

## TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> SİSTEMİNİN T-X FAZA DİAQRAMI VƏ BƏRK MƏHLULLARININ TƏRKİB-KRİSTALLOQRAFİK PARAMETRLƏR ASILILIQLARI

E.M. KƏRİMOVA, S.N. MUSTAFAYEVA, S.Q. CƏFƏROVA,

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,  
AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr. 131

A.U. ŞELEQ, V.Q. QURTOVOY

Belarus MEA Materialşünaslıq üzrə elmi-praktiki mərkəzi, Minsk, Brovki 19

E-mail: solmust@gmail.com

TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> sisteminin T-X faza diagramı differensial termiki analiz (DTA) və rentgen faza analizi (RFA) metodlarının nəticələrinə əsasən dəqiqləşdirilmişdir. Sistemdə əmələ gələn (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlulların sərhəd qatılığı ( $x \approx 0.8$ ) müəyyən edilmişdir. (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> monokristalları Bricmen-Stokbarger üsulu ilə yetişdirilmişdir. Hazırlanan nümunələrdə kristal qəfəsin parametrlərinin qatılıq asılılıqları müəyyən olunmuşdur. Kristalloqrafik parametrlərin bərk məhlullar olan sahələrdə tərkibdən ( $x$ ) asılı olaraq qanunauyğun dəyişməsi müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki,  $x$ -in artması ilə elementar qəfəsin parametrləri  $a$ ,  $b$  və  $c$  artır,  $\beta$  bucağı isə azalır. Müəyyən edilmişdir ki, TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> sisteminin iki növ quruluşlu bərk məhlullar sahəsi yaranır. TlGaS<sub>2</sub> birləşməsi əsasında monoklin, TlInSe<sub>2</sub> əsasında isə tetraqonal sinqoniyalı quruluşlar kristallaşır.

**Açar sözlər:** TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> sistemi, T-X faza diagramı, bərk məhlullar, kristal qəfəsin parametrləri.

**PACS:** 71.20 Nr

### GİRİŞ

TlGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> birləşmələri TlA<sup>III</sup>B<sub>2</sub><sup>VI</sup> (A=In, Ga; B=S, Se, Te) tipinə malik olan kristallar ailəsinə mənsubdurlar və iki ölçülü təbəqəli quruluşa malikdirlər. Təbəqəli quruluş bu kristalların bəzi fiziki xassələrini güclü anizotropiyaya uğradır. Belə ki, təbəqələrarası qarşılıqlı təsir qüvvəsi Van-der-Vaals qüvvəsi hesabına baş verdiyindən, bu təbəqələr yüngülcə olaraq biri-birinə nisbətən sürüşürlər. Buna görə də, bu kristallar politip xassəsinə malikdirlər ki, bu da kristalların fiziki xassələrinə təsir edir [1-3].

Bu birləşmələrdə faza keçidlərinin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir. Məsələn, məlumdur ki, TlGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> kristallarının istilik tutumunun temperaturdan asılılığının ( $C_p(T)$ ) tədqiqində anomaliya müşahidə edilmişdir. TlGaS<sub>2</sub>-də faza keçidinin olması optik və dielektrik xassələrinin temperaturdan asılılığından da aşkar edilmişdir. Belə fərqlənmələr, ola bilsin ki, nümunənin hazırlanması halından asılıdır (quruluş defektlərinin olması, müxtəlif aşqarlar və s.). Bundan başqa, kristalda politiplərin olması mümkündür ki, bu da fiziki xarakteristikaların dəyişməsinə, faza keçidlərinin temperatur asılılıqlarına və ya faza keçidlərinin itməsinə səbəb olur. TlGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> kristalları praktiki nöqtəyi nəzərdən maraqlıdırlar, bundan başqa, onların əsasında bərk məhlullar yaranır. Bu zaman, tərkibi dəyişməklə kəsilməz fiziki xassələrə malik materiallar almaq olar.

Bu kristallarda faza keçidləri böyük periodlu olmaqla yanaşı, temperaturdan asılı olaraq dəyişirlər [4]. TlGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> birləşmələri əsasında olan nümunələrin monokristalları optiki olaraq aktivdirlər, yüksək fətohəssasdırlar və optoelektronika üçün perspektivli material olaraq qalırlar.

