

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ/SEMICONDUCTOR PHYSICS

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.103>

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ p -TlInSe₂

Научная статья

Матиев А.Х.^{1,*}

¹Грозненский государственный нефтяной технический университет им. М. Д. Милионщикова, Грозный, Российская Федерация

¹ Ингушский государственный университет, Магас, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (matiyev-akhmet[at]yandex.ru)

Аннотация

Изучена температурная зависимость электропроводность цепочечно-слоистых монокристаллов p -TlInSe₂, выращенных в температурном интервале 120–290 К. Установлено, что температурная зависимость электропроводности монокристаллов p -TlInSe₂, построенная в полулогарифмическом масштабе, имеет нелинейный характер. В интервале температур, начиная с 120 К до 200 К, электропроводность кристаллов обнаруживает один прямолинейный участок с одним наклоном, а при повышении температуры выше 200 К, обнаруживает второй прямолинейный участок с другим наклоном. В исследованном интервале температур проводимость кристаллов p -TlInSe₂ носит, вероятней всего, обычный активационный характер с энергиями активации акцепторов 0,196 и 0,445 эВ.

Ключевые слова: электропроводность, монокристалл, энергия активации, термоакцепторы.

LOW-TEMPERATURE CONDUCTIVITY OF MONOCRYSTALS p -TlInSe₂

Research article

Матиев А.Х.^{1,*}

¹ Grozny State Oil Technical University named after M. D. Millionshchikov, Grozny, Russian Federation

¹ Ingush State University, Magas, Russian Federation

* Corresponding author (matiyev-akhmet[at]yandex.ru)

Abstract

The temperature dependence of the electrical conductivity of chain-layered p -TlInSe₂ single crystals grown in the temperature range 120–290 K has been studied. The temperature dependence of the electrical conductivity of p -TlInSe₂ single crystals plotted on a semilogarithmic scale was found to be nonlinear. In the temperature range starting from 120 K to 200 K, the electrical conductivity of crystals shows one rectilinear section with one slope, and when the temperature rises above 200 K, it shows the second rectilinear section with another slope. In the studied temperature range, the conductivity of p -TlInSe₂ crystals is most likely of the usual activation character, with acceptor activation energies of 0,196 and 0,445 eV.

Keywords: electrical conductivity, single crystal, activation energy, thermoacceptors.

Введение

Среди полупроводниковых кристаллов особое место занимают слоистые и цепочечные полупроводниковые материалы с присущей им сильной анизотропностью физических свойств вдоль различных кристаллографических направлений. Представителями такой группы полупроводников являются слоистые полупроводниковые соединения сравнительно недавно открытого нового класса TlB^{III}C₂^{VI} (B^{III}-In, Ga; C^{VI}-S, Se, Te), являющимися перспективными материалами для твердотельной микро-nano-оптоэлектроники полупроводниковых материалов [1], [2], [3], [4], [5]. Полупроводниковый монокристалл p -TlInSe₂, относящийся к выше указанному классу обладает явно выраженной цепочечной кристаллической структурой является перспективным материалом для разработки на его основе приемников излучения для видимой, ближней — ИК и рентгеновской областей спектра, а также высокочувствительных тензодатчиков, что в свою очередь, вызывает как научный, так и практический интерес [6], [7], [8], [9]. Сведения об электропроводности на постоянном токе монокристаллов p -TlInSe₂ в температурном интервале 4,2–100 К приведены [10], где сообщается, что в интервале температур 4,2–100 К наблюдался прыжковый характер проводимости. Исследования электропроводности на постоянном токе для указанных кристаллов проведенные в интервале температур 290–450 К приведены [11]. Список работ по исследованиям диэлектрических, фотоэлектрических и оптических свойств данных приведен в работе [4]. Сведений об особенностях поведения электропроводности кристаллов p -TlInSe₂ в температурном интервале 120–290 К к настоящему нет.

