

TlGa_xIn_{1-x}Se₂ Solid Solution의 광학적 특성 및 상전이에 관한 연구

윤창선 · 김병호 · 차덕준

군산대학교 자연과학대학 물리학과
(1993년 5월 4일 접수)

Study on Optical Properties and Phase Transition of TlGa_xIn_{1-x}Se₂ Solid Solutions

Chang Sun Yoon, Byong Ho Kim and Duk Joon Cha

Department of Physics, Kunsan National University, Kunsan 573-360, Korea

(Received May 4, 1993)

요 약 - Bridgman 방법으로 성장된 TlGa_xIn_{1-x}Se₂ 단결정의 격자상수와 energy gap의 성분 의존성을 조사하였다. TlGa_xIn_{1-x}Se₂ solid solution의 불연속 특성이 tetragonal과 monoclinic 구조를 가진 0.25 < X < 0.65의 성분영역에서 일어났으며, tetragonal 구조(0.0 ≤ X ≤ 0.25)로부터 monoclinic 구조(0.65 ≤ X ≤ 1.0)로 변하는 구조적 상전이가 이 성분영역에서 관측되었다. TlGaSe₂ 단결정의 energy gap과 유전상수의 온도 의존성으로부터 각각 1차 및 2차 상전이에 해당하는 107 K와 120 K에서 변칙특성을 발견하였다.

Abstract - An investigation was made of the dependences of the lattice constants and the energy gap on the composition of TlGa_xIn_{1-x}Se₂ single crystals grown by Bridgman method. It was found that a discontinuity in TlGa_xIn_{1-x}Se₂ solid solutions occurred in the composition range 0.25 < X < 0.65 with both tetragonal and monoclinic structure. Consequently, the structural phase transition from the tetragonal structure (0.0 ≤ X ≤ 0.25) to the monoclinic structure (0.65 ≤ X ≤ 1.0) was observed in this composition range. The temperature dependences of the energy gap and the dielectric constant in TlGaSe₂ single crystal have shown that the anomalies appeared at 107 K and 120 K corresponding to first-order and second-order phase transitions, respectively.

1. 서 론

TlGaSe₂와 TlInSe₂ 단결정은 A^{III}B^{III}C^{VI}-type(A; Tl, B; Ga, In, C; S, Se, Te)에 속하는 층상구조(layer structure)를 가진 삼원 화합물 반도체이다[1]. TlGaSe₂ 단결정은 공간군(space group)이 C_{2h}⁶인 monoclinic 구조를 가지고 있으며[1, 2], TlInSe₂ 단결정은 공간군이 D_{4h}¹⁸인 tetragonal 구조로 이루어져 있다[1, 3]. TlGaSe₂와 TlInSe₂ 단결정은 층상구조를 가지고 있는 결정에서 기대될 수 있는 전자상태(electron

state)의 비등방성(anisotropy)을 가지고 있고[1, 4] optoelectronics[5]에 응용가능성이 있기 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다.

TlGaSe₂ 단결정은 107 K와 120 K 부근에서 각각 first-order와 second-order phase transition(PT)이 존재하며[6-9] 이 외에 여러 온도에서 많은 상전이 특성이 보고되고 있다[9-13]. TlGaSe₂ 단결정에서 상전이와 관련된 연구는 Raman[1, 14], heat capacity[8, 10], dielectric constant[6-8], pyroelectric effect[15], IR reflection[11], 광흡수 특성[9, 12, 13, 16] 등을

통하여 많이 이루어졌으나 아직까지 상전이 온도 및 그 mechanism이 명백히 규명되어 있지 않다. TlInSe₂ 단결정은 상전이가 존재하지 않은 물질이며 최근에 Raman[1, 17]과 광전특성[18-21] 등에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 그러나 결정구조가 다른 Tl-GaSe₂와 TlInSe₂의 solid solution인 TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 단결정에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않으며, 최근에 Raman 스펙트럼에 대한 연구만이 보고된 바 있다. Bidzinova 등[22]에 의하면 $0.4 \leq X \leq 0.55$ 의 성분영역에서 불연속(discontinuity)을 가지고 있으며, Vinogradov 등[23]은 $0.25 \leq X \leq 0.65$ 의 성분영역에서 불연속을 가지고 있고, $0 \leq X \leq 0.25$ 와 $0.65 \leq X \leq 1.0$ 인 성분영역에서 각각 tetragonal과 monoclinic 구조를 형성하고 있는 것으로 보고하고 있다. 그러나 이러한 결정구조의 상전이 및 불연속 특성과 관련하여 Ti-Ga_xIn_{1-x}Se₂ solid solution의 전기적 광학적 특성에 대한 연구는 거의 보고된 바 없다.

