

STEXİOMETRİYADAN ARTIĞ KATION ATOMLARINA MALİK PbTe, SnTe BİRLƏŞMƏLƏRİ VƏ $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ BƏRK MƏHLULU MONOKRİSTALLARININ ELEKTRİK XASSƏLƏRİ

T.C. ƏLİYEV¹, G.Z. BAĞIYEV¹, G.C. ABDİNOVA², N.M. AXUNDOVA³

¹*Institute of Physics of the Azerbaijan Republic Ministry of Sciences and Education
AZ -1073, Baku, H. Javid ave.131.*

²*Azerbaijan State Pedagogy College AZ -1065, Baku, Inshaatchilar ave. 45.*

³*Azerbaijan State University of Economics (UNEC), AZ - 1001, Baku, Istiqlalıyyat str.6.
e-mail: tunzalaaliyeva@mail.ru*

Stexiometriyadan 1,0 at.%-dək artıq qalay və ya qurğuşuna malik PbTe, SnTe, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ monokristallarının elektrik-keçirməsi σ və termoelektrik əmsalı α 90-300K intervalında tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, hər üç kristalda artıq Pb və ya Sn atomları kiçik miqdarlarda əsasən kation vakansiyalarında yerləşməklə dəşiklərin konsentrasiyasının azalmasına, yuxarı miqdarlarda isə həm də donor mərkəzləri yaratmaqla keçiricilik elektronlarının konsentrasiyasının artmasına səbəb olur.

Açar sözlər: vakansiya, kation atomları, stexiometriya, monokristal, valent zona.

DOI:10.70784/azip.2.2025210

GİRİŞ

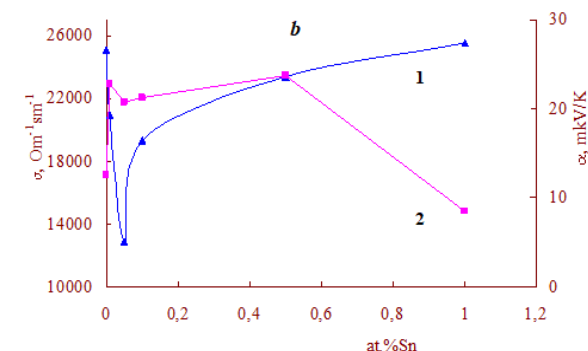
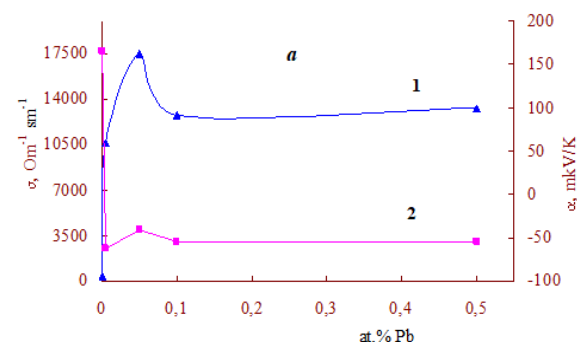
Qurğuşun və qalay telluridi və onların bərk məhlulları müxtəlif elektron çeviricilərinin yaradılmasında geniş istifadə olunurlar [1-6]. Bu yarımkəçirici materialların daha geniş tətbiqini məhdudlandıran əsas amillərdən biri onlarda yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının yüksək olmasıdır. PbTe, SnTe və PbTe-SnTe sistemi stexiometriyadan kənara çıxmaqla NaCl tipli kubik qəfəsdə kristallaşırırlar və kristallar $10^{18} \div 10^{21} \text{sm}^{-3}$ konsentrasiyada elektroaktiv kation vakansiyalara malik olurlar [1, 3, 7-9]. Bu kristalların aşqarlanmamış nümunələrində yükdaşıyıcıların konsentrasiyası həmin elektroaktiv vakansiyalarla müəyyən olunur. Bu səbəbdən, kristallarda kation vakansiyalarının konsentrasiyasının idarə olunması xüsusi elmi-praktiki maraq kəsb edir. Qəbul etmək olar ki, bu nəticəyə ərintiyə stexiometriyadan əlavə Pb və Sn kation atomları daxil etməklə nail oluna bilər. Buna əsaslanaraq təqdim olunan işdə stexiometriyadan 1 at.% -dək artıq Pb və Sn-a malik PbTe, SnTe, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ monokristalları göyərdilərək, onların elektrikkeçiriciliyi σ və termoelektrik əmsalı α 90-300K intervalında tədqiq olunmuşdur.

