

Ce₂SnSe₄ BİRLƏŞMƏSİNİN ELEKTRİK VƏ İSTİLİKKEÇİRİCİLİYİ

V.Ə. ABDURAHMANOVA¹, N.M. ABDULLAYEV¹,
H.M. ƏSKƏROV¹, Ş.S. İSMAYILOV²

¹AMEA, H.B. Abdullayev adına Fizika İnstitutu

²AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu

Açar sözü: Elektrik keçiriciliyi, qəfəs istilikkeçiriciliyi, elektron istilikkeçiriciliyi, monokristal, Birləşmə

PACS: 72.15

Məqalədə Ce₂SnSe₄ birləşməsinin T=77-850K temperatur intervalında elektrik və istilikkeçiriciliyin təcrübədən alınmış qiymətlərinin ilkin analizi verilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, T=417-430 K temperatur intervalında elektrik keçiriciliyi anomal dəyişir. Bu anomal dəyişmə faza keçidinin olması ilə izah olunur. Yükdaşıyıcıların müxtəlif temperatur intervallarında aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Termik qadağan olunmuş zonanın eni: $E_g \approx 0,88 \text{ eV}$ tərtibindədir, kristal rombik quruluşda kristallaşır. Qəfəs və elektron istilikkeçiriciliyi ölçülmüşdür. Müəyyən olunmuşdur ki, elektron istilikkeçiriciliyi kiçikdir və T=300K –də ümumi istilikkeçiriciliyin 0,14%-ni təşkil edir. Kiçiricilik mexanizmində, qadağan olunmuş zona daxilində akseptor tipli enerji səviyyələri mövcuddur və temperaturun artması ilə bu səviyyələr arası yaranan sıçrayışlı keçidlər hesabına elektrik keçiriciliyi artır.

GİRİŞ

Nadir torpaq metallarının (NTM) iştirakı ilə p-SnSe birləşməsi əsasında olan çoxsaylı tədqiqat işləri göstərir ki, bu silsilədən olan mürəkkəb birləşmə və onların bərk məhlullarının özünə məxsus spesifik qanunauyğunluqları var [1-3]. Ümumi halda, bir tərəfdən A^{IV}B^{VI} qrup birləşmələri və o cümlədən p-SnSe defektli quruluşa malikdir [3], digər tərəfdən NTM atomlarının elektron quruluşunda daxili 4f-elektron örtüyündə olan, mütəhərrik elektronların olması onların fiziki xassələrinin dəyişməsinə özünə məxsus təsir edir [1]. Bu səbəbdən NTM-nin iştirakı ilə olan mürəkkəb birləşmələrdə, komponentlərin təbiəti və nisbətindən asılı olaraq yeni fiziki xassələrə (termoelektrik, dielektrik, lüminəfor, yarımkeçirici və s.) malik tərkiblərin alınması mümkün edir [1]. NTM-nin iştirakı ilə p-SnSe birləşməsi əsasında olan bir sıra mürəkkəb birləşmə və onların bəzi bərk məhlulları [4,5] müəllifləri tərəfindən öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, NTM-nin iştirakı ilə (Nd, Sm, Dy, Er, Yb) tərkiblərin istilikkeçiriciliyi çox kiçikdir [6,7]. Uyğun olaraq, yükdaşıyıcıların konsentrasiyası, hal yüklüyü az olduğundan A^{IV}B^{VI} –qrup birləşmələrinin elektrik keçiriciliyində nisbətən çox kiçikdir. Məsələn, p-SnSe elektrik keçiriciliyi $\sigma = (14-60) \text{ om}^{-1} \text{Sm}^{-1}$ olduğu halda Ce₂SnSe₄ birləşməsində b rəqəm ən azı 4 dəfə kiçikdir. Digər tərəfdən müəyyən olunmuşdur ki, NTM-nin iştirakı ilə olan tərkiblərdə vakant mərkəzlərinin bir hissəsi (konsentyrasiyası) nəzərə çarpaçaq dərəcədə azalır. Bu isə istilikkeçirmə əmsalının qismən artmasına səbəb olur. Başqa sözlə A^{IV}B^{VI} qrup xalkagenidlərində NTM atomları tərkiblərdə bir növ vakant mərkəzlərinin təmizlənməsi prosesini həyata keçirir. Təqdim olunan məqalə NTM-dan olan serium (Ce) metalının iştirakı ilə

