

**GaS_xSe_{1-x} BƏRK MƏHLUL KRİSTALLARINDA QADAĞAN
OLUNMUŞ ZOLAĞIN ENİNİN NÜVƏLƏRİN YÜKLƏRİ CƏMI
İLƏ ƏLAQƏSİ HAQQINDA**

A.H.KAZIMZADƏ*, V.V.DADAŞOVA

Bakı Dövlət Universiteti

**E-mail: bsu_aydin @ yahoo.com*

Müəyyən edilmişdir ki, GaS_xSe_{1-x} bərk məhlul kristallarının qadağan olunmuş zolağının eni nüvələrin Z yükləri cəmindən $E_g = E_{g0} - \alpha Z$ şəklində xətti asılı olur. E_{g0} və α üçün alınan qiymətlər $A^{III}B^{VI}$ sinfi üçün alınan qiymətlərlə uyğun gəlir. Atomların nüvələrinin yükləri cəminin artması ilə qadağan olunmuş zolağın eninin azalması ion rabitəsinin payının azalması və metallik rabitənin artması ilə izah edilir.

Məlum olduğu kimi A^3B^6 sinfinə daxil olan GaSe və GaS kristalları layvarı quruluşda kristallaşır [1]. Hər bir lay Se(S)-Ga-Ga-Se(S) ardıcılığı ilə yerləşmiş dörd atom müstəvisindən ibarət olur. Lay daxilində atomlar bir-biri ilə ion-kovalent tipli rabitə ilə əlaqələnir. Ayrı-ayrı laylar bir-biri ilə zəif Van-der-Vaals rabitəsi ilə birləşir.

Hər bir lay daxilində Ga atomu digər Ga və tetraedrik olaraq üç Se(S) atomu ilə əhatə olunur. Layların bir-biri ilə birləşməsindən asılı olaraq müxtəlif modifikasiyalar yaranır. Məlumdur ki, GaSe kristalları ϵ , β , γ və δ kimi dörd modifikasiyada kristallaşır [1,2]. GaS kristalları isə həmişə β quruluşda kristallaşır.

Bütün hallarda elementar qəfəsə hər laydan iki Ga və iki Se(S) atomu daxil olur. ϵ və β modifikasiyalarda elementar qəfəsə iki laydan səkkiz atom, γ - modifikasiyada üç laydan on iki atom və δ - modifikasiyada dörd laydan onaltı atom daxil olur. ϵ , β və δ modifikasiyalarda laylar heksaqonal quruluşda, γ - modifikasiyada isə romboedrik quruluşda yığılır. ϵ və β modifikasiyalar layların yığım qaydası ilə, γ və δ modifikasiyalar isə elementar özəkdə layların sayı ilə fərqlənir. Bu və ya digər politipin alınması kristalın alınma üsulundan asılı olur [3-6]. β -GaSe nadir hallarda təsadüf olunur və qazdaşıma reaksiyası üsulu ilə alınmış kristallarda rast gəlinir. Çoxralski və Bricmen üsulu ilə alınmış kristallar daha çox ϵ -modifikasiyaya və ya ϵ və γ modifikasiyaların qarışığına uyğun gəlir. Təmiz γ modifikasiya adətən artıq Se atomları olduqda alınır [6].

GaSe və GaS kristalları kəsilməz bərk məhlul kristalları əmələ gətirir [4,5,7]. GaS_xSe_{1-x} bərk məhlul kristalları da layvarı quruluşda kristallaşır və x konsentrasiyasından asılı olaraq müxtəlif modifikasiyalar əmələ gətirir. GaS_xSe_{1-x} bərk məhlul kristalları $x > 0,6$ olduqda, ancaq β -

quruluşda kristallaşır; $x \leq 0,4$ olduqda isə ε , γ , δ modifikasiyada kristallaşır və ya müxtəlif modifikasiyaların qarışığı əmələ gəlir [3,7,8].

