kristal qəfəsdə əvəz edir. Sintez olunmuş bərk məhlul nümunələrinin rentgenstruktur analizi, onların kristal qəfəsinin parametrlərini təyin etməyə imkan verdi. Butun bunlar, başlanğıc birləşmədə daxil olmaqla, cədvəldə göstərilmişdir.



Şəkil 1. TiGaS₂-TiCoS₂ sisteminin hal diaqramması.

TiGa_{1-x}Co_xS₂ (*x*=0; 0,005; 0,01) laylı monokristallarının dielektrik xassələri iş [3]-də öyrənilmişdir və təyin olunmuşdur ki, $5 \cdot 10^4 \div 2 \cdot 10^7$ Hz tezlik oblastında bu kristallarda Ferm səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış hallar üzrə yükdaşıma hoppanma tipli mexanizmlə baş verir. Bu halların sıxlığı (*N_F*) və energetik paylanması (ΔE), hoppanmaların orta müddəti (τ) və məsafəsi (*R*) təyin edilmişdir.

TlGa_{1-x}Co_xS₂-nin kristal qəfəs parametrləri

Tərkib	Sinqoniya	Qəfəs parametri				Z	F. sim. grup	Sıxlıq q/sm ³
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β			
TlGaS ₂	Monoklin	10.40	10.40	15.17	100	16	P2 ₁ /m	5.560
TlCoS ₂	Heksaqonal	3.726	-	22.510	-	3	-	6.026
TlGa _{0.999} Co _{0.001} S ₂	Monoklin	10.421	10.406	15.174	100	16	P2 ₁ /m	5.544
TlGa _{0.995} Co _{0.005} S ₂	Tetraqonal	7.29	-	29.90	-	16		5.650
TlGa _{0.99} Co _{0.01} S ₂	Tetraqonal	7.29	-	29.90	-	16		5.662

Maddədə yük daşıyıcıların elektron və ya deşik tipli olmasını birbaşa təyin edən üsul termo-e.h.q.-nin ölçülməsidir. Bir tipli yükdaşıyıcılara halında halogen yarımkeçiricilər üçün termo-e.h.q.-nin düsturu aşağıdakı şəkildədir:

$$\alpha(T) = -\frac{k}{e} \left[\frac{\Delta E}{kT} + A \right] \quad (1)$$

harada ki $A \approx 1$; ΔE -keçiriciliyin aktivləşmə enerjisidir (burda qəbul olunmuşdur ki, yarımkeçirici p-tipə malikdir).

Aşağıda bizim tərəfimizdən alınmış TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ birləşməsinin keçiriciliyinin və termo-e.h.q.-nin temperatur asılılığının tədqiqi zamanı alınmış nəticələr verilir.

Elektrik ölçmələri üçün nümunələr paralelepiped formasında hazırlanıb. Kontaktlar vurulmamışdan əvvəl nümunələr 450K temperaturada dəmənmişdilər.

Omik kontaktlar misin elektrolitik çökdürülməsi nəticəsində alınmışdır. Nümunələrin elektrik keçiriciliyi (σ) və termo-e.h.q.-nin əmsalı (α) dörd zond metodu ilə 1% dəqiqliklə 78÷400K temperatur intervalında ölçülmüşdür.

Şəkil 2-də $7,91 \times 4,56 \times 2,32 \text{mm}^3$ ölçülü TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ nümunəsinin keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı əyrisi verilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ kristalının otaq temperaturunda qaranlıq xüsusi müqaviməti $\rho \sim 5,5 \text{Om} \cdot \text{sm}$ təşkil edir, bu isə TlCoS₂-nin qaranlıq xüsusi müqavimətindən ($\rho = 0,33 \text{Om} \cdot \text{sm}$) 16.7 dəfə çoxdur.

Temperatura 78-dən 400K-ə qədər artdıqca TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ nümunəsinin keçiriciliyi azalır, bu isə keçiriciliyin metallik xarakterli olması ilə müşahidə olunur. Termo-e.h.q.-nin mənfi işarəli olması tədqiq olunan nümunənin bütün öyrənilən temperatur diapazonunda n-tip keçiriciliyə malik olmasını təsdiq edir. Termo e.h.q.-nin "metallik" düsturuna uyğun olaraq, temperaturun artması ilə termo e.h.q.-nin mütləq qiyməti xətti olaraq artır.