본 연구의 목적은 Bridgman 방법으로 성장시킨 TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 단결정의 격자상수와 energy gap의 성분의존성을 조사하여 성분영역에 따른 결정구조 및 불연속 특성을 규명하고, TiGaSe₂ 단결정에 대한 energy gap과 유전상수의 온도의존성을 조사하여 상전이(phase transition) 특성을 연구하는데 있다.

2. 실험

2.1. TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 결정성장

TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 화합물을 합성하기 위하여 투명석영관(직경 10 mm, 두께 2 mm)의 내부를 HF 용액 및 증류수로 깨끗이 세척하고 석영관의 한 쪽 끝을 뿔촉하게 가공한 다음 5×10^{-6} torr의 진공에서 약 1000 °C로 열처리하여 석영관 내부에 남아 있는 유기물을 제거하였다. 이와 같이 깨끗하게 세척된 합성용 석영관에 고순도의 Ga(6N), In(6N), Se(6N), Ti₃Se₃(4N)을 성분($X=0.0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$)에 따라 mole비로 칭량하여 넣고 2×10^{-6} torr에서 진공봉입하여 TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 화합물 합성용 ampoule을 만들었다. 합성하는 동안 화학양론적 조성을 만족하고 성분조성이 균일한 화합물이 이루어지도록 3 rpm의 율로 좌우로 회전 가능한 수평관상 전기로를 사용하였으며, 전기로의 중앙부분에 ampoule을 넣어 응용시켰다. 온도 상승에 의한 성분원

소의 증기압 증가로 인하여 합성용 ampoule이 파괴되는 것을 막기 위하여 전기로의 온도를 상온에서 300 °C까지 5°C/hr의 율로 천천히 승온하여 300°C에서 24시간 유지시킨 후 50°C/hr 율로 시료의 용융점보다 40°C 높은 온도까지 승온시켜 72시간 동안 충분히 반응하도록 한 다음, 상온까지 냉각시켜 TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 단결정 덩어리를 만들었다.

Bridgman 방법으로 성분($X=0.0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$)에 따른 TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 단결정을 성장시켰다. 합성된 ampoule을 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치하고 ampoule의 온도가 용융점보다 10°C 높은 온도로 서서히 승온시킨 다음 이 온도에서 48시간 시료를 응용시킨 후, 2 mm/hr의 속도로 서서히 하강시켜 TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 단결정 덩어리를 만들었다. TiGa_xIn_{1-x}Se₂의 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절기(Rigaku Geigerflex, Japan)를 사용하여 결정과 결정분말에 대한 회절무늬를 측정하였다. TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 결정의 격자상수는 tetragonal 및 monoclinic 구조에 대한 crystallographic formula와 Nelson-Riley 함수를 사용하여 외삽법으로 구하였으며, JCPDS data와 비교하여 결정구조를 분석하였다. 이 때 사용한 X-ray(CuKα)의 파장은 1.5405 Å이었다.

2.2. 실험 방법

TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 단결정은 층상구조(layer type structure)를 가지고 있기 때문에 면도날을 사용하여 층면 방향으로 분리시켜 측정용 sample을 만들었으며, 층 표면이 거울같이 매끄럽기 때문에 역학적 연마와 화학적 etching을 할 필요가 없었다. 광흡수 스펙트럼은 50~200 μm의 두께를 갖는 시편을 사용하여 측정하였으며, 유전상수는 두께가 0.2~0.4 mm인 sandwich 형 시편을 만들어 조사하였다. 유전상수 측정시 ohmic 전극은 silver paste를 사용하였다.

