

Электрические свойства кристаллов твердых растворов $TlInS_2$ - $TlInEuS_2$ различного состава

Сардарова Н. С.¹, Бархалов Б. Ш.², Нуруллаев Ю. Г.³, Вердиева Н. А.⁴, Джафаров М. Б.⁵

¹Сардарова Наилья Сохраб кызы / Sardarova Nailya Sohrab kyzy – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физики полупроводников;

²Бархалов Бархал Шабан оглу / Barkhalov Barkhal Shaban oglu – профессор, кафедра физики твердого тела, Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, доктор физико-математических наук, лаборатория твердотельной электроники, Институт физики

Национальная академия наук Азербайджана, г. Баку;

³Нуруллаев Юсиф Гушу оглу / Nurullayev Yusif Gushu oglu – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра физики полупроводников, Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, заместитель директора, Институт физических проблем

Бакинский государственный университет, г. Баку;

⁴Вердиева Нармина Алишир кызы / Verdiyeva Narmina Alishir kyzy – диссертант, кафедра общей физики;

⁵Джафаров Мантиг Бахадур оглы / Djafarov Mantiq Bahadur – профессор, Гянджинский государственный университет, г. Гянджа, Республика Азербайджан

Аннотация: разработана технология синтеза и выращивания монокристаллов соединений системы $TlInS_2$ - $TlEuS_2$, получены монокристаллы легированных атомами Eu соединений $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$ с составом $x = 0,01; 0,02; 0,03$ ат. %. В интервале температур $80 \div 500$ К исследованы температурные зависимости электропроводности, термо-э.д.с., коэффициента Холла твердых растворов $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$, исследованы взаимодействия в системах $TlInS_2$ - $TlEuS_2$.

Ключевые слова: твердый раствор, монокристалл, легирование, сплав, электропроводность, термо-э.д.с., коэффициент Холла.

Современное развитие твердотельной электроники требует поиск новых полупроводниковых материалов, более детальное изучение их физических свойств. С этой точки зрения получение твердых растворов на основе тройных соединений $TlInS_2$ (Se_2, Te_2) и исследование их физических свойств имеет особое значение [1, 2]. Эти соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Полученные на их основе кристаллы твердых растворов считаются перспективными материалами для разработки таких приборов, как детекторы ближнего инфракрасного, рентгеновского, гамма и нейтронного излучения, преобразователи солнечной энергии, термоэлементы, запоминающих устройств [3, 4].

Такие соединения и твердые растворы, содержащие лантаноиды, обладая достаточно высокой температурой плавления, высокой механической прочностью, сохраняя полупроводниковые свойства даже при высоких температурах, являются соединениями с высокой термоэлектрической эффективностью. Твердые растворы и соединения систем $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$ являются перспективными материалами, позволяющими изготавливать элементы памяти со стабильными параметрами, работающими в диапазоне температур 80-400 К. Эти материалы могут также использоваться в качестве эффективного материала в термоэлектрических преобразователях, работающих в температурном интервале 100-400 К [5, 6].

Лантаноиды – это подгруппа из 14-ти химических элементов VI периода периодической системы элементов, следующих после лантана. Эти элементы расположены в промежутке между атомными номерами 58-71. Лантаноиды вместе с похожими на них элементами – скандием и иттрием составляют группу редкоземельных элементов с элементами периодической системы элементов. Редкоземельные элементы входят в дополнительную подгруппу 3-й группы периодической системы элементов. Лантаноиды обладают очень сходными химическими свойствами, что объясняется строением электронных оболочек их атомов: с ростом заряда ядра строение два внешних электронных оболочек не изменяется, так как при этом с внешней стороны третий 4f-слой заполняется электронами. Вследствие того, что на f-уровне может помещаться максимум 14 электрона, подгруппа лантаноидов ограничивается 14 элементами.

Широкий спектр применения лантаноидов в различных областях науки и техники связано, в основном, наличием в их электронных оболочках начинающего частично заполняться 14 местного 4f-слоя. Кроме того, наличие дополнительно специфических магнитных свойств увеличивает возможности широкого применения лантаноидов и их соединений. В атомах большинства элементов 4f-слой

располагается достаточно глубоко, и связанный с ним магнитный момент оказывается почти полностью локализованным. Особенности электронной структуры лантаноидов приводит к резким изменениям свойств кристаллической решетки, куда они входят [7].

