

UOT 621.315.592

QURĞUŞUN ALTQƏFƏSİ VAKANSİYALARININ $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ KRİSTALLARININ ELEKTİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

G.Z.BAĞIYEVA

AMEA Fizika İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid küç.,131
bagieva-gjulandam@mail.ru

Daxil olub:29.10.2021
Çapa verilib:04.03.2022

Açar sözlər: valent zona, bərk məhlul, vakansiya, qarışıq keçiricilik.

REFERAT

Bricmen metodu ilə stexiometriyadan artıq 0; 0,01; 0,05%; 0,1; 0,5; 1,0 at.% qurğuşun atomlarına malik $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ bərk məhlulu monokristalları göyərtilmiş, onların elektrikkeçiriciliyi σ , termoeht α və Holl R_H əmsalları 90÷300K intervalında tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, öyrənilən kristallar qarışıq keçiriciliyə malikdirlər. Onlarda elektrik parametrlərinin artıq qurğuşunun miqdarı və temperaturdan asılılıqları, α və R_H -un işarələrinin uyğunsuzluğu kristallarda tellur artıqlığı, qurğuşun vakansiyalarının olması, qarışıq keçiricilik, habelə mürəkkəb valent zonanın varlığı ilə izah oluna bilər.

GİRİŞ

$A^{IV}B^{VI}$ birləşmələri o cümlədən, $PbTe$, $SnTe$ stexiometrik tərkibdən kənaraçıxmalarla kristallaşır, nəticədə kristalda böyük miqdarda elektroaktiv məxsusi defektlər, məsələn, metalın və ya xalkogenin alt qəfəsində elektroaktiv vakansiyalar əmələ gəlir (adətən 10^{18} - $10^{19}cm^{-3}$ konsentrasiyada). Elektroaktiv olan məxsusi defektlər kristalda elektron və deşiklərin konsentrasiyasına, yükdaşıyıcıların və fononların səpilməsinə güclü təsir göstərir [1-7].

$PbTe$ - $SnTe$ sistemi infraqırmızı spektr oblastında ftohəssas material və orta temperaturlarda termoelektrik kimi böyük maraq kəsb edir [1,8]. Ən yaxşı termoelektrik xassələri $PbTe$ - $SnTe$ sistemində 25-30mol.% $SnTe$ olan ərintilərdə müşahidə olunur [9]. Aşqarsız $PbTe$ və $SnTe$ kristalların elektrik parametrləri altqəfəsdə kation vakansiyalarının konsentrasiyası ilə müəyyən olunur. Stexiometrik tərkibə yaxın bu birləşmələrin hazırlanması sintez olunan qarışığa müəyyən miqdarda əlavə kationlar (Pb , Sn) əlavə etməklə əldə edilir [6,10,11]. $PbTe$ - $SnTe$ sistemi bərk məhlullarının ilkin birləşmələrlə eyni strukturda kristallaşdığını

nəzərə alsaq, bu bərk məhlulların da elektrik parametrlərinin kation vakansiyaları ilə idarə etməyin mümkünlüyünü ehtimal etmək olar. Belə ki, $PbTe$ və $SnTe$ - kimi [10,11] bu bərk məhlullara da əlavə stexiometriyadan artıq qurğuşun (və ya qalay) daxil etməklə yükdaşıyıcıların konsentrasiyasını dəyişmək mümkündür.

İşin məqsədi, $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ bərk məhlulu monokristallarına stexiometriyadan artıq qurğuşun atomları daxil etməklə Pb altqəfəsi vakansiyalarının konsentrasiyasını dəyişmək və bərk məhlulun elektrik xassələrinin kation vakansiyalarından asılılıq qanunauyğunluğunu müəyyən etməkdir.