NÜMUNƏLƏRİN HAZIRLANMASI VƏ ÖLÇMƏ METODU

Stexiometriyadan artıq qurğuşun və ya qalaya malik PbTe, SnTe birləşmələri və $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ bərk məhlulu təyin olunmuş miqdarda götürülmüş yüksək təmizlikli (C-0000 markalı Pb, OCЧ-000 markalı Sn, T-cЧ markalı Te) başlanğıc komponentlərin $\sim 10^{-3}$ tərtibdə vakuumlaşdırılmış kvarts ampulada uyğun olaraq $\sim 1300\text{K}$, 1135K , 1245K -də birgə əridilməsi və 6 saat həmin temperaturda müntəzəm qarışdırılaraq saxlanması üsulu ilə sintez olmuşlar. Tərkiblərin monokristalları sintez edilmiş tərkiblərdən Bricsmen metodu ilə göyərdilmişdir. Sintez və monokristalların göyərdilməsində istifadə olunan kvarts ampulaların daxili səthi əvvəlcədən qrafitlənmişdir. Göyərdilmiş 9-10 mm diametrlili, ~ 25 mm uzunluqlu kristalların monokristallığı

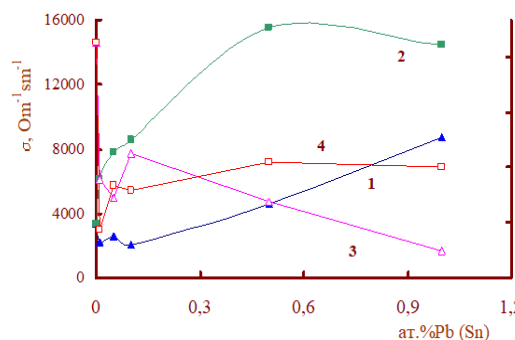
Rentgen difraksiya metodu ilə, onların bircinsliliyi və bərfazlılığı mikrostruktur analizlə təsdiq olunmuşdur. Alınmış PbTe, SnTe, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ monokristallarının qəfəs parametrləri uyğun olaraq $a=6,4605\text{\AA}$; $6,318\text{\AA}$; $6,399\text{\AA}$ -dir. Göyərdilmiş kristallardan $\sim 9\text{-}10\text{mm}$ diametrlili və ~ 12 mm uzunluqlu təcrübə nümunələri kəsilmişdir. Hazırlanmış nümunələr təmiz arqon mühitində 773K -də 120 saat müddətində termik işlənmə keçmişlər.

EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

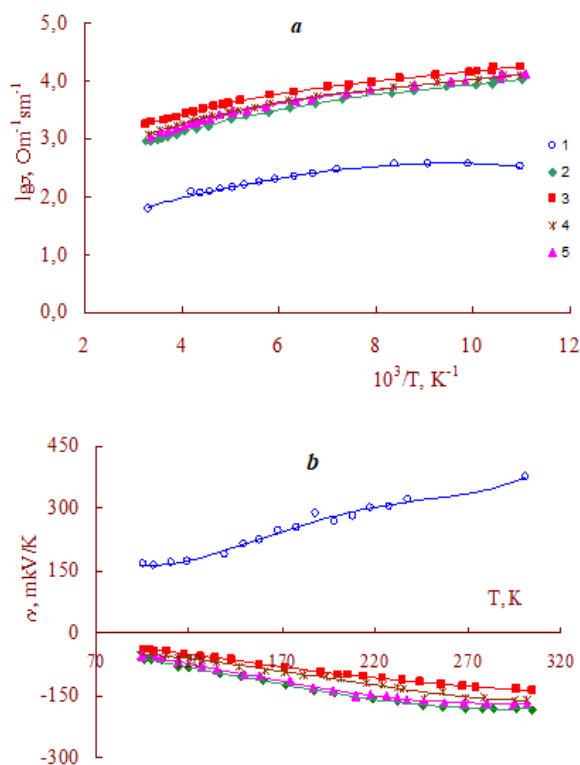


Şəkil 1. PbTe (a), SnTe (b) kristallarının elektrikkeçiriciliyi σ (1) və termoelektrik əmsalının α (2) stexiometriyadan artıq Pb (a) və Sn (b) -in miqdarından asılılığı.

PbTe, SnTe və Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te kristallarının elektrikkeçiriciliyi σ və termoelektrik əmsalı α -nın 90K-də uyğun olaraq stexiometriyadan artıq Pb, Sn və Pb(Sn)-un miqdarından asılılıqları 1 və 2-ci şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 2. Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te kristallarının elektrikkeçiriciliyi σ (1,2) və termoelektrik əmsalı α (3,4) stexiometriyadan artıq qurğuşun (1,3) və qalayın (2,4) miqdarından asılılığı.

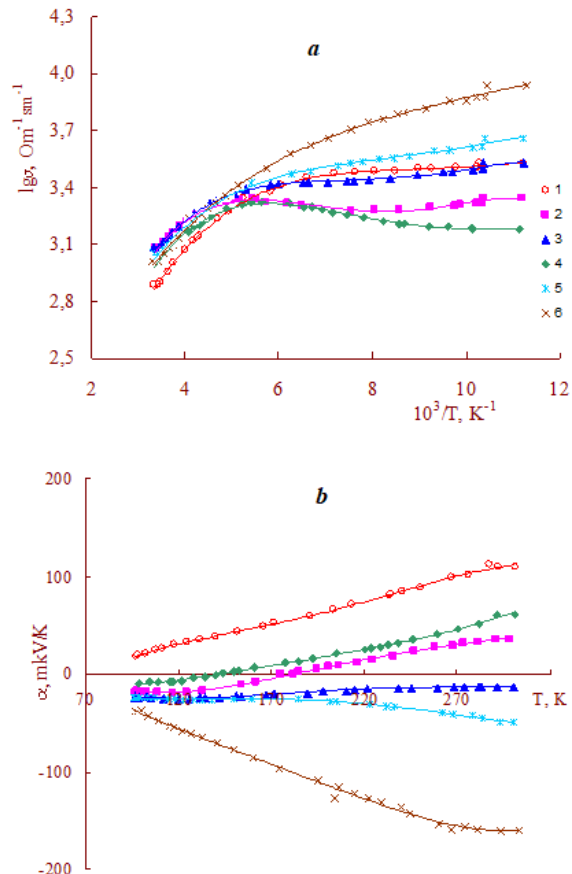


Şəkil 3. Stexiometriyadan artıq qurğuşuna malik PbTe kristallarının elektrikkeçiriciliyi σ (a) və termoelektrik əmsalının α (b) temperatur asılılığı. 1-5 əyri uyğun olaraq 0; 0,005; 0,05; 0,1; 0,5at.%Pb-na malik kristallara aiddir.

