

УДК 546.21;536.21;538.935

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{TlInSe}_2\text{--TlTmSe}_2$ , ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$

© 2019 г. Ф. М. Сеидов<sup>1</sup>, Э. М. Керимова<sup>1</sup>, Р. Г. Велиев<sup>1</sup>, Н. З. Гасанов<sup>1</sup>\*, К. М. Гусейнова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Азербайджан, AZ-1143 Баку, пр. Г. Джавида, 131

\*e-mail: ngasanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 10.02.2019 г.

Исследование диаграммы состояния системы  $\text{TlInSe}_2\text{--TlTmSe}_2$  показало, что при соотношении компонентов 1 : 1 образуется соединение  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  с конгруэнтным плавлением; на основе  $\text{TlInSe}_2$  при комнатной температуре растворяется до 5 мол. %  $\text{TlTmSe}_2$ . Рентгенографическим анализом установлено, что  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Исследованы температурные зависимости электропроводности, коэффициента Холла и коэффициента теплопроводности соединения  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ . Определены тип проводимости и ширина запрещенной зоны кристаллов  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ . Показано, что рассеяние носителей заряда в соединении  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  происходит на продольных акустических фонах.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, электрические свойства, термические свойства, кристаллы, акустические фононы

**DOI:** 10.1134/S0002337X19070169

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время с целью обеспечения требований полупроводниковой электроники, радиотехники и автоматики интенсивно ведется поиск новых сложных полупроводников. К числу таких материалов относятся соединения  $\text{TlA}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  и  $\text{TlLnX}_2^{\text{VI}}$  (где  $\text{A}^{\text{III}}$  – In, Ga; Ln – лантаноиды; X – S, Se, Te), полученные на основе решеток типа TlSe, а также твердые растворы на их основе [1–4]. Эти материалы перспективны для применения в лазерной технике, нелинейной оптике. Они обладают высокими термоэлектрической эффективностью [5], коэффициентами тензочувствительности [6], переключающими свойствами с памятью [7], акустическими эффектами [8]. Исследование фотоэлектрических свойств соединения  $\text{TlInSe}_2$  показало перспективность его использования в качестве фотоэлектрического преобразователя [9].

В работах [10–14] изучены системы  $\text{TlA}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ – $\text{TlLnX}_2^{\text{VI}}$ . Тройные соединения  $\text{TlInSe}_2$  [15] и  $\text{TlTmSe}_2$  [16] кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Соединение  $\text{TlTmSe}_2$  конгруэнтно плавится и обладает полупроводниковым характером проводимости [16].

В настоящей работе впервые исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{TlInSe}_2\text{--TlTmSe}_2$ , а

также некоторые электрические и тепловые свойства соединения  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ , сведения о которых в литературе отсутствуют.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования диаграммы состояния системы  $\text{TlInSe}_2\text{--TlTmSe}_2$  образцы получали прямым сплавлением элементов высокой чистоты в кварцевых ампулах, вакуумированных до  $1.3 \times 10^{-2}$  Па. Температура печи при синтезе поднималась со скоростью 5 К/мин до 1290 К. При этой температуре ампулы выдерживались в течение 9–10 ч, а затем медленно охлаждались до температуры отжига, определенной по кривым дифференциального термического анализа (ДТА).

Низкотемпературную часть диаграммы состояния системы  $\text{TlInSe}_2\text{--TlTmSe}_2$  исследовали на приборе НТР-64, а высокотемпературную – на установке ВДТА-8, позволяющей работать до 2470 К под давлением спектрально чистого гелия.

Рентгенограммы порошковых образцов  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  снимали на установке УРС-55 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в камере РКД-57.3.

Для исследования электрических и тепловых свойств поликристаллы соединения  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  были получены методом Бриджмена–Стокбаргера в специально изготовленных ампулах из плав-

