

**$TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  BƏRK MƏHLUL MONOKRİSTALLARININ  
ELEKTRİK VƏ İSTİLİK XASSƏLƏRİ**

**N.S.SƏRDAROVA**  
*Sumqayıt Dövlət Universiteti*

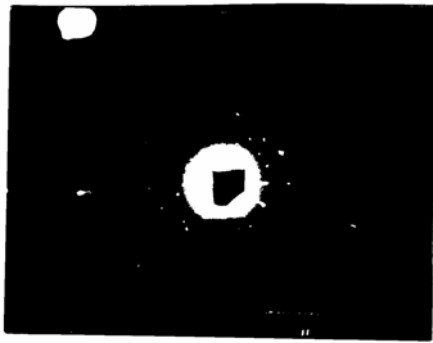
*İşdə  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  bərk məhlul sistemi üçün müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan bərk məhlulda ilkin komponentin 1:1 nisbətində tərkibdə  $Tl_2InEuSu_4$  kimi dördqat birləşmədə yaranır. Müxtəlif tərkibli  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  bərk məhlulunda elektrikkeçirici və termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur. Aşkar olunmuşdur ki, tərkibdə  $Eu$  atomlarının artması ilə nümunənin məxsusi keçiricilik oblastına uyğun qadağan olunmuş zolağın eni azalır, nəticədə deşiklərin konsentrasiyası artır. Öyrənilən kristallarda istilik enerjisi fononlarla verilir.*

Müasir elektronikanın inkişafı praktik tətbiq xassələrinə malik yeni yarımkeçirici materialların axtarışını və mövcud yarımkeçiricilərin fiziki xassələrinin hərtərəfli öyrənilməsinə tələb edir. Bu baxımdan tərkibində lantanoidlər olan bərk məhlul kristalları xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Belə məhlullara olan maraq ilk növbədə bərk məhlulların ilkin komponentlərində maddənin elektrik və istilik xassələri ilə bağlı müşahidə olunmayan effektlərin onların əsasında alınmış mürəkkəb tərkibli bərk məhlul kristallarında yaranması ilə bağlıdır [1,2]. Praktikada soyuducu elementlərin hazırlanmasında daha çox bismut, sürmə və tellur komponentli halkogen bərk məhlul əsasında hazırlanmış termoqeviricilərdən istifadə olunur. Adətən belə termoelektrik materialların keyfiyyət əmsalını artırmaq məqsədilə onlara müəyyən faizli kənar element aşqarlarının vurulması təklif olunur. Bu məqsədlə lantanoid elementləri daha əhəmiyyətlidir [3]. Bu baxımdan  $TlInSe_2$ - $TlEuSe_2$  sistemi əsasında bərk məhlul kristallarının alınması və onların fiziki xassələrinin tədqiqi xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Amma belə sistem əsasında alınmış bərk məhlul kristallarının polikristal nümunələri bir sıra tələbləri ödəmir. Ona görə də monokristalların alınması vacibdir.

Ədəbiyyatdan [4] məlumdur ki, tərkibində lantanoidlər olan bərk məhlul kristalları kifayət qədər yüksək ərimə temperaturuna, böyük mexaniki gərginliyə, yüksək termoeffektliyə malik kristallar olub, hətta yüksək temperaturlarda öz yarımkeçirici xassələrini saxlayır. Tərkibə daxil edilən  $Ln$  və  $In$  atomları  $TlLnX_2^{VI}$  və  $TlInX_2^{VI}$  tipli birləşmələrdə üçvalentlidir və onların ion radiusları yaxındır. Məsələn, indiumun ion

radiusu  $0,92 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , hantanoid qrupundan olan yevropiumun ion radiusu  $0,95 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , disperziyumun ion radiusu  $0,908 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , qadolimumun ion radiusu  $0,810 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , holmiumun ion radiusu  $1,075 \overset{\circ}{\text{Å}}$  tərtibindədir. Ona görə də  $TlInX_2^{VI}$  tipli birləşmələrdə indium atomlarının tədricən lantanoid atomları ilə əvəz edilməsi yeni yarımqeçirici xassəli və daha geniş spektral xassələrə malik birləşmə və bərk məhlul əldə etmək mümkündür.