Целью настоящей работы является исследования температурной зависимости электропроводности монокристаллов p -TlInSe₂ в температурном интервале 110–290 К с целью выявления механизма электропроводности.

Методы и принципы исследования

Исходными компонентами служили особо чистые химические элементы: Tl-000, In-000, Se ОСЧ-16-4. Для удаления окисной плёнки таллий подвергался вакуумной дистилляции. Ампулы для синтеза, изготовленные из толстостенного кварца внутренним диаметром 25 мм, вначале травили 40% раствором HF в течение 5 минут, интенсивно промывали дистиллированной водой, а затем отжигали в вакуумной печи при температуре 1300 К. Так как селен обладает большим давлением насыщенных паров, то при быстром нагревании скорость испарения селена значительно превышает скорость протекания химической реакции, что приводит к росту давления в ампуле и, как следствие этого,

её разрыву. Поэтому необходимо, чтобы скорость испарения селена не превышала скорость протекания химической реакции. Такие условия достигаются использованием двухтемпературного синтеза в печах с двумя независимыми обмотками, а также соответствующим выбором геометрии ампулы. Исходные элементы в ампулах располагались на первой стадии синтеза таким образом, чтобы основная масса селена находилась во второй секции печи, а индий и таллий — в первой секции печи.

На первой стадии синтеза температура первой секции поднималась на 40-50 градусов выше температуры плавления соединения $TlInSe_2$, а температура второй-поднималась до 490 К, то есть до температуры плавления селена. Температуры обеих секций печи контролировали и поддерживали с точностью $\pm 0,5$ К посредством регуляторов температуры ВРТ-3. Соблюдение указанных температурных режимов вместе с высокой точностью поддержания температуры в зоне реакции, обеспечивает постоянную скорость испарения селена, не превышающую скорость протекания реакции. После того как весь селен переносился в основную, находящуюся в первой секции печи часть ампулы, приступают к второй стадии синтеза. Для этого температуру второй секции поднимают до температуры первой секции и выдерживают расплав в течение ~ 4 часов. С целью сокращения времени синтеза, увеличения скорости протекания реакции и достижения высокой гомогенности ампула с шихтой в течение всего времени протекания процесса синтеза подвергается вибрационному перемешиванию с частотой 50 Гц. П Выращивание монокристаллов p - $TlInSe_2$ осуществляли методом Бриджмена-Стокбаргера. Градиент температуры в зоне кристаллизации составлял 50 К/см, а скорость опускания ампул — 0,4 мм/час [4], [12], [13], [14]. Выращенные монокристаллы имели слоистую структуру и обладали p -типом проводимости с концентрацией дырок $2 \cdot 10^{11}$ см $^{-3}$, удельное сопротивление кристаллов составляло $\rho \sim (10^7 - 10^8)$ Ом·см. Рентгеноструктурный анализ выполняли на установке Дрон-3 (в $CuK\alpha$ — излучении, Ni-фильтр, 40 кВ, 20 мА, скорость движения счетчика 1⁰/мин). Параметры кристаллической тетрагональной элементарной ячейки (пр. гр. D^{18}_{4h} - I4/mcm) $TlInSe_2$ $a = 8,074 \pm 0,002$ Å, $c = 6,820 \pm 0,004$, определенные нами, довольно хорошо согласуются с данными работ [15], [16]. Образцы с размерами 2x2x1 мм 3 для измерений в виде прямоугольных параллелепипедов получали простым скальванием по плоскостям спайности и имели естественные зеркальные поверхности, к которым на противоположные грани кристалла в потоке водорода напылялся индий в качестве омических контактов. Площадь электродов составляла 0,2–0,3 мм 2 , а межэлектродное пространство $\sim (0,15-0,2)$ мкм. Измерения электропроводности проводили на постоянном токе в температурном интервале 110–290 К, с использованием заливного криостата на жидком азоте VPF-800 (в комплекте с температурным контроллером 335) в темноте. Точность поддержания заданной температуры составляла $\pm 0,5$ К. Напряжение питания составляло 2–4 В. Схема установки и изображена на рис. 1. Измерения проводились в режиме $R_h \ll R_{kp}$. Температурный шаг измерения в области температур 170–200 К составлял 5 К. Это связано с тем, что в этом интервале температур электропроводность проявляет явно нелинейный характер.