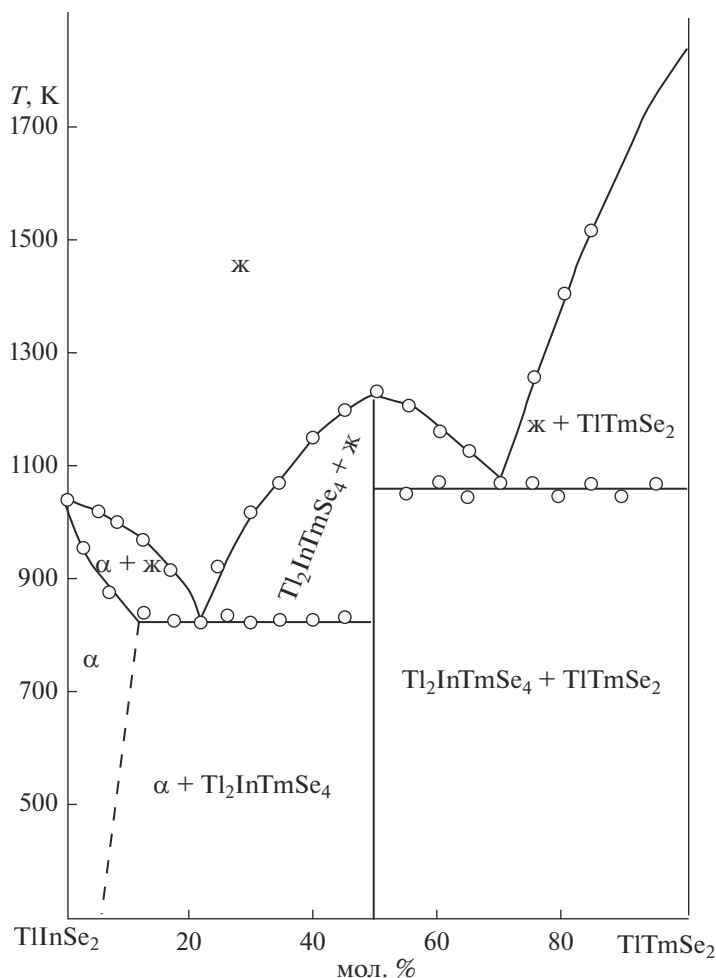


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{TlInSe}_2\text{--TlTmSe}_2$ .

леного кварца. Внутренние стенки ампулы были покрыты слоем графита. Ампулы помещали в вертикальную двухзонную печь. Равновесную температуру в верхней высокотемпературной зоне устанавливали на 25–30 К выше температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) вещества, а температура низкотемпературной зоны была на 30–40 К ниже  $T_{\text{пл}}$ . Между этими двумя зонами имелась переходная зона с градиентом температуры  $\sim 20$  К/см. Ампулы с веществом с помощью специального механизма вводились вдоль оси трубчатой печи в верхнюю высокотемпературную зону и после 15–20-часовой стабилизации режима перемещались вниз со скоростью 0.8 мм/ч. За 7–8 дней ампулы с веществом, переместившись через переходную зону кристаллизации, оказывались в низкотемпературной зоне. Затем температуры обеих зон медленно (2–3 сут) понижались до комнатной. Полученные таким образом поликристаллические слитки  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  представляли собой ориентированные вдоль ампулы длинные ( $\sim 11$  см) тончайшие волокна.

Электропроводность и коэффициент Холла кристаллов  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  исследовались компенсационным методом. Образцы для измерений имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами  $3 \times 4 \times 10$  мм. Для создания надежных омических контактов вольфрамовые зонды приваривались к боковым граням образца при помощи конденсаторного разряда. Теплопроводность изучаемых образцов измерялась в стационарном режиме сравнительным методом, в качестве эталона применялся плавленый кварц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Построенная по результатам ДТА диаграмма состояния системы  $\text{TlInSe}_2\text{--TlTmSe}_2$  показана на рис. 1. Как следует из диаграммы, в системе  $\text{TlInSe}_2\text{--TlTmSe}_2$  при соотношении компонентов 1 : 1 образуется соединение  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  с конгруэнтным плавлением при температуре 1230 К. Область гомогенности для данного соединения отсутствует. При комнатной температуре в  $\text{TlInSe}_2$