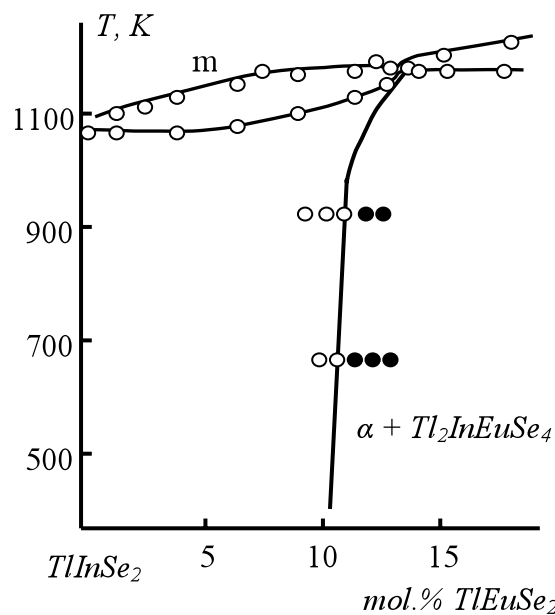
$TlInSe_2$  -  $TlEuSe_2$  sisteminin birləşmə və bərk məhlul monokristalları zona əritmə üsulu ilə ilkin  $Tl, In, Te$  və  $Eu$  elementlərinin, havası  $10^{-2}$  Pa təzyiqlə qədər sorularaq ağzı əridilərək bağlanmış kvarts ampulada alınmışdır. Tarazlıq halının alınması üçün qarışıq üzərində  $900-1000$  K temperaturda  $160-200$  saat termik işlənmə aparılmışdır. Kristalların alınmasında, təmizlik dərəcəsi  $99,999\%$  olan  $Tl$ ,  $99,999\%$  olan  $In$ ,  $99,999\%$  olan  $Eu$  və  $99,999\%$  olan  $Se$  elementlərindən istifadə olunmuşdur. Alınan kristalların monokristallığı rentgenoqrafik təhlillə müəyyən olunmuşdur. Kristalların rentgen təhlili DRON-3 qurğusunda aparılmışdır. 1-ci şəkildə  $TlIn_{0,99}Eu_{0,01}Se_2$  bərk məhlulunun monokristallarının rentgenoqramı verilmişdir.



Şəkil 1.  $TlIn_{0,99}Eu_{0,01}Se_2$  bərk məhlulünün monokristallarının rentgenoqramı.

Rentgenoqrafik təhlildən müəyyən olunmuşdur ki, alınan birləşmələr ilkin  $TlInSe_2$  birləşməsinə uyğun olaraq tetraqonal sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametrləri tərkibində  $Eu$  atomlarının artması ilə artır və  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  bərk məhlul kristalları  $TlInSe_2$  birləşməsində indium atomlarının müəyyən qayda ilə  $Eu$  atomları ilə əvəz olunması ilə alınır. Alınan tetraqonal sinqoniyada 2 struktur vahidi vardır.

Aparılan tədqiqat nəticəsində tədqiq olunan  $TlInSe_2$  -  $TlEuSe_2$  sistemi üçün uyğun konsentrasiya tərkibinin  $0 \div 15$  mol % intervalı üçün hal diaqramı qurulmuşdur (Şəkil 2).



