

TALLIUM AŞQARLI PbTe KRİSTALLARININ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİNƏ TERMİK İŞLƏNMƏNİN TƏSİRİ

G.Ə.ƏHMƏDOVA, G.Z.BAĞIYEVA, N.B.MUSTAFAYEV,
Q.M.MURTUZOY, Z.F.AĞAYEV, C.Ş.ABDİNOV

*Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu
AZ-1143, H. Cavid pr., 33*

Göstərilmişdir ki, PbTe kristallarının qadağan olunmuş zonasında $\sim (0,08-0,1)$ eV aktivləşmə enerjili dərin akseptor səviyyələri mövcuddur və həmin səviyyələr Pb alt qəfəsində olan vakansiyalarla bağlıdır. Termik işlənmə keçməmiş nümunələrdə elektrik xassələri əsasən artıq tellur atomlarının yaratdığı dayaz səviyyələrlə, termik işlənmədən sonra isə dərin akseptor səviyyələri ilə təyin olunur.

Показано, что в валентной зоне PbTe существуют глубокие акцепторные уровни с энергией активации $\sim (0,08-0,1)$ эВ. До термической обработки электрические свойства образцов определяются мелкими уровнями, созданными избыточными атомами теллура, а после термообработки - глубокими акцепторными уровнями.

It is shown, that in valence zone, of PbTe exist deep acceptor levels with the activation $\sim (0, 08-0,1)$ eV energy. Before thermal processing electric properties of samples are determined by, shallow levels created by excess tellurium atoms, and after heat treatment by deep acceptor levels.

Aşqarlama $A^{IV}B^{VI}$ tip yarımkəçrici birləşmələrin elektrofiziki və optik xassələrinə ciddi təsir göstərir. Elektroaktiv aşqarlama donor (In, Ga, halogenlər) və akseptor aşqarlarla (Tl, Na və s.) aparılır. Elektron çevriciləri, xüsusilə termoelektrik çevricilərdə tətbiq etmək üçün PbTe birləşməsi IV qrup elementlərinin xalkogenləri içərisində daha perspektivlidir [1].

III qrup elementi olan Tl qurğuşun xalkogenidlərində dərin akseptor mərkəzləri yaradır. Tl aşqarlı PbTe -un elektrofiziki və optik xassələrinin xüsusiyyətləri PbTe –un valent zonasının daxilində yerləşən və Tl aşqarı ilə əlaqədar yaranan rezonans hallarının təsiri ilə izah olunur [2].

Qurğuşun xalkogenidləri stexiometriyadan kənar kristallaşır və yaranan məxsusi defektlər elektroaktivdirlər. Qurğuşunun alt qəfəsində vakansiyaların qərarlaşmış konsentrasiyası (akseptor) $\sim 10^{18}-10^{19} \text{sm}^{-3}$ olur. Otaq temperaturunda qadağan olunmuş zolağın eni $E_g \sim 0,3$ eV, 77- 300K intervalında isə $\partial E / \partial T = 4.10^{-4} \text{eV/K}$ - dir. Elektron və deşik zonasının baş ekstremumları Brüllien zonasının kənarında yerləşir (111) [1]. Tədqiqatlar göstərir ki, PbTe nümunələrinin elektrik parametrləri və onların temperatur asılılığı real struktur və termik işlənmə rejimindən güclü asılıdır [3]. Buna görə də ayrı-ayrı aşqarların təsirini birqiyəmətlə aydınlaşdırmaq üçün həmin amillər nəzərə alınmalıdır.

Təqdim olunan işdə Tl aşqarlı PbTe –un polikristal nümunələrində termik işlənməyə qədər və müxtəlif rejimlərdə termik işlənmədən sonra elektrikkeçirmə (σ), termo e.h.q (α), Holl (R_H) əmsalları və yükdaşıyıcıların yürüklüyü 80-300K temperatur intervalında tədqiq olunmuşdur.

EKSPERİMENTİN METODU

Nümunələrin sintezi vakuumlaşdırılmış kvarts ampulalarda stexiometrik nisbətdə götürülmüş başlanğıc komponentlərdən birbaşa əritmə yolu ilə aparılmışdır. Başlanğıc komponentlər kimi C-0000 markalı qurğuşun,