olan Ce₂SnSe₄ üçlü birləşməsinin elektrik və istilikkeçiriciliyinin tədqiqinə həsr olunub. Burada məqsəd Ce₂SnSe₄ birləşməsinin defektli təbiətini araşdırmaq, elektrik və istilikkeçirmə əmsalının dəyişməsinə defektli quruluşun təsirini müəyyən etməkdir. Bu məqsədlə Ce₂SnSe₄ birləşməsi sintez edilmiş, T=77-850K temperatur intervalında elektrik və istilikkeçiriciliyi təcrübədə ölçülərək analiz edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Ce₂SnSe₄ birləşməsi SnSe-Ce₂Se₃ kəsiyində 1:1-ə nisbətində alınır [2,5]. Bu birləşmənin fiziki-kimyəvi xassələri həmin müəlliflər tərəfindən öyrənilmişdir. Fiziki elektrofiziki xassələri isə tam öyrənilməmişdir. Ce₂SnSe₄ birləşməsi kristallaşdığı zaman T=825⁰C temperaturda parçalanma baş verdiyindən, sintezdən sonra yenidən tox halına gətirilmiş və presləmə üsulu ilə onun kristal alınmışdır. Presləmə iki mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələdə (soyuq presləmə) $p=7,5 \frac{\text{ton}}{\text{sm}^2}$ təzyiq altında 5 dəqiqə saxlanılmışdır. İkinci mərhələdə isti presləmə üsulundan istifadə olunmuşdur. T=390⁰C temperaturunda və $p=5,4 \frac{\text{ton}}{\text{sm}^2}$ təzyiq altında saxlanıldıqdan sonra çıxarılmışdır. Maddə, həndəsi ölçüləri (4x6)-20 mm olan formada alınmışdır. Nümunədə homogenlik yaratmaq üçün yenidən ampulaya yerləşdirilmiş və vakuum yaradılaraq, qızdırıcı içərisində T=620⁰C temperaturda t=72 saat saxlanıldıqdan sonra çıxarılmışdır. Nümunənin fiziki-kimyəvi analizi edilmişdir: rentgenfaza analizi, DTA, sıxlığı təyin edilmişdir. Alınan nəticələr Ce₂SnSe₄ monokristalının tam stexiometrik tərkibə uyğun olduğunu göstərmişdir. Alınan nəticələr cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1

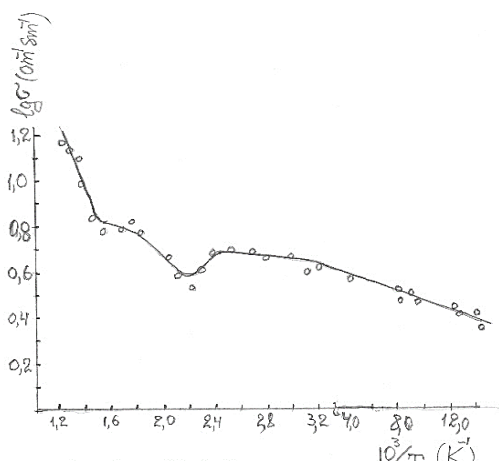
Tərkib	Quuluş	Qəfəs sabitləri A ⁰			P r/sm ³	Tər ⁰ C
		a	b	c		
Ce ₂ SnSe ₄	rombik	11,80	14,05	4,12	6,30	870

TƏCRÜBƏ NƏTİCƏLƏRİNİN ANALİZİ

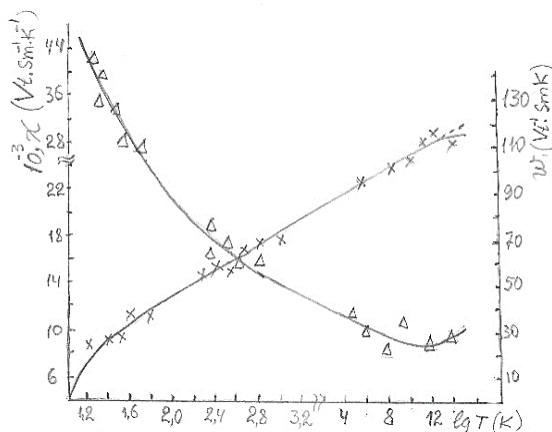
Təcrübələr T=77-850K temperatur intervalında aparılmışdır. Ce₂SnSe₄ birləşməsinin elektrik keçiriciliyi – σ ; istilikkeçiriciliyi – χ və otaq temperaturunda termo e.h.q-S'; Holl əmsalı-R_x ölçülmüş və yükdaşıyıcıların konsen-

trasiyası – (p), holl yürüklüyü – (μ) təyin olunmuşdur. T=300K temperaturundakı qiymətlər 2-ci cədvəldə verilmişdir

Tərkib	R sm ³ /kl	σ (om ⁻¹ Sm ⁻¹)	P (Sm ³)	μ (sm ² /k.s)	S (mkv/K)	χ (Vt/SmK)
Ce ₂ SnSe ₄	13,83	3,31	4,5·10 ¹⁷	46	670	21,6



Şəkil 1a. Ce₂SnSe₄ kristalının elektrik keçiriciliyin temperatur asılılığı



Şəkil 1b. Ce₂SnSe₄ kristalının istilikkeçiriciliyi və istilik müqavimətinin temperatur asılılığı