Fig. 1는 광흡수 스펙트럼 측정장치이다. 광흡수 특성은 sample을 열전도가 좋은 구리판에 cry-con으로 부착하고 cryogenator(Air Products CSA-202B)의 cold finger에 장치한 다음 650 W halogen lamp의 광을 monochromator(SPEX, $f=50$ cm)로 분광하여 분광된 단색광을 sample에 수직으로 쬐여준 다음 투과한 양을 PMT(HAMAMATSV R943-02, Japan)와 Ge-detector로 검출하고 PC, ACQ, Module(DM102,

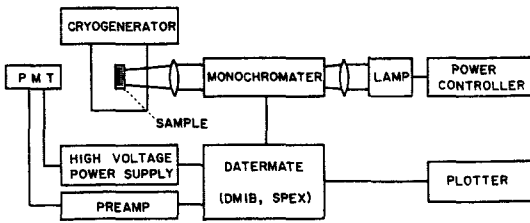


Fig. 1. Experimental apparatus for the optical absorption measurements.

SPEX)와 voltage input Module(DM103, SPEX)를 거쳐 DMR-40 series digital plotter(Houston Instrument)로 기록하여 측정하였다. $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ 단결정의 광흡수 스펙트럼은 400~1400 nm의 파장영역에서 측정하였다. $TiGaSe_2$ 단결정의 광흡수 스펙트럼은 500~800 nm의 파장영역에서 10~300 K의 온도변화에 따라 측정하였다.

$TiGaSe_2$ 단결정의 유전상수의 온도의존성은 LCZ meter(HEWLETT PACKARD)를 사용하여 1 KHz에서 온도변화(60~200 K)에 따라 capacitance를 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ 의 결정구조

Bridgman 방법으로 성장된 $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ ($X=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) 단결정에 대한 X-선 회절무늬를 Fig. 2~4에 나타냈다. $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ 단결정의 X-선 회절무늬를 분석한 결과, $0.0 \leq X \leq 0.25$ 와 $0.65 \leq X \leq 1.0$ 의 성분영역에서 각각 tetragonal과 monoclinic 구조를 가진 single phase가 나타났으며, $0.25 < X < 0.65$ 의 성분영역에서는 tetragonal과 monoclinic 구조가 혼합된 two phase가 관측되었다.

Fig. 2(a)에 보인 바와 같이 $TiInSe_2$ ($X=0.0$) 단결정에 대한 X-선 회절 peak의 Miller 지수는 (110), (220), (411), (420), (440)으로 주어졌다. Tetragonal 구조(D_{4h}^{18})를 가진 $TiInSe_2$ ($X=0.0$) 단결정의 격자 상수는 $a=8.043 \text{ \AA}$, $c=6.758 \text{ \AA}$ 로 주어졌으며, 이 값은 Guseinov 등[3]이 보고한 결과와 일치하고 있다. Fig. 4(b)에 나타낸 바와 같이 $TiGaSe_2$ ($X=1.0$) 단결정에 대한 X-선 회절 peak의 Miller 지수는 (002), (004), (006), (008), (0010)으로 주어졌다. Monoclinic 구조

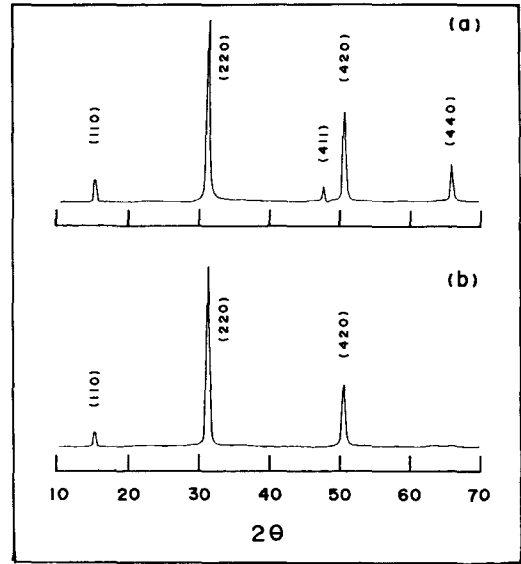


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $TiInSe_2$ (a) and $TiGa_{0.2}In_{0.8}Se_2$ (b) crystals.