**Şəkil 2.**  $TlInSe_2 - TlEuSe_2$  sistemi üçün uyğun konsentrasiya tərkibinin 0÷15 mol % intervalı üçün hal diaqramı.

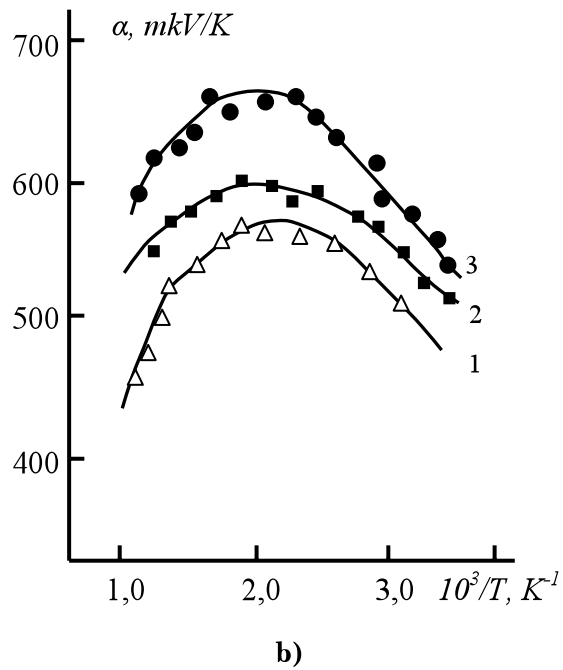
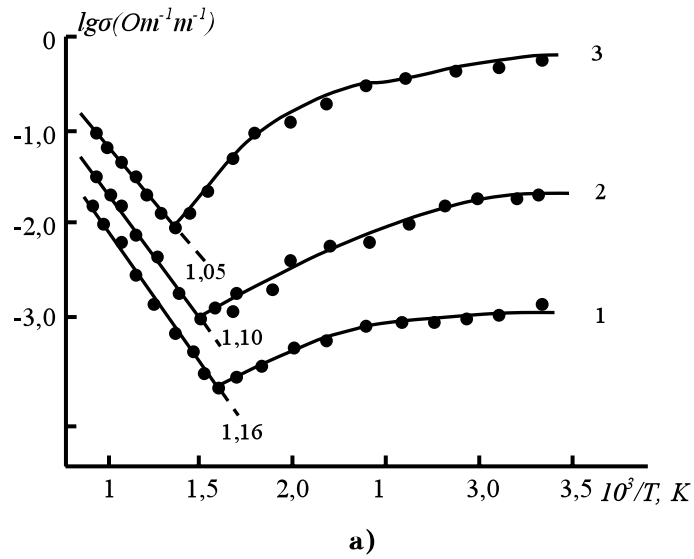
Şəkildən görünür ki,  $TlEuSe_2$  birləşməsinin maksimum həll olması 11 mol %-dır. Diaqramdan görüldüyü kimi,  $TlInSe_2 - TlEuSe_2$  sistem bərk məhlulunda ilkin komponentlərin 1:1 nisbətində tərkibində  $Tl_2InEuSe_4$  kimi dördqat birləşmələrdə yaranır.

$TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  bərk məhlul kristallarının əsas xarakterik xüsusiyyəti onun kristal qəfəsində yüksək konsentrasiyalı stexiometrik boş tutulmamış yerlərin olmasıdır. Belə tutulmamış yerlərin konsentrasiyası  $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ sm}^{-3}$  tərtibində olub, qadağan olunmuş zonada müxtəlif təbiətli lokal səviyyələr vardır [5].

Məlumdur ki, materialın yarımkəçirici xassələri bir sıra xarakterik parametrlərdən – yükdaşıyıcıların səpilmə mexanizmindən, qadağan olunmuş zonanın quruluşundan, kristalda istilikkeçirmənin mexanizmindən kəskin asılıdır. Bu xarakterik kəmiyyətlər tədqiq olunan materialı digər materiallarla müqayisə etməyə, onların uyğun xassələri arasındakı fərqi aşkar etməyə və nəticədə bu materialların tətbiq sahəsini müəyyənləşdirməyə imkan verir. Bu xarakterik parametrlər nümunənin qadağan olunmuş zonasının eni, yükdaşıyıcıların effektiv kütləsi, yükdaşıyıcıların konsentrasiyası, onların yürüklüyü kimi kəmiyyətlərdir.

$TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  bərk məhlul sistemini xarakterizə edən istilikkeçirmə və termoelektrik kəmiyyətlər arasındakı əlaqəni müəyyən etmək üçün bərk məhlul sisteminin müxtəlif tərkibləri üçün istilikkeçirmə, elektrikkeçiricilik, termoelektrik hərəkət qüvvəsi geniş temperatur intervalında tədqiq olunaraq hər bir tərkib üçün termoeffektlik müəyyən olunmuşdur.

3-cü şəkildə müxtəlif tərkibli  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  bərk məhlullarında elektrik keçiriciliyinin (a) və termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılığı verilib.



**Şəkil 3.** Müxtəlif tərkibli  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  bərk məhlullarında elektrik keçiriciliyinin (a) və termoelektrik hərəkət qüvvəsinin (b) temperatur asılılığı.

Qadağan olunmuş zonanın eni keçiriciliyin temperatur asılılığının yüksək temperatur intervalında təyin olunmuşdur.  $\sigma(T)$  asılılığından görünür ki, tərkibdə *Eu* atomlarının artması ilə nümunənin məxsusi keçiricilik oblastına uyğun qadağan olunmuş zolağın eni azalır, nəticədə dəşiklərin konsentrasiyası artır. Zona nəzəriyyəsinə görə, qadağan olunmuş zonanın eninin azalması və elementar qəfəsin parametrlərinin artımı valent zonada uyğun səviyyələrin parçalanması ilə əlaqədardır.  $T > 300K$  temperaturda yükdaşıyıcılar əsasən akustik fononlardan səpilir.

