

УДК 546.21; 538.935

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ TlSe-GdSe, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ TlGdSe<sub>2</sub>

Ф.М.СЕЙДОВ, Э.М.КЕРИМОВА, Н.З.ГАСАНОВ, А.И.ГАСАНОВ, Л.А.ИСМАИЛЗАДЕ,  
З.Е.ХАХВЕРДИЕВА

*Институт физики НАН Азербайджана  
AZ1143, г. Баку, пр. Г.Джаваида, 131  
anaraylant@gmail.com*

Получена: 14.01.2021  
Принята к печати: 25.02.2022

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, диаграммы состояния, электропроводность, теплопроводность.

### ВВЕДЕНИЕ

Теллуриды халькогениды редкоземельных элементов представляют большой интерес для исследователей [1-7]. Известно, что решетка TlSe составлена из двух самостоятельных структурных единиц - из восьмивершинника с ионным характером связи М-Х (металл-халькогенид Tl<sup>1+</sup>-Se) и тетраэдра с ковалентной связью между М-Х, Tl<sup>3+</sup>-Se.

Управление полупроводниковыми свойствами при катионном замещении в структурных рамках типа TlSe практически возможно и наиболее рационально при замещении трехвалентных ионов теллура в тетраэдрах соответствующими элементами III<sup>B</sup> подгруппы (In, Ga), а также трехвалентными редкоземельными элементами (Gd, Sm, Yb, Er, Dy), не затрагивая при этом одновалентных ионов Tl<sup>1+</sup> в восьмивершиннике.

В связи с этим в настоящей работе изучено взаимодействие TlSe с GdSe и электрические, тепловые свойства кристаллов TlGdSe<sub>2</sub>.

### РЕФЕРАТ

При изучении фазовых равновесий в системе TlSe-GdSe выявлено, что при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение TlGdSe<sub>2</sub> с конгруэнтным плавлением; на основе TlSe при комнатной температуре растворяется до 2мол% GdSe. Рентгенографическим анализом установлено, что TlGdSe<sub>2</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Исследованы электрические и тепловые свойства TlGdSe<sub>2</sub>. Определена теплопроводность, ширина запрещенной зоны и выяснены механизмы рассеяния носителей тока и фононов в TlGdSe<sub>2</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования фазовых равновесий в системе TlSe-GdSe образцы получены прямым сплавлением элементов высокой чистоты в кварцевых ампулах, вакуумированных до 1,3·10<sup>-2</sup>Па. Температура печи при этом поднималась со скоростью 5К/мин до 1495-1580К. При этой температуре ампула выдерживалась в течение 8-9 часов, а затем медленно охлаждалась до температуры отжига, определенной по кривым дифференциально-термографического анализа (ДТА).

Низкотемпературную часть диаграммы состояния системы TlSe-GdSe исследовали на приборе НТР-64, а высокотемпературную - на установке ВДТА-8, позволяющей работать до 2470К под давлением спектрально чистого теллура.

Из выращенных монокристаллов были изготовлены образцы для РФА. Анализ образцов TlGdSe<sub>2</sub> проведен на порошковом автодифрактометре типа D8-ADVANCE в режиме 0,5°<2θ<80° (CuKα излучение; λ=1,5418Å) при 40кВ и 40мА. Полученные рентгенодифракцион-

ные данные обработаны и уточнены по программам EVA и TOPAZ.

Для исследования электрических свойств соединения TlGdSe<sub>2</sub> были получены его монокристаллы, выращенные методом Бриджмена-Стокбаргера в специально изготовленных ампулах из плавного кварца. Внутренние стенки ампулы были покрыты слоем графита. Ампулы помещали в вертикальную двухзонную печь. Равновесную температуру в верхней высокотемпературной зоне устанавливали на 25±30К выше температуры плавления (T<sub>пл</sub>) вещества, а температура низкотемпературной зоны была на 30-40К ниже T<sub>пл</sub>. Между этими двумя зонами имелась переходная зона с градиентом температуры ~20К/см. Ампула с веществом с помощью специального механизма вводилась вдоль оси трубчатой печи в верхнюю высокотемпературную зону и после 15-20 часовой стабилизации режима перемещалась вниз со скоростью 0,8мм/час. За 7-8 дней ампула с веществом, полностью пройдя через переходную зону кристаллизации, оказывалась в низкотемпературной зоне. Затем температуры обеих зон медленно (2-3 суток) понижались до комнатной. Полученные таким образом слитки TlGdSe<sub>2</sub> были составлены из ориентированных вдоль ампулы длинных (~9см) тончайших волокон, образующих монокристалл.

Электропроводность и коэффициент Холла монокристаллов TlGdSe<sub>2</sub> исследовались компенсационным методом. Образцы для измерений имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами (3-4·11) 10<sup>-3</sup>м. Для создания надежных омических контактов вольтграммные зонды приваривались к боковым граням образца при помощи конденсаторного разряда.