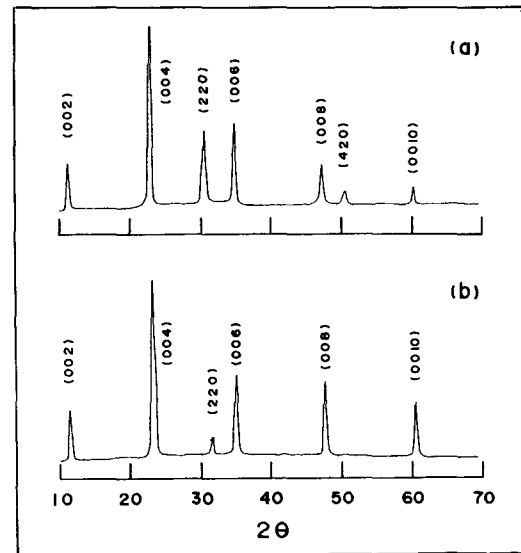


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $TiGa_{0.4}In_{0.6}Se_2$ (a) and $TiGa_{0.6}In_{0.4}Se_2$ (b) crystals.

(C_{2h}^6)를 가지고 있는 $TiGaSe_2$ ($X=1.0$) 단결정의 격자 상수와 β 는 각각 $a=10.772 \text{ \AA}$, $b=10.775 \text{ \AA}$, $c=15.638 \text{ \AA}$, $\beta=100^\circ$ 로 주어졌으며, 이 값은 Henkel 등[1]이 보고한 것과 거의 일치한다. Fig. 5와 6은 각각 성분 변화에 따른 격자상수 a 와 c 값을 나타낸 것이며, 그림에서 왼쪽과 오른쪽의 종축은 각각 tetragonal 구

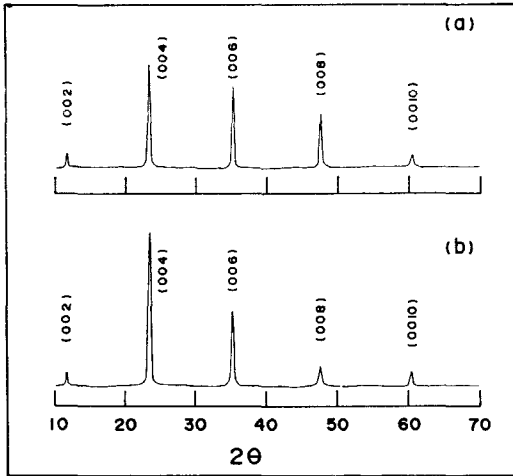


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiGa_{0.8}In_{0.2}Se₂ (a) TiGaSe₂ (b) crystals.

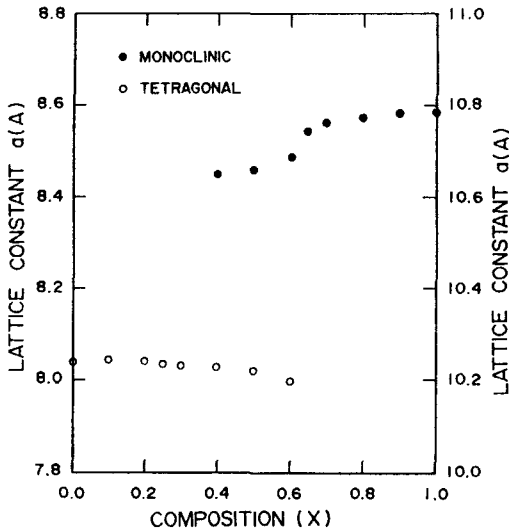


Fig. 5. Dependence of the lattice constant a on the composition of TiGa_xIn_{1-x}Se₂ single crystals (left ordinate; tetragonal, right ordinate; monoclinic).

조와 monoclinic 구조에서 주어진 격자상수이다. Tetragonal 구조를 가진 성분영역에서 성분변화에 따른 a와 c의 값은 X=0.25 부근에서 변칙 특성을 보여주고 있으며, 이러한 특성은 X-선 회절무늬에서 관측된 바와 같이 성분이 증가함에 따라 결정구조가 tetragonal 구조를 가진 single phase로부터 tetragonal과 monoclinic 구조로 혼합된 two phase로 변하는 성분