**Таблица 1.** Расчет рентгенограммы кристалла  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$

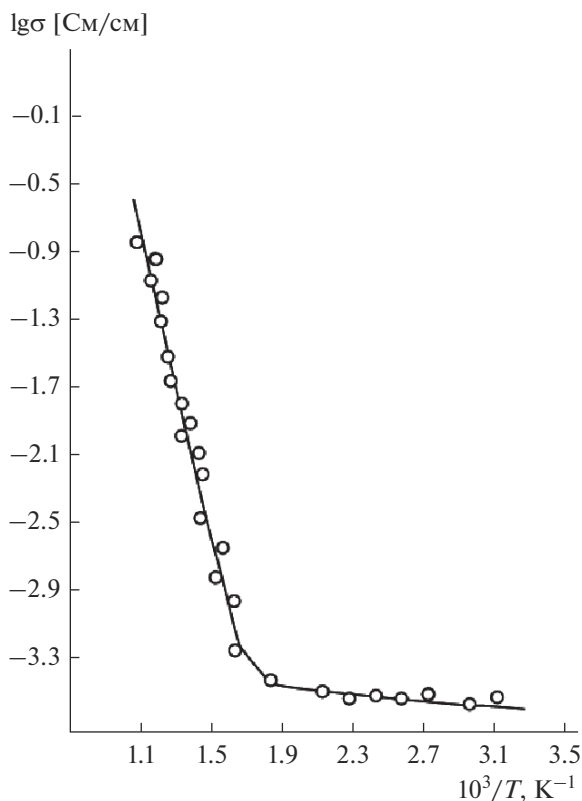
$I, \%$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	$hkl$
22	4.080	4.078	200
100	3.650	3.648	210
13	3.368	3.366	002
26	3.227	3.226	211
11	3.116	3.117	012
5	2.861	2.863	112
36	2.718	2.720	300
13	2.412	2.413	311
27	2.041	2.040	400
6	1.924	1.925	330
28	1.880	1.879	322
3	1.779	1.778	223
4	1.603	1.602	510
3	1.485	1.485	413
2	1.384	1.384	522

растворяется 5 мол. %  $\text{TlTmSe}_2$ . Для определения области растворимости на основе  $\text{TlInSe}_2$  образцы отжигали последовательно при температурах 400, 500, 600 и 700 К в течение 250 ч, после каждого процесса отжига закаливая их в ледяную воду. В результате было установлено, что при температуре

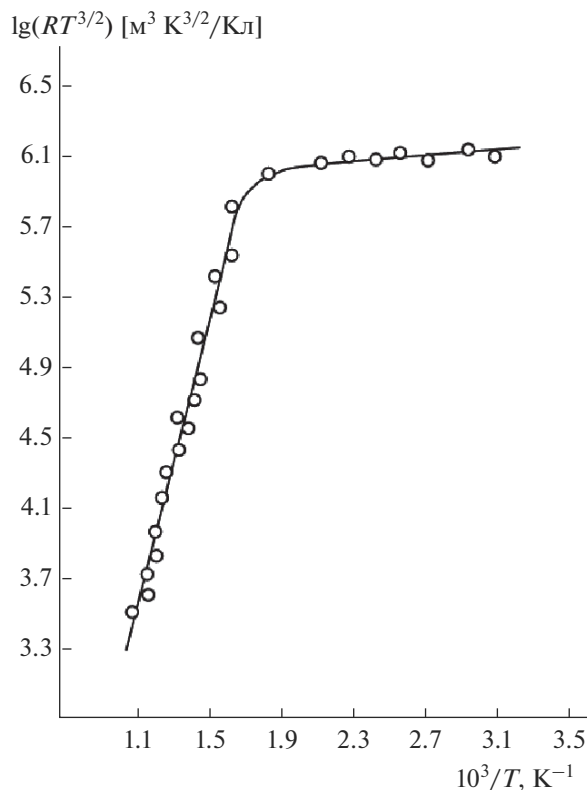
эвтектики растворимость на основе  $\text{TlInSe}_2$  доходит до 20 мол. %  $\text{TlTmSe}_2$ , а с понижением температуры до 300 К она уменьшается до 5 мол. %  $\text{TlTmSe}_2$ . Нонвариантная эвтектическая точка отвечает составу  $(\text{TlInSe}_2)_{0.78}(\text{TlTmSe}_2)_{0.22}$  и температуре 820 К. Между  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  и  $\text{TlTmSe}_2$  образуется простая эвтектика состава  $(\text{TlInSe}_2)_{0.30}(\text{TlTmSe}_2)_{0.70}$ , плавящаяся при температуре 1050 К.

Расчет рентгенограммы кристалла  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  приведен в табл. 1. Параметры элементарных ячеек рассчитывали с погрешностью 0.003 Å. Рентгенограммы нового четверного соединения  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  отличаются от рентгенограмм исходных соединений  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlTmSe}_2$ . Все указанные соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $\text{TlInSe}_2 - a = 8.002 \text{ Å}, c = 7.012 \text{ Å}$ ;  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4 - a = 8.16 \text{ Å}, c = 6.73 \text{ Å}$ ;  $\text{TlTmSe}_2 - a = 4.095 \text{ Å}, c = 23.24 \text{ Å}$ .

На рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости электропроводности и коэффициента Холла монокристаллов  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ . Погрешность измерения электропроводности ( $\sigma$ ) – 2%, коэффициента Холла ( $R$ ) – 5%. Электропроводность увеличивается с ростом температуры, т.е. зависимость  $\sigma(T)$  для  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  имеет полупроводниковый характер. Исследуемое соединение обла-



**Рис. 2.** Температурная зависимость электропроводности кристалла  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость коэффициента Холла кристалла  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ .

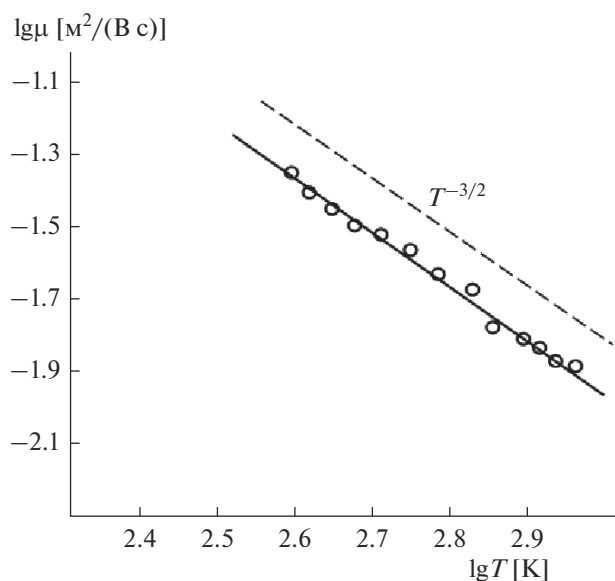


Рис. 4. Температурная зависимость холловской подвижности носителей тока кристалла  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ .

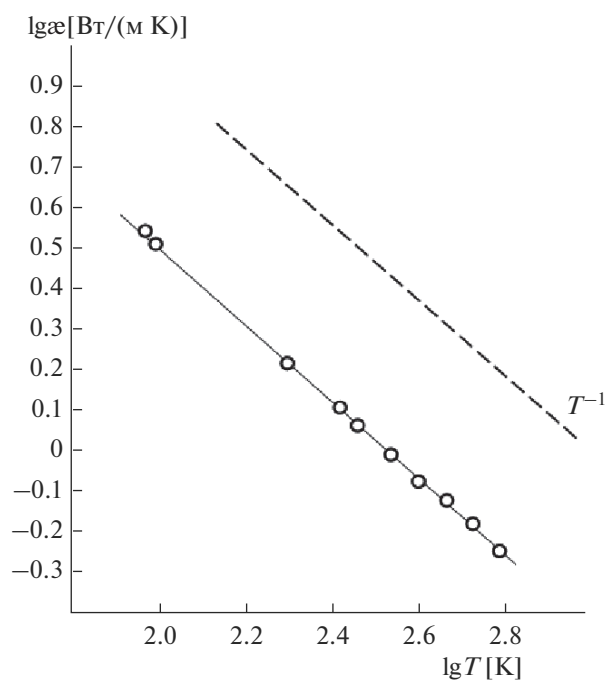


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ .

дает  $p$ -типом проводимости. Экспоненциальный рост электропроводности с температурой в области высоких температур связан с появлением собственной проводимости. Значение ширины запрещенной зоны кристаллов  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  определяли по высокотемпературным участкам кривых  $\lg RT^{3/2} = f(10^3/T)$  и  $\lg \sigma = f(10^3/T)$ , из наклона которых получена величина 1.35 эВ.

Изучены также температурные зависимости холловской подвижности носителей тока кристаллов  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ . Установлено, что изменение подвижности носителей тока с температурой (рис. 4) следует закону  $\mu = f(T^{-3/2})$ , что соответствует их рассеянию на акустических колебаниях решетки.