Cədvəldən görüldüyü kimi yükdaşıyıcıların konsentrasiyası p-SnSe birləşməsində olduğu kimi ~4,5·10¹⁷ Sm⁻³ tərtibindədir. Elektrik qeyd etdiyimiz kimi keçiriciliyi isə 4 dəfə azalmışdır (σ_{SnSe}≈14,0 om⁻¹sm⁻¹). Təcrübədən alınmış qiymətlər əsasında elektrik keçiriciliyinin loqarifmik miqyasda $lg\sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ və

istilikkeçirmə əmsalının (χ) temperatur asılılıqları qurulmuş və şəkil 1-də göstərilmişdir. 1a qrafikində elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı verilmişdir. Qrafikdən görüldüyü kimi σ(T) asılılığı çox mürəkkəb formada dəyişir və müxtəlif temperatur intervallarında yükdaşıyıcıların aktivləşmə enerjisi müxtəlifdir. T=300-420K temperatur intervalında 1-ci akseptor səviyyəsinin aktivləşmə enerjisi ΔE₁≈0,29 eV tərkiblərində olmuşdur və T-nin sonrakı artımında daha dərinə yerləşmiş 2-ci akseptor zolağının həyəcanlanması hesabına σ-nın qiyməti sürətlə artır. (ΔE₂≈0,8 eV) və məxsusi küçiricilik oblastına yaxınlaşır (T>625K). Σ(T) asılılığının analizi göstərir ki, Ce₂SnSe₄ birləşməsinin termik qadağan olunmuş zonasının qiyməti Eg≈0,88 eV tərtibindədir və elektrik keçiriciliyi mexanizmi bir növ zonalar arası sıçrayışlı keçidlər hesabına baş verir.

1b şəkilində Ce₂SnSe₄ birləşməsinin istilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılığı (χ_q(T)) verilmişdir. Qeyd edək ki, qəfəs istilikkeçiriciliyi (χ_q) Xideman-Frans qanunundan istifadə etməklə təyin olunmuşdur. Tədqiqat apardığımız temperatur intervalında nümunənin istilikkeçiriciliyi əsasən qəfəs və elektron istilikkeçiriciliyindən ibarət olduğunu qəbul edərək ümumi χ_{üm}=χ_q+χ_{el} qiymətləndirilmişdir. Burada χ_{el}=L₀σT olduğundan və Lorens ədədinin L₀=2,45·10⁻⁸ $\frac{Vt \cdot Om}{K^2}$ qiymətindən istifadə etməklə müxtəlif temperaturlar üçün elektron istilikkeçiriciliyinin (χ_{el}) qiyməti təyin olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, T=300K-də χ_{el} ümumi istilikkeçiriciliyin 0,14%-ni təşkil edir və temperaturun artması ilə T≥620K-də χ_{el}≈0,41% artır. Müxəlif temperaturlar üçün χ_q=χ_{üm}-χ_{el} hesablanmış və qrafikdə χ_q(T) asılılığı verilmişdir.

Qrafikdən görüldüyü kimi χ_q(T) T-nin artması ilə tədqiqat apardığımız temperatur intervalında mütənəssib azalır (1a. 1-ci əyri) $\frac{1}{\chi_q} \approx \vartheta$ istilik müqavimətinin temperatur asılılığı 2-ci əyridə verilmişdir. Qrafikdən görüldüyü kimi, tədqiq etdiyimiz Ce₂SnSe₄ kristalında fononların əsasən nöqtəvi defektlərdən səpilməsi üstünlük təşkil edir. T≥700 K-də bipolyar diffuziyanın intensivləşməsi hesabına istilik müqavimətinin X xətti asılılığı qismən pozulur və ümumi istilikkeçiriciliyin qiyməti artır.

[1] Под. Ред. Жузе «Физические свойства Халькогенидов редкоземельных элементов» Изд. «Наука» Л. 1973, 303 с.
 [2] А.П. Гуришмов «Физико-химическая природы сложных полупроводниковых материалов на основе моноселенида слова» Баку. 1991, 181 с.
 [3] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин «Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов» УФН. Том 180. №8. 2010. С 821-837. V.Ə. Abdurahmanova, B.A. Tahirov, Ş.S. İsmayilov “Serium və samarium

elementləri ilə aşqarlanmış p-SnSe birləşməsinin termoelektrik xassələri” Fizikanın müasir Problemləri VIII. Respublika konfrans materialları, 24-25 dekabr, Bakı-2014, s. 119-122
 [4] А.П. Гуришмов, М.И. Мурзузов, В.И. Гадиров Система SnSe-Ce₂Se₃, журнал Неорган Химии. 1986. Т.22. №7. с. 1906-1908
 [5] Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гурнева и др. «Донорные действие редкоземельных металов» в Рв Те. ФТП 1998 том 32, № 7, с. 806-810