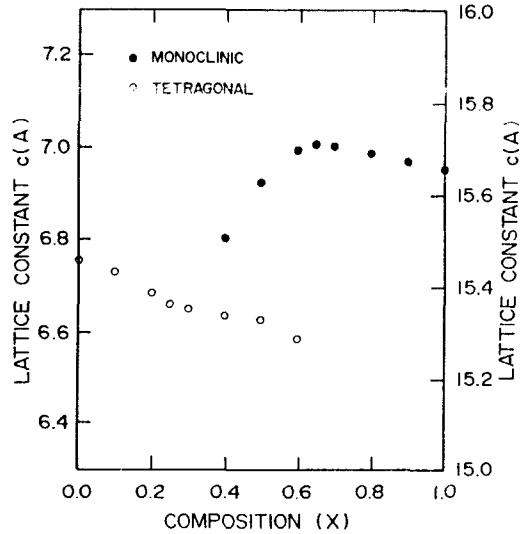


Fig. 6. Dependence of the lattice constant c on the composition of TiGa_xSe₂ single crystals (left ordinate; tetragonal, right ordinate; monoclinic).

에 상당한다. 그리고 monoclinic 구조를 가지고 있는 성분영역에서도 X=0.65 부근에서 변칙특성을 나타내고 있으며, 이러한 특성은 X-선 회절무늬에서 관측된 바와 같이 성분이 증가함에 따라 결정구조가 two phase로부터 monoclinic 구조를 가진 single phase로 변하는 성분에 해당된다. Single phase로 이루어진 성분영역에서 격자 상수(a와 c)는 성분변화에 따라 거의 linear하게 변하고 있으며, 0.25<X<0.65의 성분영역에서 불연속(discontinuity) 특성을 보여주고 있다. 따라서 TiGa_xIn_{1-x}Se₂ solid solution에서 tetragonal 구조(0.0≤X≤0.25)로부터 monoclinic 구조(0.65≤X≤1.0)로 변하는 구조적 상전이(D_{4h} ↔ C_{2h})는 불연속의 성분영역에서 일어나는 것을 확인할 수 있다.

Bidzinova 등[22]에 의하면 0.4≤X≤0.65의 성분영역에서 불연속을 가지고 있으며, Vinogradov 등[23]은 0.24≤X≤0.65의 성분영역에서 불연속을 가지고 있고 0.0≤X≤0.25와 0.65≤X≤1.0의 성분영역에서 각각 tetragonal과 monoclinic 구조를 가지고 있는 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서 TiGa_xIn_{1-x}Se₂ solid solution에 대하여 X-선 회절무늬와 격자상수의 성분 의존성에 의하여 관측된 불연속 및 구조적 상전이 특성은 Vinogradov 등[23]이 Raman 실험에서 얻은 결과와 잘 일치하고 있다.

3.2. $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ 단결정의 광흡수 특성

Fig. 7은 300 K에서 측정된 $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ 단결정의 광흡수 스펙트럼을 나타낸 것이며, 성분(X)이 증가함에 따라 흡수단(absorption edge)이 단파장 쪽으로 이동하고 있는 것을 알 수 있다. $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ 단결정의 광흡수 스펙트럼으로부터 photon energy($h\nu$)에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 값의 변화를 나타내는 관계식을 이용하여 300 K에서 성분(X)에 따른 indirect energy gap을 구하였다. Fig. 8은 $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ 단결정의 indirect energy gap의 성분(X)의존성을 나타낸 것이다. Single phase의 영역($0.0 \leq X \leq 0.25$, $0.65 \leq X \leq 1.0$)에서 성분(X)의 증가에 따라 energy gap이 linear하게 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 two phase로 이루어진 불

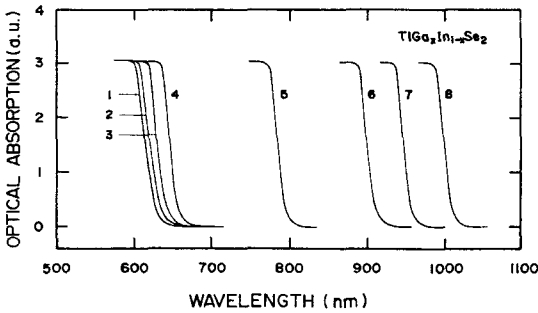


Fig. 7. Optical absorption spectra of $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ single crystals at the composition (X); (1) 1.0, (2) 0.8, (3) 0.6, (4) 0.4, (5) 0.3, (6) 0.2, (7) 0.1, (8) 0.0.