Исследована теплопроводность кристаллов  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  в интервале температур 90–600 К (рис. 5). Ее величина обусловлена решеточным вкладом, так как вклад носителей заряда в теплопроводность, рассчитанный по соотношению Видемана–Франца, в исследуемой области температур не превышает 1% от общей теплопроводности. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\alpha$  подчиняется закону Эйкена ( $\alpha \sim T^{-1}$ ), что указывает на преобладающую роль трехфоновых процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ДТА выявлено, что в системе  $\text{TlInSe}_2$ – $\text{TlTmSe}_2$  при соотношении компонентов 1 : 1 образуется соединение  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  с конгруэнтным плавлением, в  $\text{TlInSe}_2$  при комнатной температуре растворяется 5 мол. %  $\text{TlTmSe}_2$ . По результатам рентгенографического анализа установлено, что  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии.

Выявлено, что кристалл  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$  является полупроводником с  $p$ -типом проводимости. Определены ширина запрещенной зоны и механизм рассеяния носителей тока и фононов в  $\text{Tl}_2\text{InTmSe}_4$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сеидов Ф.М. Получение и исследование электрофизических и тепловых свойств новых сложных полупроводников типа  $\text{ABX}_2$  (где А – Тl; В – Ga, Yb; X – S, Se, Te): Автореф. ... канд. хим. наук. Баку. 1977. 18 с.
2. Гусейнов Г.Д. Некоторые итоги и перспективы поиска сложных полупроводников-аналогов // Успехи физ. наук. 1969. Т. 99. № 3. С. 508.
3. Керимова Э.М. Физические основы материаловедения низкоразмерных полупроводников: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Черновцы. 1992. 28 с.
4. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Курбанов Т.Х. Тройные халькогениды редкоземельных элементов. Баку: Элм, 1981. 227 с.
5. Годжаев Э.М., Садыгова Х.О. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов  $\text{InP}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$  с  $0 \leq x \leq 0.2$  // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 10/11. С. 2233–2234.
6. Годжаев Э.М., Халилов С.Х., Халилова Х.С. и др. Пьезоэлектрические свойства кристаллов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Se}_2$  // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 2. С. 76–79.

7. *Годжаев Э.М., Зарбалиев М.М.* Эффект переключения в сплавах системы  $\text{TlInTe}_2\text{--TlLnTe}_2$  // Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 9. С. 1558–1560.
8. *Годжаев Э.М., Аллахаров Э.А., Рустамов В.Д.* Синтез, выращивание монокристаллов и исследование акустовольтаического эффекта в  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Se}_2$  и  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Te}_2$  // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 9. С. 1054–1059.
9. *Гусейнов Г.Д., Мамедова А.З., Мурадова Г.А., Рустамов В.Д.* Фотоэлектрические свойства монокристаллов  $\text{TlInSe}_2$  // Изв. АН Азерб. ССР. 1979. № 4. С. 69–71.
10. *Годжаев Э.М., Оруджев К.Д., Мамедов В.А.* Исследование систем  $\text{TlInSe}_2\text{--TlNdSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2\text{--TlNdTe}_2$  // Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 8. С. 1388–1391.
11. *Годжаев Э.М., Зарбалиев М.М., Мамедов В.А.* Взаимодействие в системе  $\text{TlInTe}_2\text{--TlEuTe}_2$  // Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 10. С. 1767–1769.
12. *Годжаев Э.М., Гольмамедов К.Д.* Система  $\text{TlInSe}_2\text{--TlSmSe}_2$  // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 12. С. 1426–1431.
13. *Годжаев Э.М., Джафарова Г.С.* Диаграмма состояния и свойства фаз системы  $\text{TlInSe}_2\text{--TlPrSe}_2$  // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 1. С. 10–13.
14. *Сеидов Ф.М., Керимова Э.М., Гасанов Н.З.* Взаимодействие  $\text{TlInS}_2$  с  $\text{TlYbS}_2$  и электрические свойства кристаллов  $\text{Tl}_2\text{InYbS}_4$  // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 12. С. 1429–1432.
15. *Guseinov G.D., Abdullayev G.B., Bidzinova S.M., Seidov F.M., Ismailov M.Z., Pashayev A.M.* On New Analogs of TlSe Type Semiconductor Compounds // Phys. Lett. 1970. V. 33A. № 7. P. 421–422.
16. *Керимова Э.М., Сеидов Ф.М., Гасанов Н.З., Велиев Р.Г., Гусейнова К.М., Керимов Р.Н.* Изучение фазовых равновесий в системе  $\text{TlSe--TmSe}$  и электрические свойства кристаллов  $\text{TlTmSe}_2$  // Изв. НАН Азербайджана. 2018. № 2. С. 109–112.