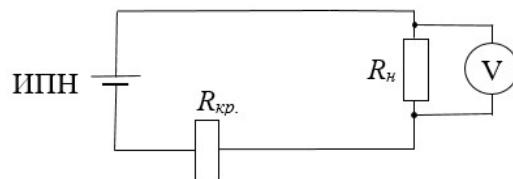
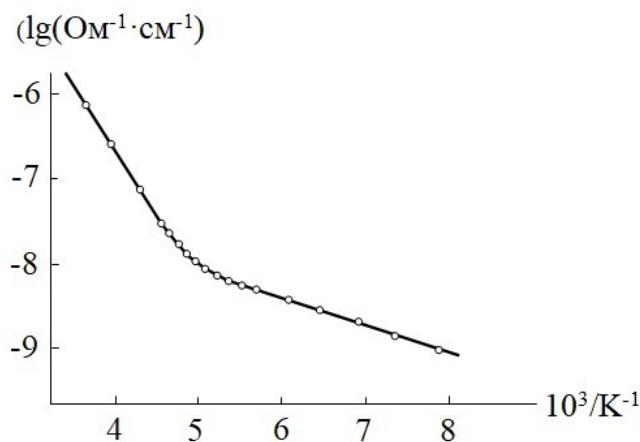


Рисунок 1 - Принципиальная схема экспериментальной установки
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.103.1>

Примечание: R_{kp} – сопротивление кристалла; R_h – сопротивление нагрузки; $R_h \ll R_{kp}$; ИПН – источник постоянного напряжения; V – цифровой вольтметр В7-30

Основные результаты

На рис. 2 приведена температурная зависимость электропроводности для кристалла p - $TlInSe_2$. Из рис. 2 видно, что температурная зависимость электропроводности, построенная в полулогарифмическом масштабе, имеет нелинейный характер.

Рисунок 2 - Температурная зависимость электропроводности монокристалла p -TlInSe₂DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.103.2>

Обсуждение

В интервале температур, начиная с 120 К до 200 К электропроводность кристаллов обнаруживает один прямолинейный участок с одним наклоном, а при повышении температуры выше 200 К, обнаруживает второй прямолинейный участок с другим наклоном. В исследованном интервале температур проводимость монокристаллов p -TlInSe₂ носит, вероятней всего, обычный активационный характер. Энергии активации акцепторов, определенные из обоих наклонных участков температурной зависимости электропроводности монокристаллов p -TlInSe₂, составили 0.196 и 0.445 эВ соответственно. Известно, что чисто стехиометрические монокристаллы p -TlInSe₂ содержат заметное количество акцепторных центров, обусловленные присущими самому материалу соединения, структурными дефектами [4]. Поскольку они по своей природе вызваны дефектами самой кристаллической решетки соединения p -TlInSe₂, то в отличие от неконтролируемых химических примесей, их невозможно устраниć даже многократной зонной чисткой. Энергия активации этих дефектов («термоакцепторов») незначительна и составляет примерно ~ 0,08 эВ и поэтому в области комнатных температур, они оказываются уже термически ионизированными, тем самым создают заметное число положительных носителей тока—дырок ($3 \cdot 10^{12} - 1,2 \cdot 10^{13}$ см⁻³). С другой стороны, в работе [4] установлено наличие в выращенных монокристаллах p -TlInSe₂ примеси кремния, проникающего в кристалл из материала кварцевого тигля при синтезе и выращивании p -TlInSe₂ монокристаллов.

Заключение

Исследованиями температурной зависимости электропроводности монокристаллов p -TlInSe₂, выращенных в температурном интервале 120–290 К, установлено:

1. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов p -TlInSe₂, построенная в полулогарифмическом масштабе, имеет нелинейный характер.