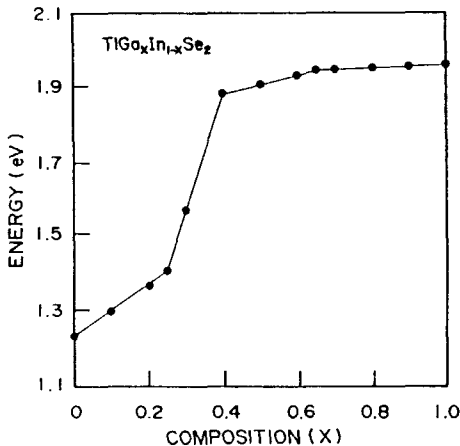


Fig. 8. Composition dependence of the indirect energy gaps in $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ single crystals at 300 K.

연속의 영역에서는 $X=0.4$ 부근에서 광학적 변칙 특성을 보여주고 있으며, 지금까지 보고되지 않은 새로운 현상이다. 이러한 특성은 불연속의 성분영역에서 나타난 결정구조와 관련된 것으로 볼 수 있으나 현재로서는 확실한 mechanism을 설명할 수 없다.

이러한 광흡수 특성을 X-선 회절무늬를 통하여 분석한 결정구조와 비교해 보면 energy gap의 성분의존성에 $0.0 \leq X \leq 0.25$ 와 $0.65 \leq X \leq 1.0$ 의 성분영역은 각각 tetragonal과 monoclinic 구조의 single phase에 해당되며 $0.25 \leq X \leq 0.65$ 의 성분영역은 tetragonal과 monoclinic 구조가 존재하는 two phase가 나타나는 영역에 상당한다. 따라서 $TiGa_xIn_{1-x}Se_2$ solid solution의 성분(X)에 따른 결정구조의 구조적 상전이 및 불연속 특성이 광흡수 특성에도 큰 영향을 끼치고 있는 것을 알 수 있다.

3.3. $TiGaSe_2$ 단결정의 상전이 특성

Fig. 9은 $TiGaSe_2$ 단결정에 대하여 온도변화($10 \sim 300$ K)에 따라 500~800 nm의 파장영역에서 측정된 광흡수 스펙트럼이다. 그림에 보인 바와 같이 sample의 온도가 증가함에 따라 흡수단이 장파장 쪽으로 이동하고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 10은 $TiGaSe_2$ 단결정의 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 indirect energy gap의 온도의존성을 나타낸 것이며, 107 K와 120 K 부근을 제외한 나머지 온도영역에서는 energy gap(E_g)의 온도계수 dE_g/dT 는 negative coefficient를

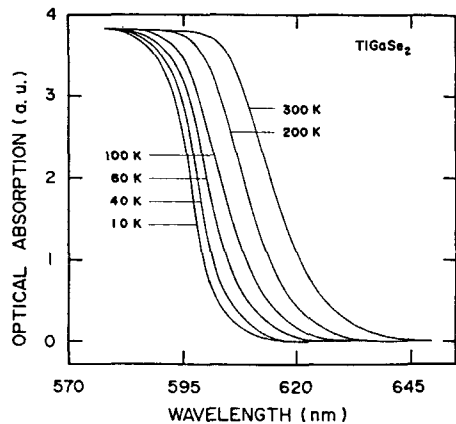


Fig. 9. Optical absorption spectra of $TiGaSe_2$ single crystal obtained at various temperatures ($10 \sim 300$ K).

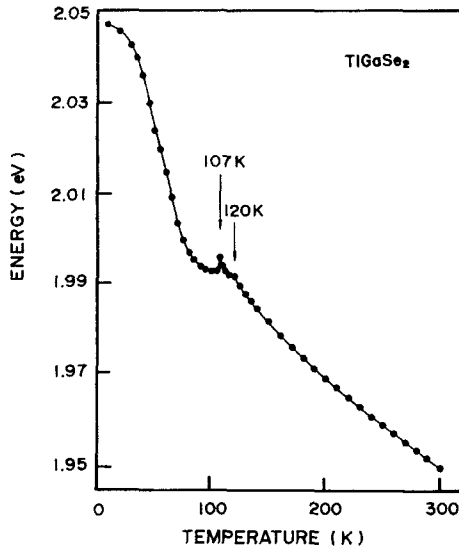


Fig. 10. Temperature dependence of the indirect energy gap in TiGaSe₂ single crystals.