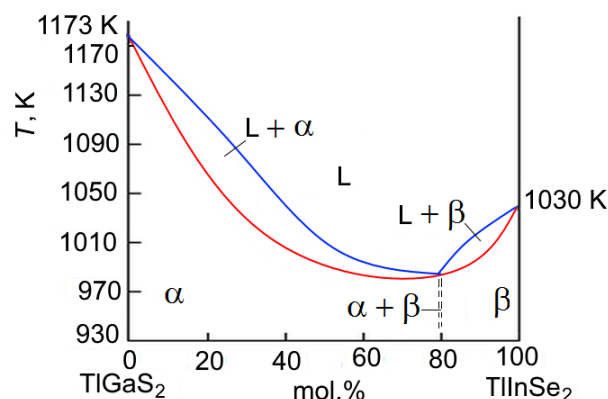
TlGaS<sub>2</sub> birləşməsi monoklin sinqoniyada kristallaşır, fəza qrupu  $C_{2h}^6$  (C2/c) və elementar qəfəsin parametrləri  $a=10.299$ ,  $b=10.284$ ,  $c=15.175 \text{ \AA}$ ,  $\beta=99.603^\circ$  [5, 6], TlInSe<sub>2</sub> birləşməsi isə tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, fəza qrupu  $D_{4h}^{18}$  (I4/mcm), elementar qəfəsin parametrləri isə  $a=b=8.075$ ,  $c=6.847 \text{ \AA}$  [7]. Bu kristalların müxtəlif

fiziki xassələrin temperaturdan asılılığı göstərir ki, bunlarda faza keçidlərinin olması mümkündür.

Bu işin məqsədi TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> sisteminin T-X faza diagramının dəqiqləşdirilməsi və o nəzərə alınmaqla (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlullarının sintezi, həmçinin alınan nümunələrin tərkibdən asılı olaraq kristalloqrafik xarakteristikalarının təyini olmuşdur.

### TƏCRÜBƏLƏRİN METODİKASI VƏ KRİSTALLARIN YETİŞDİRİLMƏSİ

TlGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> birləşməsinin sintezini etmək üçün Tl-00, In-000, Ga-5N, kükürd B-5 və selen OCÇ-16-14 elementlərindən istifadə edilmişdir. Bu ilkin elementlərin stexiometrik nisbətləri tərzidə çəkilmiş və üçlü birləşmələrin sintezi  $10^{-3}$  Pa vakuu yaradılmış kvars ampulada aparılmışdır.



Şəkil 1. TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> sisteminin dəqiqləşdirilmiş T-X faza diagramı.

TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> sisteminin T-X faza diagramı hazırlanmış nümunələrin DTA və RFA tədqiqi əsasında dəqiqləşdirilmişdir (şəkil 1). Nümunələrin sintezini aparmaq üçün komponentlər olan ampulalar 6-7 saat müddətində likvi-

dus temperaturundan 10 K artıq olan temperaturlarda saxlanılmışdır. Maye halda komponentlər arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir nəticəsində TIGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> birləşmələri yaranır. 2-3 saat müddətində ampulaları maye faza temperaturunda saxlayırlar. Sonra bu temperaturu otaq temperaturuna qədər azaldır və uyğun birləşmələri kristallaşdırırlar.