2. В интервале температур, начиная с 120 К до 200 К электропроводность кристаллов обнаруживает один прямолинейный участок с одним наклоном, а при повышении температуры выше 200 К, обнаруживает второй прямолинейный участок с другим наклоном.

3. В исследованном интервале температур, проводимость кристаллов p -TlInSe₂ носит, вероятней всего обычный активационный характер с энергиями активации акцепторов 0,196 и 0,445 эВ.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Guseinov G.D. About a Group of Three-Component Compounds being Analogous to Binary Semiconductors of the A^{III}B^{VI}Type / G.D. Guseinov, A.M. Ramazanzade, E.M. Kerimova // Physica Status Solidi. — 1967. — Vol. 22. — № 2.— P. K117–K122.
2. Muller D. Über ternäre Thalliums chalkogenid mit Thallium-selenid structur / D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. — 1982. — Vol. 438. — 258 s.

3. Kashida S. Ferroelectric phase transition in monoclinic TlS / S. Kashida, K. Nakamura, S. Katayama // Solid State Communications. — 1992. — Vol. 82. — № 2. — P. 127–130. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0038109892906853> (accessed: 15.03.2025).
4. Матиев А.Х. Фазовые равновесия и электронно-оптические свойства систем $TlB^3C_6_2-A^1B^3C_6_2$ (A-Cu, Ag; B-In, Ga; C-S, Se₂) : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.10 / А.Х. Матиев. — Ульяновск : Ульяновский государственный университет, 2005. — 399 с.
5. Матиев А.Х. Исследование длинноволнового края TlInSe₂ по поглощению и фотопроводимости / А.Х. Матиев // Труды V Международного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением (Multi-ferroics-5)». — Ростов-на-Дону – п. Южный, 2015. — С. 128–131.
6. Керимова Э.М. Сопротивление кристаллов TlInSe₂ в сильных электрических полях / Э.М. Керимова, Н.З. Албогачиев, А.Х. Матиев // Труды XX Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (OMA-20). — Ростов-на-Дону – п. Южный, 2017. — С. 161–164.
7. Матиев А.Х. Влияние деформации растяжения (сжатия) на спектральную зависимость фотопроводимости монокристаллов TlInSe₂ / А.Х. Матиев, Р.Т. Успажиев // Труды Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы естественных наук». — Грозный : ЧГПУ; Махачкала, 2020. — С. 237–244.
8. Matiyev A.Kh. Photoconductivity of single-formed TlInSe₂single crystals / A.Kh. Matiyev, R.T. Uspazhiev // Proceedings of the International Scientific-Practical Online Conference "Current Issues of Modern Science: Theory, Technology, Methodology and Practice". — Grozny : ALEF, 2021. — P. 23–26.
9. Матиев А.Х. Оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов TlInSe₂ / А.Х. Матиев, Р.Т. Успажиев // Материалы Всероссийской научно-практической конференции. — Махачкала : АЛЕФ, 2022. — С. 200–203.
10. Матиев А.Х. Фазовые равновесия и электронные свойства системы TlInSe₂– CuInSe₂: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / А.Х. Матиев. — Грозный, 1991. — 207 с.
11. Guseinov G.D. On some properties of TlInSe₂(S₂,Te₂) single crystals / G.D. Guseinov, E. Mooser, E.M. Kerimova [et al.] // Physica Status Solidi. — 1969. — Vol. 34. — № 1. — P. 33–34.
12. Матиев А.Х. Оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов TlInSe₂ / А.Х. Матиев, Р.Т. Успажиев // Материалы Всероссийской научно-практической конференции. — Махачкала : АЛЕФ, 2022. — С. 200–203.
13. Матиев А.Х. Полупроводники TlB^3C^{62} — перспективные материалы микро- и наноэлектронники / А.Х. Матиев, Р.Т. Успажиев // Материалы Международной научно-практической конференции «Междисциплинарные исследования науки, техники и образования». — Грозный : ГГНТУ, 2023. — С. 73–81.
14. Матиев А.Х. Исследование длинноволнового края TlInSe₂ по поглощению и фотопроводимости / А.Х. Матиев // Труды V Международного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением (Multi-ferroics-5)». — Ростов-на-Дону – п. Южный, 2015. — С. 128–131.
15. Шелег А.У. Рентгенографические исследования кристаллов системы $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$ / А.У. Шелег, Е.М. Зуб, А.Я. Ячковский [и др.] // Кристаллография. — 2012. — Т. 57. — № 2. — С. 332–334.
16. Muller D. Über ternäre Thalliums chalkogenid mit Thallium-selenid struktur [About ternary thallium chalcogenides with thallium-selenide structure] / D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. — 1973. — Vol. 398. — № 2. — S. 207–220. [in German]