Целью настоящей работы является изучение особенностей образования структуры соединений и твердых растворов систем $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$, определение их электрических, тепловых свойств, выяснение механизма явлений переноса заряда и тепла в соединениях этого типа, определении перспективных областей применения данных материалов. С этой целью нами была разработана технология синтеза и выращивания монокристаллов соединений системы $TlInS_2-TlEuS_2$, получены монокристаллы легированных атомами Eu соединений $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$ с составом $x = 0,01; 0,02; 0,03$ ат. %. В интервале температур $80 \div 500$ К исследованы температурные зависимости электропроводности, термо-э.д.с., коэффициента Холла твердых растворов $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$, исследованы взаимодействия в системах $TlInS_2-TlEuS_2$, установлено, что в них четверное соединение также кристаллизуется в тетрагональной сингонии.

Для получения монокристаллов в качестве исходных материалов были использованы теллур (Tl) 99,999% чистоты, индий (In) - 99,999%, европий (Eu)-99,8%, сера (S)- 99,999%. Синтез проводился в кварцевых ампулах, откачанных до остаточного давления воздуха 0,01 Па [8]. При этом ампула с находящимся внутри веществом полностью вводилась внутрь печи, и температура поднималась до 1100-1200 К со скоростью 100 К/час. Ампулы при этой температуре выдерживались в течение 4-10 часов в зависимости от состава. Принципиальная схема установки, используемой для синтеза полупроводниковых материалов сложного состава, показана на рис. 1.

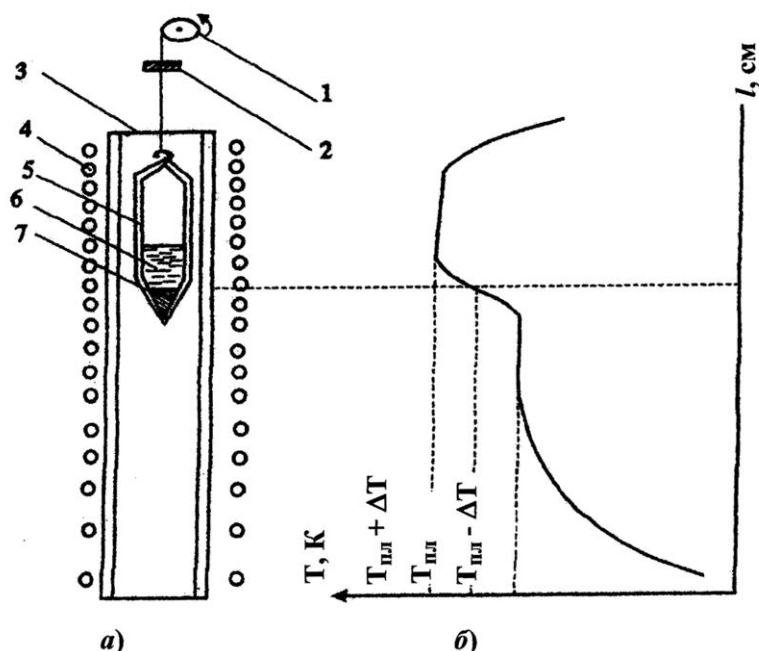


Рис. 1. Схема печи для синтеза и выращивания монокристаллов полупроводниковых материалов сложного состава (а), и график распределения температуры (градиента) вдоль оси печи (б): 1 - вал; 2 - демпфер; 3 - центральная часть печи; 4 - обмотки нагревателя; 5 - откачанная ампула; 6 - состав со стехиометрическим соотношением компонентов; 7 - моно-кристалл, выращенный на остром кончике

В таблице 1 приведены режимы синтеза исследованных твердых растворов $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$.