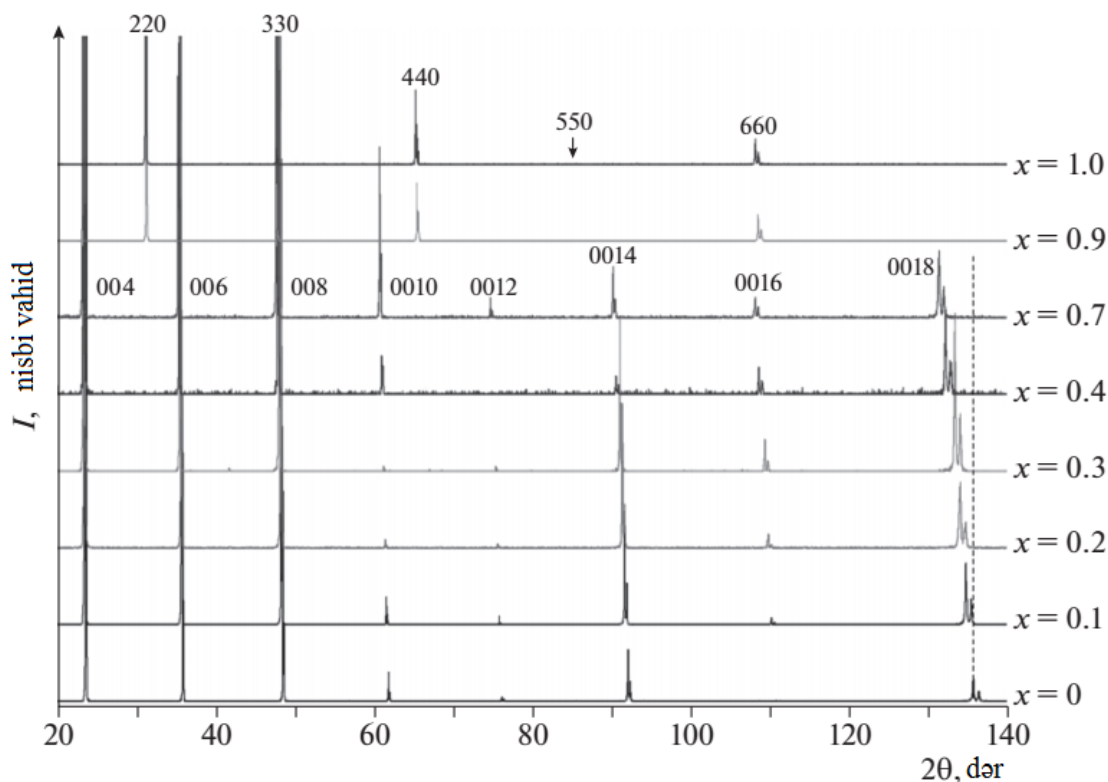
Sintez edilmiş TIGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> birləşmələrinin individuallıqları DTA və RFA metodları ilə təsdiqlənmişdir. Maddələrin ərimə temperaturları və kristallik parametrləri ədəbiyyatda olan məlumatlarla uyğunluq təşkil edirlər. Şəkil 1-də ilkin komponentlərin ərimə temperaturları verilmişdir. Tədqiqat zamanı nümunələrin ərimə və bərkimə temperaturları T-X diaqramından götürülmüşdür.

Daha dəqiq desək, sintez edilmiş TIGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> birləşmələrindən tərkibləri T-X faza diaqramından seçilmiş (TIGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlullar sintez edilmişdir. Sintez yuxarıdakı üsul ilə kvarts ampulalarda ilkin komponentlərin (TIGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> birləşmələrin) əridilməsi ilə həyata keçirilmişdir.

Sintez edilmiş (TIGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlulların polikristallarından onların monokristalları Brimen-Stokbarger metodu ilə yetişdirilmişdir.

Sintez edilmiş (TIGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> tərkibli polikristal nümunələri xırdalayaraq toz şəklində 8-10 sm uzunluqlu kvarts ampulaya doldururlar. Ampulanın aşağı ucu iti şəkildədir, diametri isə 1 sm-dir. Nümunə olan kvarts ampula monokristal alınan iki temperaturlu sintez sobasının içinə qoyulur. Yuxarı sobanın temperaturu 1173K olub (TIGaS<sub>2</sub>-yə uyğun ərimə temperaturundan 10K yuxarı olur), aşağı zonada isə temperatur 1030K təşkil edirdi.

Sobanın içindəki nümunə olan ampulanın hərəkət sürəti 0.3-0.5 sm/saat müəyyən edilmişdir. Maye-kristal sərhəddində temperatur qradienti 25±5 K götürülmüşdür. Göstərilən şəraitdə yetişdirilən (TIGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> monokristalların DTA və RFA-ləri aparılmış, nümunələr fiziki xassələrin tədqiqi üçün hazırlanmışdır. Aşağıda nümunələrin RFA-nin nəticələri verilib.



Şəkil 2. Müxtəlif tərkibli (TIGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlulların monokristallarının difraktoqramları.

(TIGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlullarının poli- və monokristallik nümunələrinin rentgenoqrafik analizi rentgen difraktometri olan DRON-3-də monoxromatik CuK<sub>α</sub> şüalanması ilə aparılmışdır. Monoxromator olaraq monokristal qrafit lövhədən istifadə edilmişdir, bu lövhə də əks olunan rentgen şüasının qarşısına qoyulmuşdur. Difraksiya olan spektrlər avtomatik olaraq 0.03°-dən 2θ-ya qədər qeyd edilirdi. Nümunələr 2×2×0.5 mm ölçüdə götürülmüş, həvəngdəstədə əzilmiş və toz şəklində plastmas küvetlərdə təzyiq altında sıxılmışdır. Nümunənin elementar qəfəsinin parametrləri difraktoqramdan götürülmüş tamponfilli analiz metodundan istifadə edilərək

hesablanmışdır. Bu təhlildə Fullprof [4] hesablama paketindən istifadə edilmişdir.

### TƏDQIQATIN NƏTİCƏSİ VƏ TƏHLİLİ

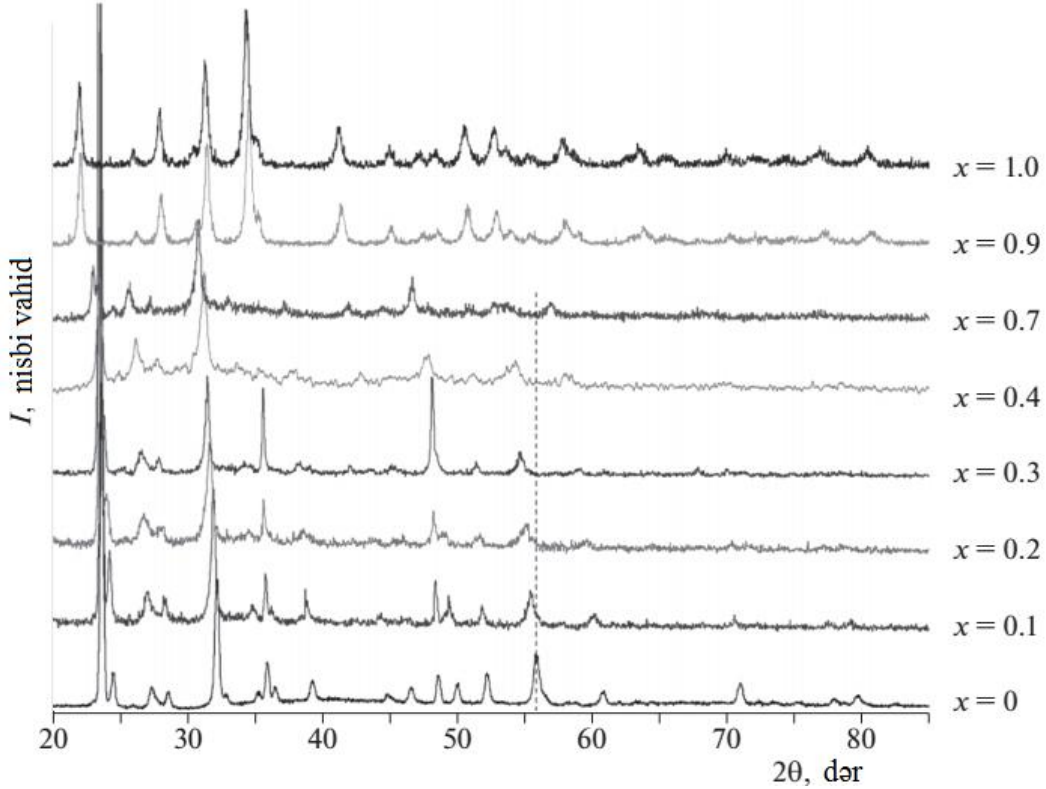
Şəkil 2-də (TIGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlulların monokristallarının müxtəlif tərkibli hissəsinin otaq temperaturundakı difraktoqramı verilmişdir. Şəkildən görünür ki, (TIGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> sistemində 2 sinqoniyada kristallaşan bərk məhlullar alınır: TlInSe<sub>2</sub> əsasında kristallar tetraqonal sinqoniyada kristallaşır (fəza qrupu  $D_{4h}^{18}$  I4/mcm)). TIGaS<sub>2</sub> əsasında olan kristallar ilkin kompo-

nentin quruluşunu təkrar edirlər və monoklin singoniyada kristallaşır (fəza qrupu  $C_{2h}^6$  (C2/c)). Polikristal və monokristal nümunələrin rentgenoqrafik parametrləri arasında fərq müəyyən edilməmişdir. Difraktoqramlardan görünür ki, tərkibin dəyişməsi ilə ( $x$ -in artması) monoklin və tetraqonal sinqoniyalı nümunələrin difraksiya refleksləri kiçik bucaqlar sahəsinə doğru yerini dəyişirlər. Başqa sözlə, quruluşda müstəviarası məsafələr artır.