가지고 있다. Fig. 10에 나타난 107 K의 jump와 120 K의 불연속 특성은 일반적으로 각각 first-order 및 second-order phase transition(PT)을 나타내는 특성으로 알려져 있으며, KIO₃와 HSeN 등[24]의 결정에 대한 energy gap의 온도의존성에서도 이러한 특성이 관측되고 있다. Fig. 11은 TiGaSe₂ 단결정에 대하여 유전상수의 real part에 대한 온도의존성을 나타낸 것이다. 107 K(T_1)와 120 K(T_2)에서 변칙특성을 보여 주고 있으며, 각각 first-order PT와 second-order PT에 상당한다.

본 연구에서는 TiGaSe₂ 단결정의 energy gap과 유전상수의 온도의존성으로부터 관측된 first-order PT(107 K)와 second-order PT(120 K)는 Volkov 등 [7]이 dielectric spectra를 통하여 조사한 상전이온도와 일치하며, Aliev 등[9]이 Urbach rule의 매개 변수의 온도의존성으로부터 관측된 105 K와 120 K, Aliev 등[6]에 의하여 유전특성과 복굴절의 온도의존성으로부터 조사된 107 K와 119 K, Abdullaveva 등 [8]에 의하여 specific heat의 온도의존성으로부터 조사된 108.9 K와 118.4 K의 상전이 온도와 비교해 보면 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있다.

TiGaSe₂ 단결정에 나타난 first-order PT인 107 K (T_1)는 ferroelectric PT로 알려져 있으며, 107 K 이하에서 commensurate phase, 120 K(T_2) 이상의 온

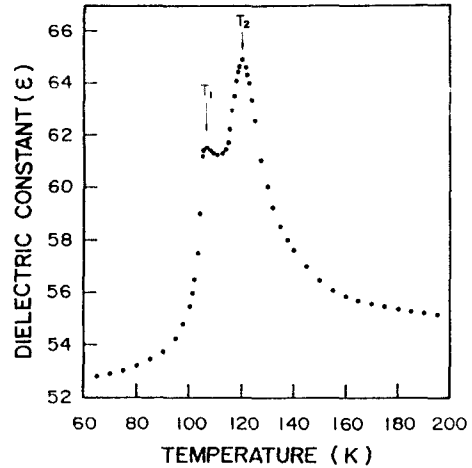


Fig. 11. Temperature dependence of the dielectric constant in TiGaSe₂ single crystals.

도에서는 symmetric phase, 그리고 107 K와 120 K 사이의 온도영역에서는 spatial modulation의 구조를 가진 incommensurate phase가 일어나는 것으로 밝혀졌다[7, 8, 25, 26]. 그러나 각 phase의 영역에서 결정구조 및 상전이 mechanism이 확실히 규명되지 않았기 때문에 이에 대한 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