Таблица 1. Режимы синтеза исследованных твердых растворов $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$

Состав	Скорость нагрева до 1200 К (К/час)	Время выдержки при 1200 К (час)	Скорость охлаждения до комнатной температуры (К/ч)
$TlIn_{0,99}Eu_{0,01}S_2$	100	6	80
$TlIn_{0,98}Eu_{0,02}S_2$	100	8	80
$TlIn_{0,97}Eu_{0,03}S_2$	100	10	80

Наиболее эффективным методом для выращивания однородных монокристаллов $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$, в частности, является метод зонной плавки. Выращивание кристаллов проводилось в откачанных до остаточного давления 0,133 Па и запаянных кварцевых ампулах. Длина расплавленной зоны составляла 5-15 мм, ампула продвигалась со скоростью $6 \div 20$ мм/час.

Полученные указанным выше способом кристаллы $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$ имели форму прямоугольную параллелепипеда и обладали тетрагональной структурой с параметрами кристаллической решетки $a = 8,061 \text{ \AA}$, $c = 6,822 \text{ \AA}$. Концентрации носителей заряда составляла $2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Для исследования электрических свойств образцы снабжались омическими контактами. В качестве материала для токопроводящих контактов использовались индий и серебряная паста.

В таблице 2 приведены режимы выращивания монокристаллов твердых растворов $TlInS_2$ - $TlEuS_2$.

По результатам микроструктурного, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа построена диаграмма состояния системы $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$ (Рис. 2).

Таблица 2. Режимы выращивания монокристаллов твердых растворов $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$

Состав монокристаллов	T_1 , К	T_2 , К	Скорость, мм/час	Время (час)	Размеры кристалла		Масса кристалла, грамм	Цвет кристалла
					D (мм)	ℓ (мм)		
$TlIn_{0,99}Eu_{0,01}S_2$	1100	1200	2	30	4-5	8-10	2	Светло-коричневый
$TlIn_{0,98}Eu_{0,02}S_2$	1150	1210	2	32	3-5	7-9	2	Темно-коричневый
$TlIn_{0,97}Eu_{0,03}S_2$	1050	1100	1	35	3-4	6-8	3	Темно-коричневый

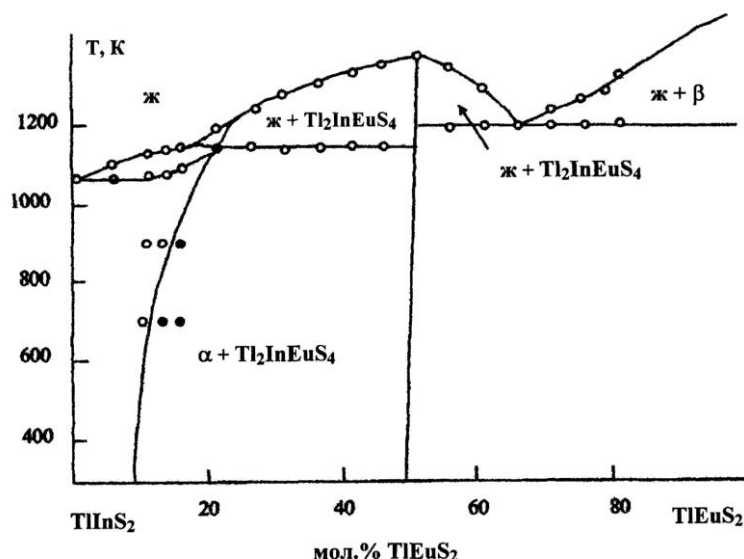


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $TlInS_2$ – $TlEuS_2$

Как видно из диаграммы, при соотношении 1:1 исходных компонентов получается новое, конгруэнтно плавящееся четверное соединение Tl_2InEuS_4 .

В интервале температур 100÷550 К исследованы температурные зависимости электропроводности, термо-э.д.с., коэффициента Холла твердых растворов $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$ различного состава с $x = 0,01$; 0,02 и 0,03. Образцы были изготовлены в виде параллелепипеда с размерами $8 \times 5 \times 4 \text{ мм}^3$, измерения электропроводности и термо-э.д.с. проводились вдоль слоев монокристаллов. Измерения показали, что все образцы в исследованном интервале температур обладают проводимостью p-типа.

На рис. 3 показана температурная зависимость электропроводности $\lg \sigma = f(10^3/T, K^{-1})$ монокристалла твердого раствора $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$. В низкотемпературной части кривых наблюдается примесная проводимость, а в интервале ~ 400-550 К проявляется собственная проводимость.