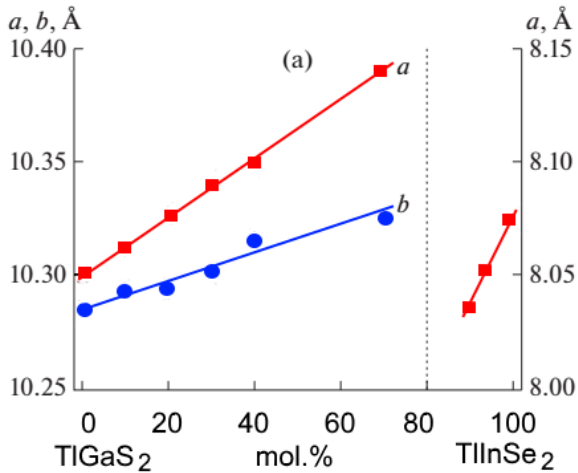
Şəkil 3-də müxtəlif tərkibli toz şəkilli nümunələrin rentgenoqramları verilmişdir. Şəkildən görünür ki, monokristalda olduğu kimi  $x$ -in qiymətinin artması ilə difraksiya refleksləri kiçik bucaqlar sahəsinə doğru yerini dəyişir.

Alınan rentgenoqramlardan müxtəlif tərkibli polikristallik nümunələr üçün Fullprof proqram paketinin köməyi ilə  $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$  sistemin kristalları üçün elementar qəfəsinin parametrləri hesablanmışdır. Təyin edilən elementar qəfəsin parametrlərinin qiyməti şəkillərdə verilir.

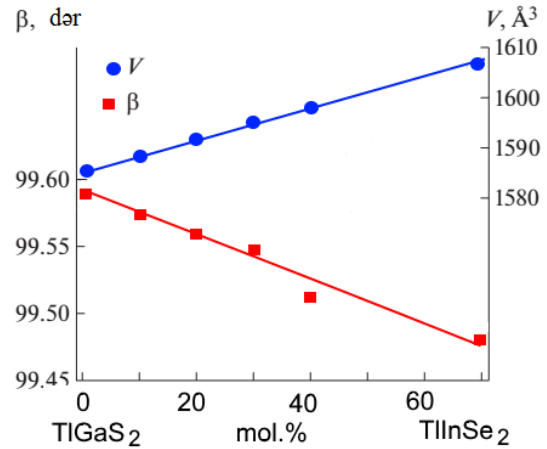
Şəkil 4-də  $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$  kristallarının elementar qəfəslərinin  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , əmsallarının qatılıqdan asılılıqları verilmişdir. Şəkildən görünür ki, sistemdə ilkin komponentlər əsasında 2 cərgə bərk məhlullar mövcuddur. Göründüyü kimi  $x \geq 0.9$  sahədə tetraqonal elementar qəfəsin  $a$  və  $c$  parametrləri  $x$ -in artması ilə artır.



Şəkil 3. Sistemin müxtəlif tərkibli toz halına salınmış  $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$  nümunələrinin difraktoqramları.



Şəkil 4.  $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$  nümunələrin elementar qəfəsinin parametrlərinin  $a$ ,  $b$  (a) və  $c$  (b) qatılıqdan asılılığı. Qatılığın  $x=0.8$  qiyməti monoklin və tetraqonal sinqoniyalı fazaların keçidinə uyğun gəlir.



Şəkil 5.  $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$  nümunələrdə monoklin fazanın  $\beta$  bucağının və elementar qəfəsinin həcmının ( $V$ ) qatılıqdan asılılıqları.

Şəkil 5-də (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> sistemin monoklin faza sahəsində  $\beta$  bucağının və elementar qəfəsin həcmninin qatılıq asılılığı verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi,  $x$ -in artması ilə  $\beta$ -azalır, elementar qəfəsin həcmi isə artır. Qeyd edək ki, (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> sistemində elementar qəfəsin həcmi tetraqonal fazaya keçdikdə 4 dəfə azalır. Bu, onunla əlaqədardır ki, monoklin sinqoniyalı faza olan TlGaS<sub>2</sub>-nin elementar qəfəsi 16 formula vahidindən ibarət olduğu halda, tetraqonal sinqoniyalı TlInSe<sub>2</sub> isə 4 formula vahidi var.