Список литературы на английском языке / References in English

1. Guseinov G.D. About a Group of Three-Component Compounds being Analogous to Binary Semiconductors of the $A^{III}B^{VI}$ Type / G.D. Guseinov, A.M. Ramazanzade, E.M. Kerimova // Physica Status Solidi. — 1967. — Vol. 22. — № 2. — P. K117–K122.
2. Muller D. Über ternäre Thalliums chalkogenid mit Thallium-selenid struktur [About ternary thallium chalcogenides with thallium-selenide structure] / D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie [Journal of Inorganic and General Chemistry]. — 1982. — Vol. 438. — 258 p. [in German]
3. Kashida S. Ferroelectric phase transition in monoclinic TlS / S. Kashida, K. Nakamura, S. Katayama // Solid State Communications. — 1992. — Vol. 82. — № 2. — P. 127–130. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0038109892906853> (accessed: 15.03.2025).
4. Matiyev A.Kh. Fazovye ravnovesija i elektronno-opticheskie svojstva sistem $TlB^3C_6_2-A^1B^3C_6_2$ (A-Cu, Ag; B-In, Ga; C-S, Se₂) [Phase equilibria and electron-optical properties of $TlB^3C_6_2-A^1B^3C_6_2$ systems (A-Cu, Ag; B-In, Ga; C-S, Se₂)] : dis. ... of Grand PhD in Physics and Mathematics : 01.04.10 / A.Kh. Matiyev. — Ulyanovsk : Ulyanovsk State University, 2005. — 399 p. [in Russian]
5. Matiyev A.Kh. Issledovanie dlnnovolnovogo kraja TlInSe₂ po pогloshcheniju i fotoprovodimosti [Study of the long-wavelength edge of TlInSe₂ by absorption and photoconductivity] / A.Kh. Matiyev // Trudy V Mezhdunarodnogo simpoziuma "Sredy so strukturnym i magnitnym uporjadocheniem (Multi-ferroics-5)" [Proceedings of the V International Symposium "Media with structural and magnetic ordering (Multi-ferroics-5)"]. — Rostov-on-Don – Yuzhny village, 2015. — P. 128–131. [in Russian]
6. Kerimova E.M. Soprotivlenie kristallov TlInSe₂ v sil'nyh jelektricheskikh poljah [Resistance of TlInSe₂crystals in strong electric fields] / E.M. Kerimova, N.Z. Albogachiev, A.Kh. Matiyev // Trudy XX Mezhdunarodnogo simpoziuma "Uporjadochenie v mineralah i splavah" (OMA-20) [Proceedings of the XX International Symposium "Ordering in Minerals and Alloys" (OMA-20)]. — Rostov-on-Don – p. Yuzhny, 2017. — P. 161–164. [in Russian]
7. Matiyev A.Kh. Vlijanie deformacii rjazhenija (szzhatija) na spektral'nuju zavisimost' fotoprovodimosti monokristallov TlInSe₂ [Influence of tension deformation (compression) spectral dependence of photoculacity of TlInSe₂single crystals] / A.Kh. Matiyev, R.T. Uspazhiev // Trudy Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem

- "Aktual'nye problemy estestvennyh nauk" [Proceedings of the All-Russian Scientific-Practical Conference with International Participation "Current Problems of Natural Sciences"]. — Grozny : ChSPU; Makhachkala, 2020. — P. 237–244. [in Russian]
8. Matiyev A.Kh. Photoconductivity of single-formed $TlInSe_2$ -single crystals / A.Kh. Matiyev, R.T. Uspazhiev // Proceedings of the International Scientific-Practical Online Conference "Current Issues of Modern Science: Theory, Technology, Methodology and Practice". — Grozny : ALEF, 2021. — P. 23–26.
9. Matiyev A.Kh. Opticheskie i fotoelektricheskie svojstva kristallov $TlInSe_2$ [Optical and photoelectric properties of $TlInSe_2$ -crystals] / A.Kh. Matiyev, R.T. Uspazhiev // Materialy Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii [Materials of the All-Russian Scientific-Practical Conference]. — Makhachkala : ALEF, 2022. — P. 200–203. [in Russian]
10. Matiyev A.Kh. Fazovye ravnovesija i elektronnye svojstva sistemy $TlInSe_2$ – $CuInSe_2$ [Phase equilibria and electronic properties of the $TlInSe_2$ - $CuInSe_2$ system] : dis. ... of PhD in Physics and Mathematics : 01.04.10 / A.Kh. Matiyev. — Grozny, 1991. — 207 p. [in Russian]
11. Guseinov G.D. On some properties of $TlInSe_2(S_2, Te_2)$ single crystals / G.D. Guseinov, E. Mooser, E.M. Kerimova [et al.] // Physica Status Solidi. — 1969. — Vol. 34. — № 1. — P. 33–34.
12. Matiyev A.Kh. Opticheskie i fotoelektricheskie svojstva kristallov $TlInSe_2$ [Optical and photoelectric properties of $TlInSe_2$ -crystals] / A.Kh. Matiyev, R.T. Uspazhiev // Materialy Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii [Materials of the All-Russian Scientific-Practical Conference]. — Makhachkala : ALEF, 2022. — P. 200–203. [in Russian]
13. Matiyev A.Kh. Poluprovodniki TlB^3C_6 — perspektivnye materialy mikro- i nanoelektroniki [Semiconductors TlB^3C_6 — promising materials micro- and nanoelectronics] / A.Kh. Matiyev, R.T. Uspazhiev // Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Mezhdisciplinarnye issledovaniya nauki, tekhniki i obrazovaniya" [Materials of the International Scientific-Practical Conference "Interdisciplinary Research in Science, Technology and Education"]. — Grozny : GGN TU, 2023. — P. 73–81. [in Russian]
14. Matiyev A.Kh. Issledovanie dlinnovolnovogo kraja $TlInSe_2$ -po poglossheniju i fotoprovodimosti [Study of the long-wavelength edge of $TlInSe_2$ by absorption and photoconductivity] / A.Kh. Matiyev // Trudy V Mezhdunarodnogo simpoziuma "Sredy so strukturnym i magnitnym uporjadocheniem (Multi-ferroics-5)" [Proceedings of the V International Symposium "Media with structural and magnetic ordering (Multi-ferroics-5)"]. — Rostov-on-Don – Yuzhny village, 2015. — P. 128–131. [in Russian]
15. Sheleg A.U. Rentgenograficheskie issledovaniya kristallov sistemy $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$ [X-ray diffraction study of $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$ crystal system] / A.U. Sheleg, E.M. Zub, A.Ya. Yachkovsky [et al.] // Kristallografiya [Crystallography]. — 2012. — Vol. 57. — № 2. — P. 332–334. [in Russian]
16. Muller D. Über ternere Thallium chalkogenide mit Thallium-selenid-Struktur [About ternary thallium chalcogenides with thallium-selenide structure] / D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie [Journal of Inorganic and General Chemistry]. — 1973. — Vol. 398. — № 2. — P. 207–220. [in German]