Bu məqsədlə stexiometriyadan artıq Pb -a malik $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ bərk məhlulu monokristalları alınmış, həmin kristalların elektrikkeçiriciliyi σ , termoeht α və Holl R_H əmsalları 90÷300K intervalında tədqiq olunmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Nümunələrin hazırlanması üçün ilkin komponentlər kimi C-0000 markalı qurğuşun, əlavə olaraq zona əritmə üsulu ilə təmizlənmiş T-çu

(99,999) markalı tellur və OBÇ-000 markalı qalaydan istifadə edilmişdir.

$Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ (0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 at.%Pb) tərkibləri müvafiq miqdarda ilkin komponentlərin $10^{-2}Pa$ təzyiqə qədər vakuumlaşdırılmış kvars ampulalarda $\sim 1250K$ -də birgə əridilməsi ilə alınmışdır. Qurğuşun və qalay xalkogenidlərinin alınması zamanı, istifadə olunan Pb və Sn külçələrinin səthində olan oksid təbəqəsi əvvəlcədən kimyəvi işlənmə yolu təmizlənmişdir. İstifadə olunan ampulaların daxili səthi qatılaşdırılmış azot turşusu ilə işlənmişdir. Sonra ampula distillə edilmiş su ilə yuyulmuş və $150-200^{\circ}C$ temperaturda qurudulmuşdur. Qurudulmuş ampulaların daxili səthi qrafitləndirilmişdir.

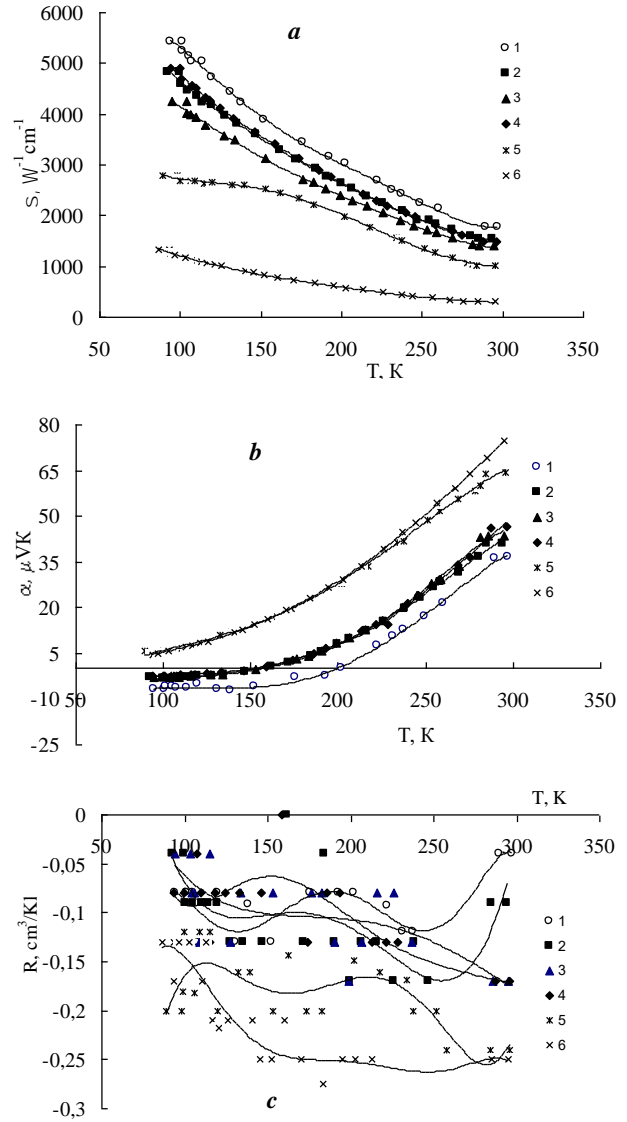
Sintez prosesi zamanı ərinti vibrasiya üsulu ilə periodik olaraq qarışdırılır. Belə qarışdırma zamanı ərintilərin mikroçatları, daxili boşluqları demək olar ki, yox olur.