Bridgman 방법으로 성장시킨 TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 단결정의 성분변화에 따른 결정구조는 $0.0 \leq X \leq 0.25$ 와 $0.65 \leq X \leq 1.0$ 의 성분영역에서 각각 tetragonal과 monoclinic 구조로 이루어진 single phase를 나타냈으며 $0.25 < X < 0.65$ 의 성분영역에서는 tetragonal과 monoclinic 구조가 혼합된 two phase를 가지고 있다. TiGa_xIn_{1-x}Se₂ 단결정의 격자상수와 energy gap의 성분의존성으로부터 불연속 특성이 tetragonal과 monoclinic 구조로 이루어진 $0.25 < X < 0.65$ 의 성분영역에서 일어났으며, tetragonal 구조($0.0 \leq X \leq 0.25$)로부터 monoclinic 구조($0.65 \leq X \leq 1.0$)로 변하는 구조적 상전이가 이 성분영역에서 관측되었다. TiGaSe₂ 단결정에 대하여 energy gap과 유전상수의 온도의존성을 조사하여 first-order와 second-order PT가 각각 107 K와 120 K에서 일어나는 것을 발견하였다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 학술연구조성비(대학부설연구소 지원)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves and H. G. V. Schnering, *Phys. Rev. B* **26**, 3211 (1982).
2. S. G. Abdullaeva and N. T. Mamedov, *Phys. Stat. Sol(b)*. **133**, 171 (1988).
3. G. D. Guseinov, S. G. Guseinov, E. M. Kerimova, M. Z. Ismailov, V. D. Rustamov and L. A. Rzajeva, *Mat. Res. Bull.* **13**, 975 (1978).
4. Sh. Nurov, V. M. Burlakov, E. A. Vinogradov, N. M. Gasanly and B. M. Dzhavadov, *Phys. Stat. Sol(b)*. **137**, 21 (1986).
5. R. Mazelsk and Donald K. Fox, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **15**, 75 (1987).
6. R. A. Aliev, K. R. Allakhverdiev, A. I. Baranov, N. R. Ivanov and R. M. Sardarly, *Sov. Phys. Solid State* **26**, 775 (1984).
7. A. A. Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, S. P. Lebedev, A. M. Prokhorov, R. A. Aliev and K. R. Allakhverdiev, *JETP. Lett.* **37**, 615 (1983).
8. S. G. Abdullaeva, A. M. Abdullaev, K. K. Mamedov and N. T. Mamedov, *Sov. Phys. Solid State* **26**, 375 (1984).
9. V. A. Aliev, E. F. Bagirzade, N. Z. Gasanov and G. D. Guseinov, *Phys. Stat. Sol(b)*. **143**, K155 (1987).
10. M. A. Aldzhanov, N. G. Guseinov and Z. N. Mamedov, *Phys. Stat. Sol(a)*. **100**, K145 (1987).
11. N. L. Agladze, B. P. Anyonyuk, V. M. Burlakov, E. A. Vinogradov and G. N. Zhizhin, *Sov. Phys. Solid State* **23**, 1911 (1981).
12. S. G. Guseinov, G. D. Guseinov, N. Z. Gasanov and S. B. Kyazimov, *Phys. Stat. Sol(b)*. **133**, K25 (1986).
13. K. P. Allakhverdiev, M. A. Aldzanov, T. G. Mamedov and E. Yu. Salaev, *Solid State Commun.* **58**, 295 (1986).
14. N. A. Bakhlyshov, N. M. Gasanly, B. M. Yavadov, V. I. Tagirov and Sh. M. Efendiev, *Phys. Stat. Sol(b)*. **91**, K1 (1979).
15. R. M. Sardarly, O. A. Samedov, I. Sh. Sadykhov, E. I. Mardukhaevo and T. A. Gabibov, *Solid State Commun.* **77**, 453 (1991).
16. G. I. Abutalybov, I. K. Neimanzade, B. S. Razbirin, E. Yu. Salaev and A. N. Starukhin, *Sov. Phys. Semicond.* **20**, 1063 (1986).
17. N. M. Gasanly, A. F. Goncharov, B. M. Dzhavadov, N. M. Melnik, V. I. Tagirov and E. A. Vinogradov, *Phys. Stat. Sol(b)*. **92**, K139 (1979).
18. G. D. Guseinov, E. Mooser, E. M. Kerimova, R. S. Gamidov, I. V. Aljekseev and M. Z. Ismailov, *Phys. Stat. Sol.* **34**, 33 (1969).
19. A. E. Bakhlyshov, M. F. Agaeva and A. M. Darvish, *Phys. Stat. Sol(b)*. **81**, K31 (1979).
20. K. R. Allakhverdiev, T. G. Mamedov, E. Yu. Salaev and L. K. Efendiev, *Phys. Stat. Sol(b)*. **113**, K43 (1982).
21. V. I. Tagirov, A. E. Bakhlyshov, S. R. Samedov, L. G. Gasanova and Khun. Tkhika, *Sov. Phys. Semicond.* **14**, 361 (1980).
22. S. M. Bidzinova, G. D. Guseinov, G. C. Guseinov and M. L. Zargarova, *Azerb. Khim. Zh.* No. 2, 133 (1979).
23. E. A. Vinogradov, N. M. Gasanly, A. F. Goncharov, B. M. Dzhavadov and V. I. Tagirov, *Sov. Phys. Solid State* **22**, 526 (1986).
24. V. M. Frikin, *Ferroelectric Semiconductors*, (Consultants Bureau, New York, 1980) Chap. 4.
25. V. A. Aliev, E. F. Bagirzade, N. Z. Gasanov and G. D. Guseinov, *Phys. Stat. Sol(a)*. **102**, K109 (1987).
26. Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, B. S. Kulbuzhev, V. B. Shirokov, V. I. Torgashev, A. A. Volkov and Yu. I. Yuzyk, *Phys. Stat. Sol(b)*. **153**, 529 (1989).