Şəkildən görünür ki, temperaturun artması ilə əvvəlcə termo e.h.q.-nin mütləq qiyməti artır və 500-1100 K intervalında maksimuma çatır və temperaturun sonrakı artımında məxsusi keçiriciliyin yaranması ilə tədricən azalır. Tədqiq olunan kristallar üçün termo e.h.q.-nin temperatur asılılığının mürəkkəb xarakteri kristalın qadağan olunmuş zonasının olması ilə əlaqədardır. İki zonalı modelə görə [6], termo e.h.q.

$$\alpha_o = \frac{\alpha_{p_1} \cdot b_p \cdot p_1 + \alpha_{p_2} \cdot p_2}{b_p \cdot p_1 + p_2}$$

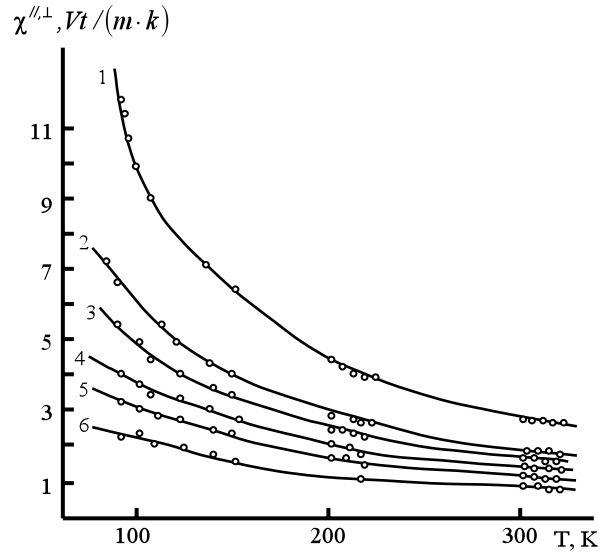
kimi təyin olunur. Burada  $\alpha_{p_1}$  və  $\alpha_{p_2}$  kəmiyyətləri eyni zonada yaranan ağır və yüngül dəşiklərlə bağlı yaranan termo e.h.q.-ləridir. Əgər  $\alpha_{p_2} \cdot p_2 < \alpha_{p_1} \cdot b_p \cdot p_1$  şərti ödənilərsə, bu halda termo e.h.q. əsasən yüngül dəşiklərin hesabına yaranır. Bu kəmiyyət Fermi enerjisinin funksiyasıdır və konsentrasiyanın artması ilə artır və ağır dəşiklərin zona səviyyəsinə çatır. Bu zonada hallar sıxlığının yüksək olması nəticəsində termo e.h.q. dəyişmir.

Əgər  $\alpha_{p_2} \cdot p_2$  kəmiyyəti  $\alpha_{p_1} \cdot b_p \cdot p_1$  kəmiyyəti ilə eyni tərtibli olarsa, bu halda  $p_2 \ll b_p \cdot p_1$  olduğundan və ağır dəşiklərin yürüklüyünün kiçik olması hesabına, tam termo e.h.q. aşağıdakı kimi təyin olunur.

$$\alpha_o = \alpha_{p_1} \left( 1 + \frac{\alpha_{p_2} \cdot p_2}{\alpha_{p_1} \cdot b_p \cdot p_1} \right) > \alpha_{p_1}$$

Konsentrasiyanın artması ilə ikinci hədd artdığından yüksək konsentrasiya intervalında tam termo e.h.q. artır. Ağır dəşiklərin konsentrasiyasının sonrakı artımında isə termo e.h.q. temperaturun artması ilə azalır və nəticədə maksimum müşahidə olunur.

Müxtəlif tərkibli  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  bərk məhlullarının monokristallar nümunələrində 80-400 K temperatur intervalında laylara paralel istiqamətdə istilik keçirmə əmsalının temperatur asılılığı tədqiq olunmuşdur. İstilikkeçirmə əmsalı stasionar rejimdə ölçülmüşdür. Alınan nəticələr 4-cü şəkildə göstərilib.