Məlum olduğu kimi [1,7,9,10], həm GaSe və GaS kristallarının, həm də $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ bərk məhlul kristallarının qadağan olunmuş zolağı çəp keçidlə təyin olunur və β modifikasiyalı bərk məhlul kristallarında 4,2 K temperaturunda tərkibin $0 < x < 1$ intervalında tərkibdən xətti asılı olaraq 2,102 eV-dan 2,62 eV-a qədər artır. Eyni zamanda GaSe və GaS kristallarında düz keçidə uyğun gələn enerji çəp keçidə uyğun gələn enerjiddən uyğun olaraq 25 meV və 400 meV böyük olur və $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ bərk məhlul kristallarında $0 < x < 1$ intervalında tərkibdən xətti asılı olaraq 2,127 eV-dan 3,02 eV-a qədər artır. Digər tərəfdən məlumdur ki, yarımkeçirici birləşmələrdə qadağan olunmuş zolağın eni birləşməyə daxil olan atomların nüvələrinin yüklərinin cəmi ilə (və ya nüvənin orta yükü ilə) təyin olunur və bu yükədən xətti asılı olaraq azalır [11-13]. Belə ki, yarımkeçirici kristallarda qadağan olunmuş zolağın eni bilavasitə kimyəvi rəbitənin xarakterindən asılı olur. Yarımkeçirici birləşmələrdə üstünlük təşkil edən kovalent rəbitə ilə yanaşı olaraq müəyyən qədər ion rəbitəsi də yaranır. İon rəbitəsinin payı çoxaldıqca elektron buludunun asimmetriya dərəcəsi artır; elektron buludu anion rolunu oynayan atoma tərəf sürüşür və bu da kristala təsir edən periodik potensialın maksimum və minimumları arasında fərqi artırmasına səbəb olur. Qadağan olunmuş zolağın eni bu fərqlə mütənəsb olduğundan, ion rəbitəsinin payının artması ilə qadağan olunmuş zolağın eni də artır. Kovalent rəbitəli kristallarda isə kristal sahəsinin potensialının periodik dəyişməsi elektron körpüçüklərinin olması hesabına düzlənir. Ona görə yarımkeçirici kristallarda qadağan olunmuş zolağın eni ilə kristalın fiziki-kimyəvi xassələri arasında müəyyən korrelyasiyanın olduğunu gözləmək olar. Lakin [13] işində göstərilmişdir ki, bu korrelyasiyanın müəyyən edilməsi üçün yalnız kovalent və ion rəbitəsinin nəzərə alınması kifayət deyil; bunun üçün həm də kimyəvi rəbitənin metallik toplananını da nəzərə almaq lazımdır. Ona görə qadağan olunmuş zolağın eninin kristalın istilik parametrlərindən, xüsusi halda Ω atomlaşma enerjisindən asılılığı

$$E_g = (c - m + p) \Omega \quad (1)$$

kimi təsvir edilə bilər. Burada c - həddi kovalent rəbitənin, p - həddi ion rəbitəsinin, m - həddi isə metallik rəbitənin təsirini nəzərə alır. Metallik rəbitənin birləşməyə daxil olan atomların nüvələrinin Z yükləri cəminin artması ilə artdığını və ion rəbitəsinin birləşməni əmələ gətirən atomların elektromənfiliklərinin Δx fərqi ilə təyin olunduğunu nəzərə alsaq, bu tənliyi

$$E_g = [c - f(Z) + \varphi(\Delta x)] \Omega \quad (2)$$

şəklində yazmaq olar. Göründüyü kimi yarımkeçirici birləşmələrdə qadağan olunmuş zolağın eni ilə birləşmədəki atomların nüvələrinin yükləri cəmi arasında müəyyən korrelyasiya olmalıdır. Bir çox birləşmələrdə bu korrelyasiya

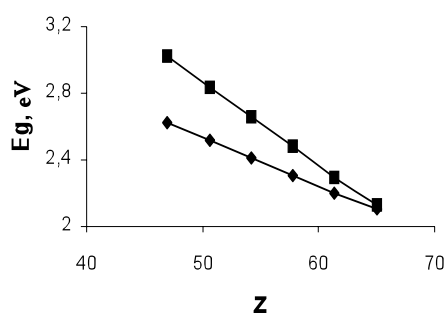
$$E_g = E_{g0} - \alpha Z \quad (3)$$

şəklində yazıla bilər. Bu halda E_{g0} və α həm də birləşməyə daxil olan atomların qrup nömrələrindən asılı olaraq müxtəlif qiymətlər ala bilər. Doğrudan da belə korrelyasiya $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{VI}$ və digər tipli yarımkeçirici birləşmələr üçün müşahidə edilir [11-13]. Xüsusi halda