Şəkildən göründüyü kimi, PbTe kristallarında elektrikkeçiriciliyi stexiometriyadan artıq qurğuşunun kiçik miqdarlarında (0,05 at%-dək) bir neçə tərtib artır (337Om⁻¹sm⁻¹-dan – 175,24 Om⁻¹sm⁻¹-dək) sonra bir qədər azalaraq, Pb-un 0,1-0,5 at.% miqdarlarında təqribən sabit qalır. Uyğun asılılıq Pb-un və Sn-un artıqlığı olan Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te kristallarında da müşahidə olunur. Hər iki kristalda stexiometriyadan artıq kation atomları

termoelektrik əmsalının işarəsini müsbətdən mənfiyə dəyişir. SnTe kristallarına stexiometriyadan əlavə 0,05 at.% qalay atomları daxil etdikdə elektrikkeçirmə ~2 dəfə azalır, qalayın yuxarı miqdarlarında isə σ artaraq stexiometrik kristalın elektrikkeçiriciliyinə yaxınlaşır.

Bu kristallarda əlavə qalayın miqdarı 0,05 at.-%-dək artdıqca α -da artır, qalayın sonrakı artımında isə azalaraq stexiometrik kristalların termoelektrik əmsalına yaxınlaşır. PbTe və Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te kristallarından fərqli olaraq SnTe kristallarında stexiometriyadan artıq daxil edilmiş kation atomları keçiriciliyin tipinə təsir etmir.



Şəkil 4. Stexiometriyadan artıq qurğuşuna malik Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te kristallarının elektrikkeçiriciliyi σ (a) və termoelektrik əmsalının α (b) temperatur asılılığı. 1-6 əyri uyğun olaraq 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0at.%Pb-na malik kristallara aiddir.

Qurğuşun və qalay aşqarları SnTe və Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te kristallarında donor mərkəzləri yaradırlar. PbTe-SnTe sistemində SnTe-un miqdarı artdıqca qadağan olunmuş zonanın eni E_g azalaraq ~77K-də ~40mol.% SnTe-da sıfırdan keçir [9, 10]. Buna əsaslanaraq SnTe-un inversiya olunmuş zona strukturuna malik olması fərz edilir. Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te bərk məhlulu üçün 77K-də $E_g \approx 0,09$ eV təşkil edir. PbTe kristalında bu qiymət $E_g \approx 0,22$ eV-dur. Digər tərəfdən bərk məhlulun tərkibi PbTe-a yaxın olduğundan onda kation vakansiyalarının əksəriyyəti Pb altqəfəsi vakansiyalarıdır və onun elektrik xassələri PbTe-un elektrik xassələrinə yaxındır. Qəbul etmək olar ki, Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te bərk məhlulunda əlavə olunmuş Pb atomları əsasən qurğuşun altqəfəsi vakansiyalarında, Sn atomları isə qalay altqəfəsi vakansiyalarında yerləşə bilər. Həm də bərk məhlulun tərkibi PbTe-a yaxın olduğundan bu kristalda Pb vakansiyalarının sayı

üstünlük təşkil edir. Bu səbəbdən, bərk məhlulda 0,1 at.%-dək əlavə qurğuşun daxil etdikdə onlar qismən Pb vakansiyalarında yerləşərək kristalın elektrikkeçiriciliyini $\sim 3376 \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ -dən $\sim 15170 \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ -dək azaldır. Əlavə qurğuşunun 0,5 və 1,0 at.% miqdarlarında vakansiyalarından atıq olan əlavə Pb atomları bərk məhlulda donor mərkəzləri yaradaraq σ -nın artmasına səbəb olur. Bərk məhlulda qalay vakansiyalarının konsentrasiyası azlıq təşkil etdiyindən, stexiometriyadan artıq əlavə olunmuş Sn atomları kiçik miqdarlardan başlayaraq yeni donor mərkəzləri yaratmaqla elektrikkeçiriciliyin artımına gətirir.

SnTe birləşməsi kristallarında kation vakansiyalarının konsentrasiyası 10^{20} - 10^{21}sm^{-3} çatır. Buna görə bu kristalların elektrik parametrləri, o cümlədən σ , α və keçiriciliyin tipi əsasən həmin vakansiyalarla müəyyən edilir. Nəticədə stexiometriyadan artıq qalay atomları SnTe kristallarının elektrikkeçiriciliyi və termoelektrik əmsalının qiymətinə zəif təsir göstərir, keçiriciliyin tipini isə dəyişmir.

