

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $TlInSe_2-TlYbSe_2$

М.М. ЗАРБАЛИЕВ

Азербайджанский Индустриальный Институт  
Сумгаит - 208, 43-й квартал

Работа посвящена выяснению характера взаимодействия в системе  $TlInSe_2-TlYbSe_2$  и исследованию электрических и тепловых свойств твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ . Установлена область растворимости в данной системе, определены тип проводимости, ширина запрещенной зоны, коэффициенты термического расширения и теплопроводности твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ , выяснены механизмы рассеяния носителей заряда.

### Введение

Таллиевые халькогениды индия и иттербия представляют собой новый класс полупроводниковых материалов [1-2]. Сочетание высоких температур плавления и термической стойкости с низким коэффициентом теплопроводности и высокой величиной термо-э.д.с. обуславливает интерес к их термоэлектрическим свойствам [3]. Наряду с переключающими свойствами [4], они обладают высокими коэффициентами тензо- и фоточувствительности [5-6]. С этой точки зрения представлял интерес исследование твердых растворов в системе  $TlInSe_2-TlYbSe_2$  и изучение их свойств.

### Методика эксперимента

При синтезе исследуемых образцов в качестве исходных компонентов использованы Tl, In, Se ос.ч. и Yb х.ч. Сплавы синтезировали по методу, разработанному в [2]. В процессе синтеза обнаружено, что по мере увеличения содержания иттербия в сплавах  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$  необходимо повышать температуру реакции и длительность изотермической выдержки. Тепловой состав и однородность синтезированных кристаллов контролировали с помощью химического, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. Дифрактограммы образцов данной системы получали на аппарате ДРОН-3 в  $CuK_{\alpha}$ -излучения с никелевым фильтром.

Монокристаллические образцы получены методом Бриджмена. Рост кристалла продолжался от 6 до 8 суток. О монокристалличности выращенных кристаллов судили по снятым лауэграммам. Данные химического анализа показали, что составы кристаллов твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$  соответствуют формульным.

Измерение электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициентов Холла ( $R_H$ ) и термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) в слабых электрических и магнитных полях проводились на постоянном токе компенсационным методом. Теплопроводность ( $N$ ) измерена стационарным методом. Точность измерения  $\sigma$ ,  $R_H$ ,  $\alpha$  и  $N$  составляла 1,5; 3; 5 и 6% соответственно.

Коэффициент линейного теплового расширения (КТР) измерен в температурном интервале 77-450 К с помощью дилатометра с индукционной регистрацией [7]. Образцы имели форму цилиндра диаметром 5 мм длиной 30 мм. Относительная погрешность составляла 0,2%.

### Результаты и их обсуждение

В результате индицирования рентгенограмм исследованных сплавов системы  $TlInSe_2-TlYbSe_2$  обнаружено, что все фазы кристаллизуются в тетрагональной сингонии в решетке  $TlInSe_2$  (Таблица). При частичном замещении атомов индия атомами иттербия параметры элементарных ячеек сплавов, содержащих 0-12 мол.%  $TlYbSe_2$ , увеличиваются аддитивно. Это вызвано тем, что в кристаллической решетке трехвалентные ионы индия радиусом 0,81 Å замещаются ионами иттербия, обладающими большим радиусом 0,86 Å.

Микроструктурный и рентгенофазовый анализы сплавов системы  $TlInSe_2-TlYbSe_2$  показывают, что в области концентраций 0-12 мол.%  $TlYbSe_2$  сплавы однофазны. При дальнейшем увеличении содержания  $TlYbSe_2$  сплавы становятся двухфазными. При соотношении исходных компонентов 1:1 в системе  $TlInSe_2-TlYbSe_2$  образуется соединение  $Tl_2InYbSe_6$ , существование которого подтверждено данными МСА, ДТА и РФА (рис. 1).