$A^{III}B^{VI}$ sinfi üçün $E_{g0}=3,90$ və $\alpha=0,030$ eV qiyməti alınır [12]. GaS_xSe_{1-x} bərk məhlulları da bu sıraya daxil olduğundan və nüvələrin yükləri cəmi

$$Z = Z_{Ga} + XZ_S + (1-X)Z_{Se} = Z_{Ga} + Z_{Se} + X(Z_S - Z_{Se}) \quad (4)$$

kimi təyin olunduğundan GaS_xSe_{1-x} bərk məhlul kristallarının qadağan olunmuş zolağının eninin x konsentrasiyasından və ya onunla mütənasib olan Z -dən xətti asılı olmasını gözləmək olar. Doğrudan da, şəkil 1-dən görüldüyü kimi bu asılılıq xətti olur və E_{g0} və α üçün alınan qiymətlər yuxarıdakı qiymətlərlə uyğun gəlir. Başqa sözlə bu o deməkdir ki, qadağan olunmuş zolağın eninin tərkibdən xətti asılı olaraq dəyişməsi birləşmədəki atomların nüvələrinin yükləri cəminin x -dən xətti olaraq dəyişməsi hesabına baş verir. Atomların nüvələrinin yükləri cəminin artması (x -in azalması) ilə qadağan olunmuş zolağın eninin azalması ion rabitəsinin payının azalması və metallik rabitənin artması ilə izah edilə bilər. Bu halda elektronun bütün qəfəs boyu paylanması deyil, kovalent rabitəni yaradan elektron buludunun daha çox yayılması baş verir.



Şəkil 1. GaS_xSe_{1-x} bərk məhlul kristallarında qadağan olunmuş zolağın düz (1) və çəp (2) keçidlərə uyğun gələn eninin birləşmədəki atomların nüvələrinin yükləri cəmindən asılılığı.

ƏDƏBİYYAT

1. Беленкий Г. Л. Стопачинский В.Б. УФН, Т. 140, В.2, С. 233 – 270, 1983,
2. Mooser E., Schluter J.Ch., Schluter M. J. Phys. and Chem. Sol., 1974, v.35, p.1269.
3. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Phys. St. Sol. (a), 1975. v. 31, N-2, P. 469 – 475.
4. Terhell Y.S.Y.M., Lieth O. M. A. Phys. St. Sol. (a), 1972, v.10, N-2, P. 529-535.
5. Y.S.Y.M. Terhell, Lieth O. M. A. Phys. St. sol. (a), 1971, v. 5, N-2, P. 719-725.
6. Baliükü A.İ., Kroçuk A.S., Staxira İ.T., Franiv A.V. FTT, 1982, t.24, v.1, s.76-80.
7. Aulich E., Bredner J.L., Mooser E. Phys. Stat. Sol., 1969, v.31, N-1, p.129-136.
8. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Phys. St. Sol. (a), 1976. v. 36, N-1, P. 181 – 187.
9. Абдуллаева С.Г., Беленький Г.Л., Нани Р.Х., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. ФТП, 1975, т.9, в.1, с.161-162.
10. Самедов З.С. Концентрационные фазовые переходы и неравновесные процессы в твердых растворах GaS_xSe_{1-x} и $Ga_xIn_{1-x}Se$. Автореф. канд. дисс., Баку, 1986.
11. Сирота Н.Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава. Минск, Наука и техника, 1970, 272 с.
12. Кязым-заде А.Г., Джахангирова С.А., Гасанова Л.Г., Салманов В.М. Неорганические материалы. т.29, № 4, 1993, с.578-579.
13. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1982, 528 с.

**О СВЯЗИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ С СУММОЙ ЗАРЯДОВ ЯДЕР**

А.Г.КЯЗЫМ-ЗАДЕ, В.В.ДАДАШОВА

РЕЗЮМЕ

Установлено, что ширина запрещенной зоны кристаллов твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ линейно зависит от суммы зарядов ядер Z в виде $E_g = E_{g0} - \alpha Z$. Значения E_{g0} и α согласуются со значениями, полученными для классов A^3B^6 . Уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом суммы зарядов ядер объясняется уменьшением вклада ионной связи и увеличением металлической связи.

**ABOUT CONNECTION OF WIDTH OF THE FORBIDDEN ZONE IN CRYSTALS
OF $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ SOLID SOLUTIONS WITH THE SUM OF NUCLEUS CHARGES**

A.G.KYAZYM-ZADE, V.V.DADASHOVA

SUMMARY

It is established, that the width of the forbidden zone of $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ solid solutions crystals linearly depends on the sum of nucleus charges Z as $E_g = E_{g0} - \alpha Z$. Values E_{g0} and α will be coordinated to the values received for classes A^3B^6 . Reduction of width of the forbidden zone with growth of the sum of nucleus charges speaks reduction of the contribution of ionic connection and increase in metal connection.