Tədqiq olunmuş tərkiblərin elektrik parametrlərinin 90-300K intervalında temperatur asılılıqları 3 və 4-cü şəkillərdə və cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl

773K-də termik işlənmədən sonra stexiometriyadan artıq qalaya malik SnTe monokristallarında elektrikkeçiriciliyi σ ($\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$) və termoelektrik əmsalı α (mK/V/K).

SnTe-da artıq Sn-un miqdarı, at. %	90K		300K	
	σ	α	σ	α
0	25078,4	12,5	8537,3	12,3
0,01	20950,9	22,8	7648,8	22,3
0,05	12860,5	20,8	5122,4	19,7
0,1	19282,1	21,3	7248,9	20
0,5	23391,8	23,7	8187,1	35,5
1,0	25557	8,5	8519	6,5

Şəkillərdən görünür ki, PbTe və SnTe kristalları üçün σ və α -nın ~ 90 K-də 1-ci və 2-ci şəkildə göstərilmiş stexiometriyadan artıq kation atomlarından asılılıq qanunauyğunluqları ~ 300 K-dək yuxarı temperaturalarda da saxlanılır. $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ bərk məhlulu kristallarında isə bəzi nümunələrin (0,01 və 0,1 at.% Pb artıqlıqlı nümunələr) ~ 160 - 180 K-də keçiriciliyinin tipi n -dən p -ə dəyişir. Bu nümunələrin $\sigma(T)$ asılılığında aşağı temperaturalarda zəif yarımkeçirici xarakter də müşahidə olunur. $\text{PbTe}<\text{Pb}>$ və $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}<\text{Pb}>$ kristallarında temperaturun artması ilə α -nın mütləq qiymətində artır. SnTe kristallarında artıq qalay atomları 0,05 at.%-dək əsasən kation vakansiyalarında yerləşərək dəşiklərin konsentrasiyasının və elektrikkeçiriciliyinin azalmasına səbəb olur. Elektrikkeçirmə və termoelektrik əmsalında uyğun dəyişikliklər artıq qalay atomlarının 0,5 at.%-dən yuxarı miqdarlarında da baş verir. SnTe kristallarında kation vakansiyalarının konsentrasiyası 10^{21}sm^{-3} qədər olduğundan, bu kristallardastexiometriyadan 1,0 at.%-ə dək artıq qalaykeçiriciliyin tipinin dəyişməsinə gətirir.

Tədqiq olunan PbTe, SnTe, $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ kristallarında valent zona mürəkkəb quruluşa malik olub iki

altzonadan (ağır və yüngül dəşiklər zonası) təşkil olunmuşdur. Temperaturun artması ilə yüngül dəşiklər altzonası aşağı sürüşərək ağır dəşiklər altzonasına yaxınlaşır [11-14]. Bu səbəbdən, temperaturun artması ilə ağırdeşiklərin keçiricilikdə rolu artır. Bu, α -nın temperaturla artmasına və $\sigma(T)$ asılılığının yuxarı temperaturalarda daha kəskin azalmasına səbəb olur.

NƏTİCƏ

Stexiometriyadan artıq qurğuşun və qalay atomlarına malik PbTe, SnTe birləşmələri və $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ bərk məhlulu monokristalları göyərdilərək onların ~ 773 K-də termik işlənmə keçmiş nümunələrində elektrikkeçiriciliyi və termoelektrik əmsalı ~ 90 - 300 K intervalında tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, bu kristallarda əlavə Pb və Sn atomları $\sim 0,05$ - $0,1$ at.%-ə dək əsasən kation altqəfəsi vakansiyalarında yerləşməklə dəşiklərin konsentrasiyanın azalmasına, yuxarı miqdarlarda isə həm də donor səviyyələri yaratmaqla cərəyan daşıyıcıların konsentrasiyasını artırmaqla σ -nın artmasına və PbTe, $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ kristallarında keçiriciliyi tipinin dəyişməsinə səbəb olurlar.