Stexiometriyadan artıq qurğuşun atomlarına malik $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ (0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 at.%Pb) monokristalları sintez olunmuş tərkibdən Bricmen metodu ilə göyərdilmişdir.

Tədqiqat üçün nümunələr, monokristal çubuqlardan elektrik qığılcım qurğusunda ölçüləri $3 \times 6 \times 12mm$ olan paralelepiped formasında kəsilmişdir. Elektrik qığılcım kəsmə prosesində nümunənin səthində yarımkeçirici materialın əriməsi, termik gərginliklərin əmələ gəlməsi hesabına, xeyli çirklənmiş, pozulmuş səth təbəqə əmələ gəlir. Pozulmuş səth təbəqəsinin tədqiq edilən materialın elektrofiziki parametrlərinə təsirini aradan qaldırmaq üçün elektrik qığılcımlı kəsmə əməliyyatından sonra nümunələrin səthi $KOH + C_4H_6O_6 + H_2O$ məhlulunda elektrokimyəvi aşındırma vasitəsi ilə təmizlənmişdir. Elektrokimyəvi aşındırma $25^{\circ}C$ temperaturda 30-35 san müddətində aparılmış və aşındırma prosesində məhluldan keçən cərəyan şiddəti sıxlığı $0,5A/sm^2$ olmuşdur. Nümunələrin elektrikkeçiriciliyi (σ), termoeəq (α), Holl (R_H) əmsalları nümunə boyunca zond üsulu ilə $90 \div 300K$ temperatur intervalında tədqiq edilmişdir.

TƏCRÜBƏ NƏTİCƏLƏRİ VƏ MÜZAKİRƏ

$Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te(Pb)$ kristallarında elektrikkeçiriciliyi (σ), termoeəq (α) və Holl (R_H) əmsallarının temperaturdan asılılıqları Şəkil 1-də göstərilmişdir.



Şəkil 1

Artıq qurğuşun atomlarına malik $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ bərk məhlulu kristallarında elektrikkeçiriciliyi (a), termoeəq (b) və Holl (c) əmsallarının temperatur asılılıqları, 1-6 əyriyə uyğun olaraq 1-0; 2-0,01; 3-0,05; 4-0,1; 5-0,5; 6-1,0at.%Pb artıqlığına aiddir

Göründüyü kimi, bütün nümunələrdə σ -nın temperatur asılılıqları metallik xarakter daşıyır, temperaturun artması ilə σ azalır. Tərkiblərdə Pb miqdarı artdıqca σ -nın qiyməti ~ 5 dəfəyə qədər azalır. Stexiometrik tərkibdə termoeəq əmsalının işarəsi aşağı temperaturlarda $\sim 200K$ -ə qədər mənfi, $\sim 200K$ -dən yuxarı temperaturlarda müsbətdir. Tərkibə əlavə olunan 0,1at.-%-ə qədər qurğuşun atomları α -nın mütləq qiymətinin azalmasına və işarəsinin mənfidən müsbətə dəyişməsinin daha aşağı

temperaturalarda (~150K) baş verməsinə səbəb olur. Stexiometriyadan artıq 0,5 və 1,0at.% Pb atomları olan kristallarda α -nın işarəsi bütün temperatur intervallarında müsbətdir və temperatur artdıqca α artır.

Stexiometriyadan artıq Pb atomları olan nümunələrin hamısında Holl R_H əmsalının işarəsi bütün temperatur intervalında (~90÷300K) mənfidir.

Elektrikkeçiriciliyi σ , termoehtq α , Holl sabiti R_H -un temperaturdan və stexiometriyadan artıq qurğuşun atomların konsentrasiyadan asılılıqlarının birgə təhlili aşağıdakıları göstərir.