Из наклона высокотемпературной части температурной зависимости электропроводности была определена ширина запрещенной зоны. Для исследованных образцов $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$ с $x=0,01$; 0,02 и 0,03 ширина запрещенной зоны составляет соответственно $\Delta \varepsilon = 2,10$; 1,95 и 1,80 эВ.

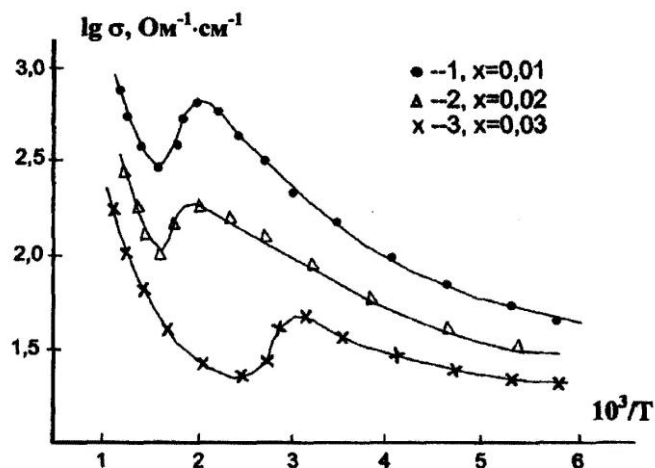


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности кристаллов твердого раствора $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$ различного состава

Как видно из рисунка, в твердых растворах $TlIn_{1-x}Eu_xS_2$ до температуры ~ 400 К электропроводность продолжает расти с очень малым наклоном. Такая зависимость при низких температурах связана с проводимостью по примесной зоне и называется квазиметаллическим ходом. Вслед за этой частью наблюдается относительно резкое уменьшение электропроводности и это снижение ощущается более остро с увеличением в составе количества европия. Причиной этого является истощение примесных центров и в результате постоянство концентрации носителей заряда, при этом вследствие рассеяния носителей на колебаниях кристаллической решетке уменьшается их подвижность, а это в конечном счете приводит к тому, что с ростом температуры электропроводность уменьшается. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается область собственной проводимости с экспоненциальным ростом электропроводности. При достаточно высоких температурах тепловая энергия носителей заряда позволяет им преодолевать запрещенную зону. Что касается термо-э.д.с., с увеличением температуры величина термо-э.д.с. сначала растет по абсолютной величине и достигает максимума, а затем при дальнейшем росте температуры постепенно уменьшается с появлением собственной проводимости.

Литература

1. Керимова Э. М. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку: Элм, 2012. 710 с.
2. Годжаев Э. М., Зарбалиев М. М., Гулиев Л. И. Физико-химические свойства твердых растворов $TlInX_2-TlLnX_2$ ($Ln=Sm, Eu$; $X=S, Se, Te$) // Тезисы докладов IV конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников. Новосибирск, 1987. С. 28.
3. Абдуллаев Г. Б., Гусейнов Г. Д., Исмаилов М. З. Детектор рентгеновского излучения, 1976. Авт. № 524423, СССР.
4. Гасанов Н. З., Пашаев А. М., Керимова Э. М. Пьезорезисторный эффект в монокристалле редкоземельных элементов // Труды Акад. Авиации, 2003. № 5. С. 27.
5. Marahashli M., Yukes N. S. Determination of trapping center parametrs of $TlInGaS_4$ layered crystals by thermally stimulated current measurements // J.of. Alloys and Compounds, 2006. V. 417. №. 1-2. С. 23.
6. Годжаев Э. М., Аллахъяров Э. А., Назаров А. М. Акустофотовольтаический эффект в монокристаллах $TlInSe_2$, $TlInTe_2$, $TlGaTe_2$ // Неорган. Материалы, 2007. Т. 43. № 10. С. 1184.
7. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / под ред. Жузе, 1973. Изд. Наука. С. 304.
8. Сардарова Н. С. Перенос заряда и тепла в бинарных соединениях $TlInS_2(Se_2)-TlEuS_2(Se_2)$: автореф...дисс...к.ф.м.н., Баку, 2006. 25 с.