- [1] Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.:Наука. 1968, 384с.
- [2] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов, УФН, 180 (2010) 821-838. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0180.201008b.0821>.
- [3] Г.З. Багиева, Г.Дж. Абдинова, Т.Д. Алиева, Д.Ш. Абдинов. Термоэлектрические свойства монокристаллов твердого раствора

$\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ со сверхстехиометричным свинцом, Неорган. материалы, 59(2023)1335-1340. <https://doi.org/10.31857/S0002337X231120011,EDN:RXWHKS>
[Bagiyeva G.Z., Abdinova G.D., Aliyeva T.D., Abdinov D.Sh. Thermoelectric Properties of Single Crystals of the Solid Solution $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ with Superstoichiometric Lead, 2023. Russ. J. Inorg. Mater. V.59. P.1335-1340. <https://doi.org/10.31857/S0002337x23120011>]

- [4] Успехи инфракрасной фотосенсорики. Сборник обзорных статей. М.:АО«НПО «Орион». 2021. 480с.
- [5] Г.Д. Абдинова, Т.Д. Алиева. Термоэлектрические свойства кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}<\text{Pb}>$ и термоэлементов на их основе, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy XLIII, 2, 2011, 126-130.
- [6] Т.Д. Алиева, Г.Д. Абдинова, Д.Ш. Абдинов. Термоэлектрические материалы и термоэлементы на область температуры 90-300K, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, XLIV, 2, 2024, 50-56.
- [7] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Скуднова, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые соединения, их получения и свойства. М.: Наука. 1967. 176с.
- [8] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. М.: Наука. 1975. 195с.
- [9] Ю.И. Равич, С.А. Немов. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворах на его основе, ФТП, 36, 2002, 3-23. [Ravich Yu.I and Nemov S.A. Happing Conduction via Strongly Localized Impurity States of Indium in PbTe and its Solid Solutions, Semiconductors, 2002. V.36. P.1-20]
- [10] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия. 1988. 574с.
- [11] В.И. Кайданов., И.А. Черник, Б.А. Ефимова. Исследование зонной структуры и механизм рассеяния носителей тока в теллуриде олова, ФТП, 1, 1967, 869-879.
- [12] R.N.Tauber, A.A.Machons, I.V.Cadoff. Thermal and Optical Gaps in PbTe, J.Appl.Phys, 37 (1966) 4855-4860.
- [13] Б.А. Ефимова, В.И. Кайданов, Б.Я. Мойжес, А.Черник. О зонной модели SnTe, ФТТ, 7, 1965, 2524-2527.
- [14] Г.З. Багиева, А.Ш. Абдинов, Т.Д. Алиева, Д.Ш. Абдинов. Влияние отжига на электропроводность и коэффициент термо-эдс кристаллов и $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, Неорган. Материалы, 60, 2024, 1111-1116.

T.D. Aliyeva, G.Z. Bagiyeva, G.D. Abdinova, N.M. Akhundova

ELECTRICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS OF PbTe, SnTe COMPOUNDS AND $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ SOLID SOLUTION WITH SUPERSTOICHIOMETRIC CATIONIC ATOMS

Single crystals of PbTe, SnTe compounds and $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ solid solution with superstoichiometric lead and tin up to 1.0 at.% were grown, and their electrical conductivity σ and thermopower α were studied in the range of $\sim 90\div 300\text{K}$. It was shown that superstoichiometric Pb and Sn atoms at low contents, being located mainly in cation vacancies in these crystals, lead to a decrease in the hole concentration, and at high contents, creating donor centers, they increase the concentration of free electrons.

Qəbul olunma tarixi: 21.04.2025