Tədqiq olunan kristallarda keçiricilikdə elektron və deşiklər iştirak edir və onların konsentrasiyasının qiymətləri bir-birinə yaxındır. Qarışıq keçiricilik halında Holl əmsalı [13]

$$R_x = \frac{1}{e_p} \frac{A_p p - A_n n b^2}{(p + nb)^2}$$

termoelektrik hərəkət qüvvəsi əmsalı

$$\alpha = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p};$$

ifadəsi ilə təyin olunur.

Burada, $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$, $\sigma_n = en\mu_n$, $\sigma_p = ep\mu_p$, n , p , μ_n , μ_p ,

α_n , α_p - uyğun olaraq tədqiq olunan nümunələrdə elektron və deşiklərin konsentrasiyası, yürüklüyü, termoehtq əmsalıdır; A_n və A_p - uyğun olaraq elektron və deşiklər üçün səpilmə mexanizmindən asılı olan həddir.

İfadələrdən görüldüyü kimi qarışıq keçiricilikdə $b > 1$ olduqda $p > n$ halında deşik keçiricilikdə Holl sabiti mənfə ola bilər.

PbTe-SnTe sistemində elektronların yürüklüyü təmiz PbTe üçün 1600-dən SnTe üçün 200sm²/V·san-yə qədər dəyişir. Deşiklərin yürüklüyü isə tərkibdən asılı olaraq zəif dəyişir və $\mu_p = 500 \div 400$ sm²/V·san-dir [1,9]. Buna görə Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te bərk məhlulunda 150-200K-dən

yuxarı temperaturalarda α müsbət Holl sabiti isə mənfə işarəyə malik olur.

PbTe, SnTe və bu birləşmələrin bərk məhlulları tellur artıqlığı ilə kistallaşırırlar [1,2,17]. Bərk məhlula daxil edilmiş stexiometriyadan artıq Pb atomları vakansiyaları doldurmaqla yanaşı, həm də artıq tellur atomlarını kompensə edir (onlarla birləşmə yaradır) və nəticədə elektronların konsentrasiyası və σ -nın azalmasına, α -nın daha aşağı temperaturalarda işarəsini mənfidən müsbətə dəyişməsinə, 0,5 və 1,0at.% Pb-da isə α -nın bütün temperatur intervalında müsbət işarəyə malik olmasına gətirir.

IV qrup elementlərin xalkogenidləri və onların bərk məhlulları, o cümlədən, Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te bərk məhlulu mürəkkəb valent zonaya malikdirlər [1,4,5,12,14-16]. Bu materialların valent zonası enerji aralığı ilə ayrılmış, iki alt yüngül deşiklər və ağır deşiklər zonasından ibarətdir. Temperatur artdıqca, yüngül deşiklər zonası ağır deşiklər zonasına tərəf sürüşür və ağır deşiklərin keçiricilikdəki iştirakı artır. Nəticədə, Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te (Pb) bərk məhlulunda termoehtq əmsalı temperatur artması ilə artır.

NƏTİCƏ

Müəyyən olunmuşdur ki, Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te bərk məhlulu monokristalları ~90÷300K temperatur intervalında qarışıq keçiriciliyə malikdir və keçiricilikdə iştirak edən elektron və deşiklərin konsentrasiyası bir-birinə yaxındır. Elektronların yürüklüyünün deşiklərin yürüklüyündən ~2 dəfəyədək çox olduğundan, bərk məhlulun Holl sabiti bütün temperatur intervalında mənfə, termoehtq əmsalı isə 150-200K-dən yuxarı temperaturalarda müsbət işarəyə malikdir.

Stexiometriyadan artıq qurğuşun atomları olan nümunələrdə σ və α -nın qurğuşunun miqdarından və temperaturdan asılılıqları bərk məhlul kristallarında tellur artıqlığı, qurğuşun altqəfəsində elektroaktiv vakansiyaların olması və enerji aralığı ilə ayrılmış iki valent zona modeli ilə izah oluna bilər.

1. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении и халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*, М., Наука, (1968) 384.
2. Б.А.Ефимова В.И.Кайданов, Б.Я.Мойжес, И.А.Черник. *О зонной модели SnTe, ФТП, 7* (1965) 2524-2527.
3. Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^IVB^VI* , М.: Наука, (1975) 195.
4. В.И.Кайданов, И.А.Черник, Б.А.Ефимова. *Исследование зонной структуры и механизма рассеяния носителей тока в теллуриде олова, ФТП, 1*(1967) 869-879.
5. R.F.Brebrick, A.J.Strauss. *Anomalous Thermoelectric Power as Evidence for Two-Valence Bands in SnTe, Phys. Rev., 131* (1963) 104-110.
6. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с избытком теллура, ФТП, 47* (2013) 289-292.
7. Г.А.Ахмедова, Г.Д.Абдинова, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов PbTe легированных таллием, ФТП, 45* (2011) 149-151.
8. Ч.Р.Аигина, П.А.Богомоллов, В.И.Сидоров. *Новое поколение фотоприемных устройств ИК диапазона, Зарубежная электронная техника, 5* (1982) 3-81.
9. А.С.Охотин, А.А.Ефимов, В.С.Охотин, А.С.Пушкарский. *Термоэлектрические генераторы. М., Атом издат.* (1976) 320.
10. Г.З.Багиева, Н.Б.Мустафаев, С.З.Джафарова, Г.Д.Абдинова. *Электрические свойства монокристаллов PbTe с избыточными атомами свинца, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, XXX* №2 (2010)106-108.
11. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Электрические свойства монокристаллов SnTe с избытком олова, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, XXXVIII* №5 (2018)105-108.
12. А.С.Охотин, А.С.Пушкарский, Р.П.Боровикова, В.А.Симонов. *Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей, М., Наука, (1974) 168.*
13. П.С.Киреев. *Физика полупроводников, М.: Высшая Школа, (1975) 594.*
14. З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов. *Выращивание и электрические свойства кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, Неорг. Материалы, 39* (2003) 543-545.
15. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства кристаллов SnTe, Неорг. матер., 53* (2017) 351-353.
16. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, ФТП, 48* (2014) 149-151.
17. Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Теплопроводность сплавов Sn с SnTe, Неорг. матер., 56* (2020) 727-731.

INFLUENCE OF LEAD SUBLATTICE VACANCIES ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF CRYSTALS $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$

G.Z.BAGIEVA

Single crystals of the solid solution $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ with 0; 0.01; 0.0%; 0.1; 0.5; 1.0at.% superstoichiometric lead atoms have been grown by the Bridgman method and their electrical conductivity σ , thermoelectric power α and Hall coefficients R_H in the range $\sim 90-300K$ have been investigated. It has been shown that the crystals under study had mixed conductivity. Their electrical parameters, the dependences of σ , α , R_H on the concentration of excess lead and temperature, and the mismatch between the signs of α and R_H have been explained by the presence of infected cationic vacancies, excess tellurium atoms and mixed conductivity in the crystals of the solid solution, as well as by the complexity of the valence band.

**ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ ПОДРЕШЕТКИ СВИНЦА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$**

Г.З.БАГИЕВА

Выращены монокристаллы твердого раствора $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ с 0; 0,01; 0,0%; 0,1; 0,5; 1,0 ат.% сверхстехиометрическими атомами свинца по методу Бриджмена и были исследованы их электропроводность σ , термоэдс α и коэффициенты Холла R_H в диапазоне 90÷300К. Показано, что исследованные кристаллы обладают смешанной проводимостью. Их электрические параметры, зависимости σ , α , R_x от концентрации избыточного свинца и температуры, несоответствие знаков α и R_x хорошо объясняются наличием в кристаллах твердого раствора зараженных катионных вакансий, избыточных атомов теллура и смешанной проводимости, а также сложностью валентной зоны.