Теплопроводность измерялась в стационарном режиме сравнительным методом относительно двух идентичных эталонов из плавного кварца, так как коэффициент его теплопроводности одного порядка с теплопроводностью изучаемых кристаллов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построенная по результатам ДТА диа-

грамма состояния системы TlSe-GdSe показана на Рис.1. Как следует из диаграммы, в системе TlSe-GdSe при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение TlGdSe<sub>2</sub> с конгруэнтным плавлением при температуре 1610К. Область гомогенности для данного соединения отсутствует. При комнатной температуре в TlSe растворяется 2мол% GdSe. Нонвариантная перитектическая точка отвечает составу (TlSe)<sub>0,82</sub>(GdSe)<sub>0,18</sub> и температуре 900К. Между TlGdSe<sub>2</sub> и GdSe образуется простая эвтектика состава (TlSe)<sub>0,33</sub>(GdSe)<sub>0,66</sub>, плавляющаяся при температуре 1450К.

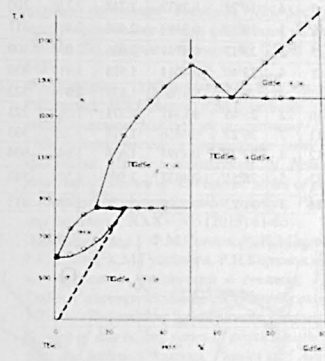


Рис.1  
Диаграмма состояния системы TlSe-GdSe.

По результатам рентгенографического анализа установлено, что соединение TlGdSe<sub>2</sub> кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a=8,142Å; c=6,725Å. Расчет рентгенограммы кристалла TlGdSe<sub>2</sub> приведен в Таблице 1.

На Рис.2 приведены температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента Холла (б) монокристаллов TlGdSe<sub>2</sub>. Электропроводность увеличивается по мере увеличения температуры, т.е. зависимость σ(T) для TlGdSe<sub>2</sub> имеет полупроводниковый характер. Экспоненциальный рост электропроводности с температурой в области высоких тем-

ратур связан с появлением собственной проводимости. Значение ширины запрещенной зоны кристаллов  $TlGdSe_2$  было определено по высокотемпературным участкам кривых  $\lg R T^{3/2} = f(10^3/T)$  и  $\lg \sigma = f(10^3/T)$ , из наклона которых получена величина 1.55эВ.

Таблица 1

№	l	$\theta$	$\sin\theta$	$d_{exp}, \text{Å}$	$d_{calc}, \text{Å}$	hkl
1	6	10°54'	0.1891	4.070	4.068	200
2	10	12°12'	0.2111	3.646	3.645	210
3	5	13°15'	0.2288	3.364	3.365	002
4	3	15°20'	0.2650	2.905	2.906	112
5	4	16°28'	0.2832	2.718	2.716	300
6	3	18°38'	0.3197	2.408	2.409	311
7	2	21°17'	0.3781	2.036	2.034	400
8	4	23°40'	0.4014	1.918	1.917	330
9	4	24°15'	0.4102	1.877	1.874	322
10	2	25°45'	0.4347	1.771	1.769	223
11	7	26°27'	0.4456	1.728	1.729	303
12	4	27°20'	0.4594	1.676	1.680	004
13	5	28°51'	0.4827	1.595	1.595	510
14	3	31°23'	0.5209	1.478	1.480	413

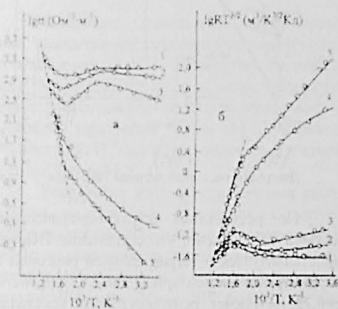


Рис.2

Температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента Холла (б) монокристаллов  $TlGdSe_2$

Изучены также температурные зависимости холловской подвижности носителей тока кристаллов  $TlGdSe_2$ . Установлено, что изменение подвижности носителей тока с темпе-

ратурой (Рис.3) следует закону  $\mu = f(T^{-3/2})$ , что соответствует их рассеянию на акустических колебаниях решетки.

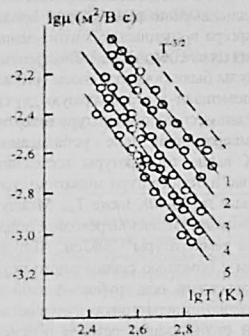


Рис.3

Температурные зависимости холловской подвижности носителей тока кристаллов  $TlGdSe_2$ .

Исследована теплопроводность кристаллов  $TlGdSe_2$  (Рис.4) в интервале температур 90-600К, она соответствует решеточной составляющей, так как возможная электронная составляющая теплопроводности в исследуемой области температур незначительна.