**Şəkil 4.** Müxtəlif tərkibli  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  bərk məhlullarında laylara paralel istiqamətdə istilik keçirmə əmsalının temperatur asılılığı

Şəkildən görünür ki, temperaturun artması ilə hər üç nümunə üçün istilikkeçirmə əmsalı azalır. İstilikkeçirmə əmsalının ədədi qiyməti də tərkibdən asılıdır. İstilikkeçirmə əmsalının ədədi qiyməti də tərkibdən asılıdır. İstilikkeçirmənin elektron komponentinin nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olduğuna görə tədqiq olunan kristallarda istilik enerjisinin fononlarla verildiyini qəbul etmək olar. Öyrənilən kristallarda fononların səpilməsində əsas rolü üçfononlu səpilmə nöqtəvi (u-proseslər), bərk məhlullarda qəfəsdən və nöqtəvi defektlərdən səpilmə təşkil edir. 1-ci cədvəldə tədqiq olunan müxtəlif tərkibli  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  kristalları üçün ölçmələrin nəticəsinə görə bəzi xarakterik kəmiyyətlər verilmişdir.

**Cədvəl 1**

№	Bərk məhlul kristalı	$\sigma$ $0_m^{-1} \cdot m^{-1}$	$\alpha$ $mkv/k$	$X$ $\frac{vt}{Om \cdot k}$	$\Delta E$ $eV$	$\frac{m_p}{m_e}$	$K \cdot 10^{-6}$ $K^{-1}$
1	$TlIn_{0,99}Eu_{0,01}Se_2$	$\sim 10^{-1}$	680	6	1,16	0,35	17
2	$TlIn_{0,96}Eu_{0,04}Se_2$	$\sim 10^{-2}$	600	4	1,12	0,33	17,8
3	$TlIn_{0,91}Eu_{0,09}Se_2$	$\sim 10^{-3}$	560	3	1,05	0,32	18,5

## ƏDƏBİYYAT

1. Зарбалиев М.М. Твердые растворы замещения в системе  $TlInTe_2 - TlYbTe_2$ . // Российская АН Неорганические материалы, 1999, т.35, №5, с. 560-564.
2. Зейналов Г.И., Зарбалиев М.М., Сардарова Н.С. Электрические свойства сплавов системы  $TlInS_2 - TlDyS_2$ . // Российская АН Неорганические материалы. 1999, т.36, №8, с. 913916.
3. Sərdarova N.S.  $TlInS_2(Se_2) - TlEuS_2(Se_2)$  sistemlərinin bərk məhlullarında yük və istilik daşınma. f.r.e.n. avtoreferatı, Bakı, 2007. –18 s.
4. Годжаев Э.М., Зарбалиев М.М. Новрузова Ф.М. и др. Получение четвертых сплавов типа  $TlSe$  с редкоземельными элементами // Изв. АН СССР Ж. Физ. химии, 1975, т.49, №9, с. 2458-2460.
5. Зейналов Г.И., Курбанов М.М., Годжаев В.А., Сардарова Н.С. Изотермическая сжимаемость и некоторые параметры упругости сплавов системы  $TlInS_2 - TlDyS_2$ . // Российская АН Неорганические материалы, 2003, т.39, №4, с. 409-411.
6. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. Л. «Наука», 1970, 302 с.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$

Н.С.САРДАРОВА

### РЕЗЮМЕ

В работе построена диаграмма состояния для системы твердых растворов  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$ . Обнаружено, что в твердых растворах при отношении первичных компонентов 1:1, образуется четверное соединение  $Tl_2InEuSe_4$ . Изучены температурные зависимости электропроводности и термоэлектронные свойства твердых растворов  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  с различным содержанием  $Eu$ .

Определено, что в области собственной проводимости с увеличением атомов  $Eu$  ширина запрещенной зоны уменьшается и в итоге увеличивается концентрация дырок.

В исследуемых кристаллах тепловая энергия передается фононами.

## THE ELECTRICAL AND THERMAL PROPERTIES OF THE $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$ SYSTEM SOLID SOLUTIONS SINGLE CRYSTALS

N.S.SARDAROVA

### SUMMARY

The state diagram for  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  solid solutions has been established. It is determined that in solid solutions at ratio of 1:1 the ternary compound  $Tl_2InEuSe_4$  is created. The temperature dependence of the electrical conductivity and thermoelectrical properties of  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  solid solutions with different  $Eu$  content have been investigated.

It is determined that in the range of intrinsic conductivity with increasing of content of  $Eu$  atoms the band gap decreases and as a result concentration of holes increases.