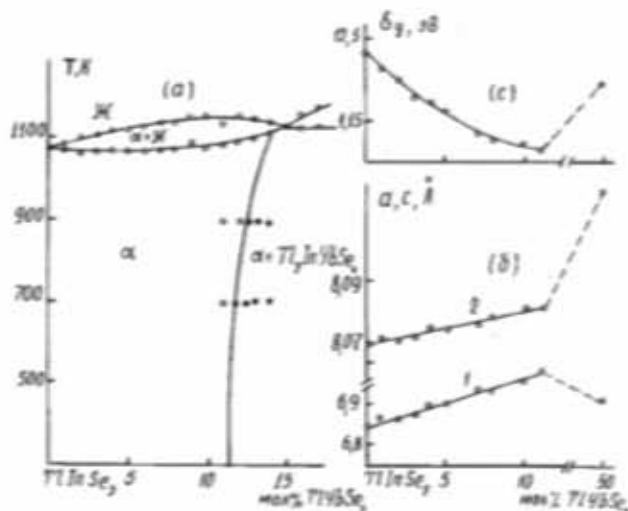


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $TlInSe_2-TlYbSe_2$  в интервале 0-17 мол.%  $TlYbSe_2$  (а) зависимости параметров элементарной ячейки (б) и ширины запрещенной зоны (с) от состава.

На рис. 2 приведены температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Холла и термо-э.д.с. твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ . Исследованные

образцы на всем измеренном температурном интервале обладают р-типа проводимостью. На рис. 1с представлена зависимость ширины запрещенной зоны, определенной по высокотемпературным участкам кривых  $\lg RT^{3/2} - f(10^3/T)$  и  $\lg \sigma = f(10^3/T)$ . По мере роста содержания атомов иттербия в составе твердых растворов ширина запрещенной зоны уменьшается.

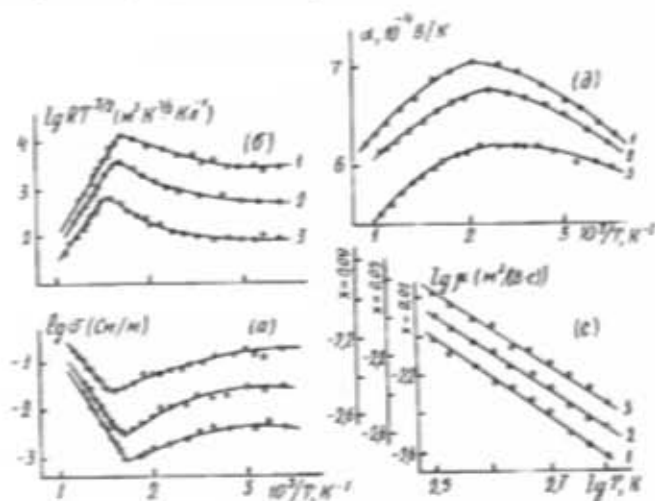


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента Холла (б), холловской подвижности носителей тока (с) и термо-з.д.с. (д) твердых растворов; кривые 1- $x=0,01$ ; 2- $x=0,05$  и 3- $x=0,09$ .

Изменение подвижности носителей тока с изменением температуры (рис.2с) следует закону  $\mu = f(T^{-3/2})$ , что соответствует их рассеянию на акустических фоновых.

На рис.3,а приведены температурные зависимости теплопроводности твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ . Измеренная величина теплопроводности обусловлена решеточным вкладом, так как ее электронная составляющая, рассчитанная по соотношению Видемана-Франца для невырожденных полупроводников, составляет  $10^{-2}-10^{-3}$  Вт/(мК), что не превышает 1% от измеренной величины.