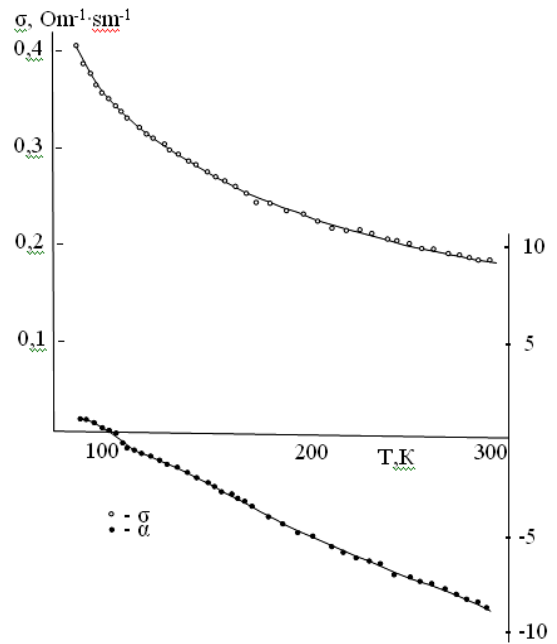
$$\alpha(T) = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (2)$$

(2) düsturu ancaq $\kappa T \ll E_F$ olduqda doğrudur. Məlumdur ki, metallarda cərəyan daşınması (E_F) Fermi səviyyə-

si yaxınlığında qalınlığı kT tərtibində olan energetik qatdakı yükdaşıyıcılar hesabınadır.

TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂-nin termo e.h.q.-nin işarəsinin dəyişmə temperaturası (100K) TlCoS₂-yə nisbətən çox aşağıdır, hardakı bu TlCoS₂ üçün 225K təşkil edir.

Belə ki, TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ birləşməsi 78÷400K temperatur oblastında metallik keçiriciliklə xarakterizə olunur və termo-e.h.q.-nin maksimal qiyməti 10mkV/K təşkil edir.



Şəkil 2. Ölçüləri $7,91 \times 4,56 \times 2,32 \text{mm}^3$ olan TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ nümunədə keçiriciliyin və termo-e.h.q.-nin temperaturdan asılılığı.

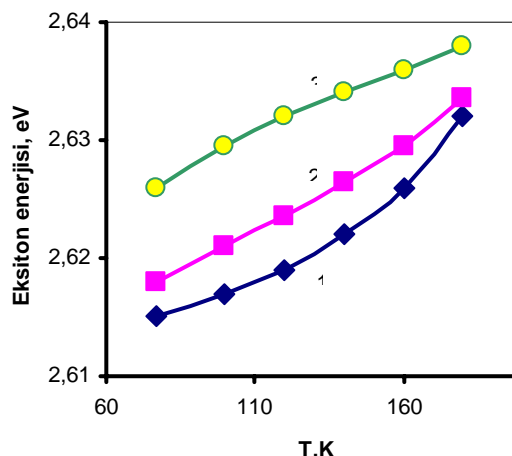
TlGa_{1-x}Co_xS₂ ($x=0; 0,005; 0,01$) tərkiblərinin udulma sərhəddinin 77÷300K temperatur intervalında bizim tərəfimizdən ölçülməsi aşağıdakıları söyləməyə imkan verir: göstərilən bütün tərkiblərin udulma sərhəddi düz eksiton zolağı şəklində formalaşır, onların vəziyyətləri 180K temperatura qədər yüksək dəqiqliklə ayırd edilir, daha yüksək temperaturada bu zolaq cırılaraq pillə şəklinə çevrilir və sonra silinir. Tərkibində kobalt olan bərk məhlul kristallarında müsbət $\partial E^{ex}/\partial T$ temperatur əmsalına malikdirlər. Şəkil 3-də tədqiq olunan bütün tərkiblərin

eksiton zolağının maksimumlarının temperaturdan asılılığı göstərilmişdir. Eksitonun əlaqə enerjisinin temperaturdan asılı olaraq zəif dəyişməsinə nəzərə alsaq, iddia etmək olar ki, bu kristalların qadağan olunmuş zonasının temperatur əmsalı müsbət olmalıdır. Şəkilə əsaslanaraq demək olar ki, kobaltın miqdarı artdıqca $\partial E^{ex}/\partial T$ mütləq qiymətcə azalır, başqa sözlə $\partial E^{ex}/\partial T$ -də adi mənfi işarəli qiymətinə dönüş tendensiyası müşahidə olunur. Harada ki, $\partial E^{ex}/\partial T$ -nin orta qiyməti 77÷180K temperatur intervalında TlGaS₂ üçün $1,65 \cdot 10^{-4}$ eV/K və TlGa_{0,99}Co_{0,01}S₂ üçün isə $1,16 \cdot 10^{-4}$ eV/K qədər dəyişir.

Gözlənilməz olan isə kobaltın konsentrasiyasının udulma sərhəddində eksiton zolağının maksimumunun vəziyyətinə təsiri oldu. Adətən əsas kristal-matrisaya legirə edici əlavə vurduqda qadağan olunmuş zonanın eninin azalması halı müşahidə olunur, hansıki bizim təcrübəmizdən dəfələrlə qeyd olunub (bax, [5]). Bizim halda isə eksiton pikinin qısa dalğalara doğru sürüşməsi baş verir. 77K temperaturda TlGaS₂-dən TlGa_{0,99}Co_{0,01}S₂-yə keçdikdə bu sürüşmə 11mV təşkil edir. Uyğun olaraq Co atomlarının konsentrasiyasının TlGa_{1-x}Co_xS₂ bərk məhlullarında bir neçə mol faiz tərtibdə artması, bu kristalların qadağan olunmuş zonasının eninin artmasına gətirib çıxarır.