Otaq temperaturunda nümunələr üçün müəyyən edilmiş elementar qəfəsin parametrləri aşağıda verilmişdir: TlInSe<sub>2</sub>-in  $a=b=8.075(5)$ ,  $c=6.847(4)$  Å) və TlGaS<sub>2</sub>-nin

isə  $a=10.299(5)$ ,  $b=10.284(5)$ ,  $c=15175(4)$  Å;  $\beta=99.59(1)^\circ$  olur. Bu parametrlər [5-7]-ilə yaxşı uyğunluq təşkil edir.

#### YEKUN

Beləliklə, TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> sistemin T-X faza diaqramı dəqiqləşdirilmiş, sintez üçün vacib olan temperaturlar seçilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> kristalların qəfəs parametrləri  $a$ ,  $b$ ,  $c$  qatılıq ( $x$ ) artdıqca artır. Monotonluq və xətti xarakter ilə dəyişən parametrlər Veqard qaydasına uyğundur və (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>) sistemdə sərhəd xətti  $x \approx 0.8$  olmaqla iki sıra bərk məhlullar yaranır. TlInSe<sub>2</sub> əsasında tetraqonal sinqoniyalı, TlGaS<sub>2</sub> əsasında isə monoklin sinqoniyalı kristallar formalaşır.

- 
- [1] С.Н. Мустафаева. Неорган. Материалы. 2009, т. 45, № 6, с. 659.
- [2] Э.М. Керимова. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку: Элм, 2012, 712с.
- [3] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, С.Н.Мустафаева, Э.М. Керимова. Физика твердого тела. 2011, т. 53, Вып. 3, с. 443.
- [4] А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой, В.А. Чумак, С.Н.Мустафаева, Э.М.Керимова. Кристаллография, 2011, т. 61, № 4, с. 564.
- [5] G.E. Delgado, A.J. Mora, F.V. Pérez et al.. Phys. B: Condens. Matter., 2007, v. 391, № 2, p. 385.
- [6] W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone et al.. Phys. Rev. B., 1982, v. 26, № 6, p. 3211.
- [7] D. Müller, G. Eulenberger, H. Hahnю. Z. Anorg. Allg. Chem., 1973, B. 398, № 2, p. 207.

**E.M. Kerimova, S.N. Mustafaeva, S.G. Jafarova, A.U. Sheleg, V.G. Gurtovoy**

#### **T-X PHASE DIAGRAM OF THE TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> SYSTEM AND DEPENDENCES COMPOSITION-CRYSTALLOGRAPHIC PARAMETERS OF SOLID SOLUTIONS**

Taking into account the data of differential thermal analysis and X-ray phase analysis of alloys, the T-X phase diagram of the TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> system was refined. The parameters of the unit cell of the crystals of the system (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> are measured by the X-ray method. The patterns of variation of these parameters are determined depending on the composition. It is shown that with increasing  $x$ , the parameters of the unit cell  $a$ ,  $b$  and  $c$  increase, and the angle  $\beta$  decreases. The presence of two types of solid solutions in the system (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> based on a TlGaS<sub>2</sub> compound with a monoclinic structure and based on TlInSe<sub>2</sub> with a tetragonal structure has been found.

**Э.М. Керимова, С.Н. Мустафаева, С.Г. Джафарова, А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой**

#### **T-X ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub> И ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВ-КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

С учетом данных дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа сплавов уточнена T-X фазовая диаграмма системы TlGaS<sub>2</sub>-TlInSe<sub>2</sub>. Рентгенографическим методом измерены параметры элементарной ячейки кристаллов системы (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. Установлены закономерности изменения этих параметров в зависимости от состава. Показано, что с ростом  $x$  параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  увеличиваются, а угол  $\beta$  уменьшается. Обнаружено наличие в системе (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> двух видов твердых растворов: на основе соединения TlGaS<sub>2</sub> с моноклинной структурой и на основе TlInSe<sub>2</sub> с тетрагональной структурой.

*Qəbul olunma tarixi: 26.04.2017*