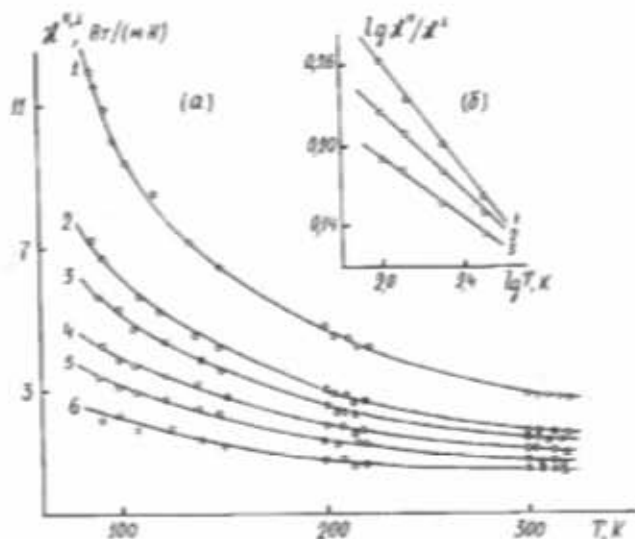


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности при параллельном ( $N^{\parallel}$  - кривые 1- $x=0,01$ ; 2- $x=0,05$  и 4- $x=0,09$ ), перпендикулярном ( $N^{\perp}$  - кривые 3- $x=0,01$ ; 5- $x=0,05$  и 6- $x=0,09$ ) направлениях теплового потока (001) (а) и  $N^{\parallel}/N^{\perp}$  (б) твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ .

Как видно из рис.3б, в монокристаллах  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$  на всем изученном интервале температур имеет место ярко выраженная анизотропия решеточной теплопроводности. Это связано с тем, что в этих кристаллах связь между слоями носит ионный, а внутри одного слоя - ковалентный характер, что оказывает разное влияние на фоновый спектр.

В твердых растворах  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$  для теплопроводности наблюдается слабая температурная зависимость  $N \sim T^{-n}$  ( $n < 1$ ) на всем исследованном интервале температур (рис.3,а), что указывает на преобладание в них процессов рассеяния на дефектах кристаллической решетки.

Таблица.

Рентгенографические данные твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ .

hkl	$TlIn_{0,99}Yb_{0,01}Se_2$		$TlIn_{0,95}Yb_{0,05}Se_2$		$TlIn_{0,91}Yb_{0,09}Se_2$	
	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$
100	9	8,03	11	8,02	8	8,25
110	10	5,71	7	5,695	9	5,70
200	66	4,015	61	4,01	55	4,02
201	16	3,498	19	3,502	17	3,505
112	12	3,027	14	3,029	16	3,021
220	22	2,836	26	2,831	20	2,833
221	11	2,636	14	2,611	16	2,640
301	49	2,507	43	2,51	41	2,495
413	58	2,207	54	2,21	51	2,197
400	100	2,008	100	2,006	100	2,005
330	16	1,893	19	1,914	15	1,918
411	90	1,879	83	1,871	88	1,882
420	22	1,795	25	1,812	18	1,787
402	12	1,751	9	1,748	7	1,743

На рис.4а представлена зависимость теплопроводности от состава. Значительное уменьшение  $\kappa$  с

увеличением  $x$  видимо обусловлено рассеянием фононов также на точечных дефектах.

На рис.4б приведена температурная зависимость КТР, из которой видно, что с ростом температуры в интервале 77-230 К наблюдается сильное увеличение КТР, выше 230 К рост его замедляется и в области 300-450 К слабо зависит от температуры. Одновременно по мере увеличения содержания иттербия в исследуемых составах растет степень температурной зависимости КТР ( $\alpha \sim T^{-1}$ ). Такая температурная зависимость КТР объясняется изменением значения агармоничности.

Автор благодарит профессора Э.М. Годжаева за советы при обсуждении результатов.

### Выводы

Методами физико-химического анализа в системе  $TlInSe_2-TlYbSe_2$  выявлена область растворимости протяженностью до 12 мол.%  $TlYbSe_2$  при комнатной температуре. Твердые растворы  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ , как и исходного  $TlInSe_2$ , кристаллизуются в тетрагональной сингонии.

Показано, что сплавы данной системы обладают р-типа проводимостью, определены ширина запрещенной зоны и механизм рассеяния носителей заряда.