Beləliklə TlGaS₂ yarımkəçirici birləşmələrində Gannin Co-la kiçik konsentrasiyalarda əvəz olunması, bu kristalların optik xassələrinin idarə olunmasına imkan ve-

rir və buda öz növbəsində onların praktikada tətbiq olunmasına imkanı yaradır.



Şəkil 3. TlGa_{1-x}Co_xS₂ bərk məhlullarının, x= 0; 0,005; 0,01 qiymətlərində, sərhəd eksiton pikinin vəziyyətinin temperatur asılılığı. Harada ki, x: 1- 0; 2- 0,005; 3- 0,01.

- | | |
|--|--|
| <p>[1] R.Z. Sadixov, E.M. Kerimova, Yu.G. Asadov, R.K. Veliev. Magnitnie svoystva sloistikh soedineniy TiCoS₂ i TiSoSe₂. FTT, 2000, t.42, v.8, s.1449-1450.</p> <p>[2] E.M. Kerimova, S.N. Mustafæva, M.A. Aldjanov, A.I. Djabbarli. Temperaturnie zavisimosti provodimosti, termoeds i teployomkosti TiCoS₂. FNT, 2004, t.30, №4, s.395-397.</p> <p>[3] S.N. Mustafæva, A.I. Gasanov, N.Z. Gasanov. Frequency – dependent dielectric properties of TlGa_{1-x}Co_xS₂ single crystals. Fizika, 2007, v.13, N4, p.95-97.</p> | <p>[4] S.G. Abdullaeva, N.A. Abdullaev, G.L. Belenkiy, N.T. Mamedov, R.A. Suleymanov. Temperaturniy sdvig eksitonnoy polosi i deformatsionnie effekti v sloistikh kristallakh TlGaS₂. FTP, 1983, t.17, v.11, s.2068-2070.</p> <p>[5] N.Z. Gasanov, E.M. Kerimova, A.I. Gasanov, Yu.G. Asadov. Opticheskie svoystva i parametri kristallicheskoy reshetki tverdikh rastvorov TlGa_{1-x}Fe_xSe₂. FNT, 2007, t.33, №1, s.115-118.</p> |
|--|--|

A.I. Hasanov, E.M. Kerimova, N.Z. Hasanov, K.M. Huseynova, P.M. Iskenderova

RESEARCH OF SOLID SOLUTIONS TlGa_{1-x}Co_xS₂

It is established the interaction of system TlGaS₂-TiCoS₂ and shown the diagram of a condition of this system. It is established, that on the basis of TlGaS₂ are formed solid solutions up to 15mol. % TiCoS₂ at a room temperature.

It is investigated temperature dependences (77÷400K) of conductivity in the wide range of temperatures and thermo-e.m.f. of compounds TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂, and the metal course of conductivity was observed. It is established, that at 100K there is an inversion of a mark thermo e.m.f., i.e. above this temperature in TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ the n-type of conductivity takes place.

It is revealed, that the edge of absorption of solid solutions TlGa_{1-x}Co_xS₂ at small concentration of cobalt is formed direct exsiton by a strip, thus the temperature factor $\partial E^{ex}/\partial T$ has a positive mark, as well as in TlGaS₂, and itself exciton the strip direct to short-wave area at partial replacement Ga on Co.

А.И. Гасанов, Э.М. Керимова, Н.З. Гасанов, К.М. Гусейнова, П.М. Искендерова

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ TlGa_{1-x}Co_xS₂

Изучено взаимодействие в системе TlGaS₂-TiCoS₂ и построена диаграмма состояния этой системы. Установлено, что на основе TlGaS₂ образуются твердые растворы до 15мол.% TiCoS₂ при комнатной температуре.

В широкой области температур (77÷400K) исследованы температурные зависимости проводимости и термо-э.д.с. соединения TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂, причем наблюдался металлический ход проводимости. Установлено, что при 100K происходит инверсия знака термо-э.д.с., т.е. выше этой температуры в TlGa_{0,95}Co_{0,05}S₂ имеет место n-тип проводимости.

Обнаружено, что край поглощения твердых растворов TlGa_{1-x}Co_xS₂ при небольших концентрациях кобальта формируется прямой экситонной полосой, при этом температурный коэффициент $\partial E^{ex}/\partial T$ имеет положительный знак, как и в TlGaS₂, а сама экситонная полоса сдвигается в коротковолновую область при частичной замене Ga на Co.

Received: 24.09.07