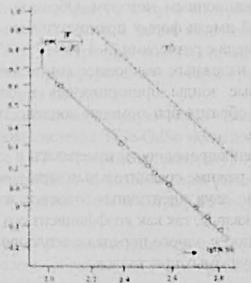


Рис.4

Теплопроводность кристаллов  $TlGdSe_2$

В области 90-600К в температурной зависимости коэффициента теплопроводности кристалла  $TlGdSe_2$  наблюдается закон Эйнена, указывающий на преобладающую роль трехфазонных процессов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ДТЛ выявлено, что в системе  $TlSe-GdSe$  при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение  $TlGdSe_2$  с конгруэнт-

ным плавлением, при комнатной температуре в  $TlSe$  растворяется 2мол%  $GdSe$ . По результатам рентгенографического анализа установлено, что  $TlGdSe_2$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии.

Выявлено, что кристалл  $TlGdSe_2$  является полупроводником p-типа проводимости. Определена ширина запрещенной зоны и механизм рассеяния носителей тока и фононов  $TlGdSe_2$ .

- G.D.Guseinov, G.B.Abdullayev, S.M.Bidzinoва, F.M.Seidov, M.Z.Ismayilov, A.M.Pashayev. *On New Analogs of TlSe Type Semiconductor Compounds*, *Physics letters*, **33A** (1970) 421-422.
- Ф.М.Сейдов. *Получение и исследование электрофизических и тепловых свойств новых сложенных полупроводников типа ABX2 (где АТl-В-Ga,Yb и X=S,Se,Te)*. Автореферат канд. диссер., *Баку*, (1977) 18.
- Э.М.Керимова. *Физические основы материаловедения некоразмерных полупроводников. Автореферат докт. диссер.*, *Червоноград*, (1992) 28.
- Ф.М.Сейдов, Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов. *Диаграмма Взаимодействие TlSe с SmSe и некоторые физические свойства кристаллов TlSmSe2*, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXIX** №2 (2009)103-107.
- Ф.М.Сейдов, Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов. *Диаграмма состояния системы TlSe-SmSe и транспортные свойства кристаллов TlSmX2 (X-S,Se,Te)*, *Известия Матер.*, **46** (2010) 1433-1437.
- Ф.М.Сейдов, Э.М.Керимова, Р.З.Садыхов, Р.Г.Велиев, Н.З.Гасанов, К.М.Гусейнова. *Изучение фазовых равновесий в системе TlSe-YbSe, электрические и магнитные свойства кристалла TlYbSe2*, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXXV** №5 (2015) 61-65.
- Э.М.Керимова, Ф.М.Сейдов, Н.З.Гасанов, Р.Г.Велиев, К.М.Гусейнова, Р.Н.Керимов. *Изучение фазовых равновесий в системе TlSe-TmSe и электрические свойства кристаллов TlTmSe*, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXXVIII** №2 (2018) 109-112.

### TlSe-GdSe SİSTEMİNİN HAL DİAQRAMININ TƏDQIQ EDİLMƏSİ, TlGdSe: KRİSTALLARININ ELEKTRİK VƏ İSTİLİK XASSƏLƏRİ

F.M.SEYİDOV, E.M.KƏRİMOVA, N.Z.HƏSƏNOV, A.İ.HƏSƏNOV, L.A.İSMAYILZADƏ, Z.E.HAQVERDİYEVA

$TlSe-GdSe$  sisteminin hal diagramının tədqiqi göstərməmişdir ki, həmin sistemdə komponentlərin 1:1-ə nisbətində konqruent ariyan,  $TlGdSe_2$  birləşməsi amala gəlir və eləcə də  $TlSe$ -nin əsasında otaq temperaturunda  $GdSe$  2mol %-ə qədər həll olunur. Rentgenografik analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki,  $TlGdSe_2$ -nin tetraqonal sinqoniyada kristallaşır,  $TlGdSe_2$ -nin elektrik və istilik xassələri öyrənilmişdir.

$TlGdSe_2$ -də keçiriciliyin tipi qadağan zonasını emi, həmçinin ytlk dasyıcıların və fononların səpilmə mexanizmi təyin edilmişdir.

**STUDY OF THE STATE DIAGRAM OF THE TlSe-GdSe SYSTEM, ELECTRICAL AND THERMAL PROPERTIES OF TlGdSe<sub>2</sub> CRYSTALS**

**F.M.SEYIDOV, E.M.KERIMOVA, N.Z.HASANOV, A.I.HASANOV, L.A.ISMAYILZADE, Z.E. HAGVERDIYEVA**

The DTA method revealed that in the TlSe-GdSe system at a component ratio of 1:1 a compound TlGdSe<sub>2</sub> with congruent melting was formed; at room temperature 2mol% GdSe dissolved in TlSe. Based on the results of X-ray diffraction analysis, it was found that TlGdSe<sub>2</sub> crystallized in the tetragonal system.

It was revealed that the TlGdSe<sub>2</sub> crystal was a p-type semiconductor. The band gap and scattering mechanisms of current carriers and TlGdSe<sub>2</sub> phonons were determined.