Установлено, что в твердых растворах  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$  по мере роста содержания иттербия в составах уменьшаются ширина запрещенной зоны, решеточная теплопроводность и показатель степени в  $\kappa \sim T^{-\alpha}$ , а коэффициент термического расширения увеличивается.

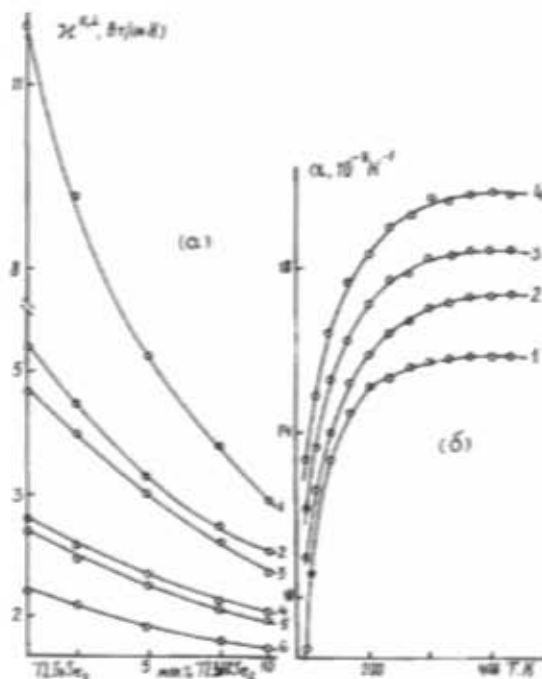


Рис. 4. Концентрационные зависимости теплопроводности при параллельном ( $N^{\parallel}$ ) и перпендикулярном ( $N^{\perp}$ ) направлениях теплового потока (001) (а) при 100 (1,2); 200 (3,5) и 300 К (4,6) и температурная зависимость коэффициента теплового расширения (б) твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ ; кривые 1- $x=0,01$ ; 2- $x=0,05$ ; 3- $x=0,07$  и  $x=0,09$ .

- [1] П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, Т.Х. Курбанов. Баку, Элм, 1981, 120 с.
- [2] Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, К.М. Рзаева. Журн. физ. химии, 1975, т.49, №9, с.2458-2459.
- [3] Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, Л.А. Гулиев, А.Б. Нагиев. Неорган. материалы, 1984, т.20, № 10, с.1628-1630.
- [4] Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев. Неорган. мате-

- риалы, 1979, т.15, №9, с.1558-1560.
- [5] Э.М. Годжаев, Х.О. Садыгова, Э.А. Аллахъяров. Неорган. материалы, 1994, т.30, №6, с.859-860.
- [6] Э.М. Годжаев, А.М. Назаров, С.Х. Агаева. Неорган. материалы, 1992, т.28, с.1374-1376.
- [7] Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, М.М. Курбанов. Измерительная техника, 1985, №2, с.44.

M.M. Zarbaliyev

### $TlInSe_2-TlYbSe_2$ SISTEMİNİN BƏRK MƏHLULLARININ ELEKTRİK VƏ İSTİLİK XASSƏLƏRİ

İş  $TlInSe_2-TlYbSe_2$  sistemində qarışıqlı təsirin xarakterinin izahına və  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$  bərk məhlullarının elektrik və istilik xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Həmin sistemdə həllolma oblası, keçiriciliyin növü, qadağan zonasının eni, istidən genişlənmə və istilik keçirmə əmsalları təyin olunmuş, yük daşıyıcıların səpilmə mexanizmi müəyyənləşdirilmişdir.

M.M. Zarbaliyev

### ELECTRICAL AND THERMAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF SYSTEM $TlInSe_2-TlYbSe_2$

The work is devoted to the revealing of interaction character in  $TlInSe_2-TlYbSe_2$  system and the investigation of electrical and thermal properties of solid solutions of  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ . Dissolving region in the given system is determined, the condition type the width of hidden field, coefficient of thermal expansion and heat conduction of solid solutions of  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$  are determined, scattering mechanisms of charge carriers are revealed.

Дата поступления: 12.01.98

Редактор: С.А. Азиев