zona təmizlənməsi keçmiş tellur və talliumdan istifadə edilib. Ərinti $\sim 10^{-2} \text{Pa}$ –a qədər vakuumlaşdırılmış kvarts ampulalarda $\sim 1300 \text{K}$ temperaturda vibrasiyalı qarışdırma tətbiq etməklə 6 saat ərzində sintez edilib. Sintezdən sonra nümunələr otaq temperaturuna qədər elektrik qızdırıcısının soyuma sürəti ilə soyudulmuşdur. Alınmış nümunələr $x=0; 0,005; 0,01; 0,05$ və $0,4$ at% Tl ilə aşqarlanmışdır. Ölçmək üçün nümunələr polikristallik külçələrdən elektroqığılcımlı qurğuda kəsilmişdir ($3 \times 5 \times 12 \text{mm}$). Nümunələri kəsilmə zamanı səthində yaranmış pozulmuş təbəqədən təmizləmək üçün onların $\sim 25^\circ \text{S}$ temperaturda $\text{KOH} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ məhlulunda elektrokimyəvi aşındırılması aparılmışdır. Elektrokimyəvi aşındırma 20-25 san müddətində aparılmış və bu zaman nümunədən keçən cərəyanın sıxlığı $0,5 \text{ A/sm}^2$ olmuşdur.

Kontakt materialı kimi $47\text{Bi} + 53\text{Sn}$ (küt.%) tərkibli xəlitədən istifadə edilmişdir. σ , α , R-in qiymətləri nümunə boyunca sabit cərəyanda zond üsulu ilə ölçülmüşdür. Ölçmədən sonra nümunələr $\sim 10^{-2} \text{ Pa}$ təzyiqdə 573 K temperaturda və daha sonra 673 K temperaturda 120 saat termik işlənməyə qoyulmuşdur.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Alınmış nəticələr 1-3 –cü şəkillərdə və 1-2-ci cədvəllərdə göstərilmişdir.

Termik işlənmədən əvvəl nümunələrin hamısı 77 - 300 K intervalında p –tip keçiriciliyə malikdir və onların elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığı metallik xarakterdədir. Tl-un miqdarı artdıqca Holl əmsalı ədədi qiymətə azalır və o, temperaturdan zəif asılıdır. Tədqiq olunan bütün nümunələrdə termo-e.h.q temperaturdan asılı olaraq artır, yürüklük isə temperaturdan asılı olaraq azalır. Yürüklüyün temperatur asılılığı $\mu \sim T^{-n}$ qanunu ilə baş verir. Burada n –in qiyməti 2,1 -2,9 intervalında dəyişir.

573 K - də termik işlənmə nümunələrin elektrofiziki xassələrinə və onların temperatur asılılığının xarakterinə çox az təsir edir.

573 K-də termik işlənmə keçmiş polikristal PbTe nümunələrinin elektrik parametrlərinin Tl aşqarlarının miqdarından asılılığı.

Tərkib, at.%Tl	77 K					300 K				
	σ , $\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$	α , mkV/K	R_H , sm^3/Kl	$p \cdot 10^{-18}$, sm^{-3}	μ , $\text{sm}^2/\text{V} \cdot \text{san}$	σ , $\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$	α , mkV/K	R_H , sm^3/Kl	$p \cdot 10^{-18}$, sm^{-3}	μ , $\text{sm}^2/\text{V} \cdot \text{san}$
0	4043	110	3.1	1.79	12533	182	329	3.5	1.786	637
0,005	1009	-186	-16.3	0.38	16447	68	-383	-14.2	-0.44	965.6
0,01	2519	140	6.1	0.99	15366	94	343	6.3	0.992	592
0,05	203	61	1	6.25	203	17	230	1.3	4.808	22
0,4	2144	31	0.6	10.4	1286	239	193	1.1	5.682	263

673 K-də termik işlənmə keçmiş polikristal PbTe nümunələrinin elektrik parametrlərinin Tl aşqarlarının miqdarından asılılığı.

Tərkib at.% Tl	77 K					300 K				
	σ , $\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$	α , mkV/K	R_H , sm^3/Kl	$n \cdot 10^{-18}$, sm^{-3}	μ , $\text{sm}^2/\text{V} \cdot \text{san}$	σ , $\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$	α , mkV/K	R_H , sm^3/Kl	$p \cdot 10^{-18}$, sm^{-3}	μ , $\text{sm}^2/\text{V} \cdot \text{san}$
0	42	-9.1	-20	0.3	840	242	259	2	3.1	484
0.005	41	-37,5	-16,1	0,4	660	65	329	5,5	1,1	358
0.01	47	-18	-11	0.6	517	226	283	2.3	2.7	520
0.05	7.1	-57	-8.7	0.7	62	3	-27	-0.5	12.5	1.5
0.4	75	-43	-7.2	0.9	540	36	23	-0.1	62.5	3.6

673 K –də ikinci dəfə termik işlənmə kecdikdən sonra nümunələrdə elektrofiziki parametrlərin qiyməti və temperatur asılılığının xarakteri kəskin dəyişir (şəkl.2 və cədvəl 2). Bu dəyişmə əsasən $x=0$; 0,005; 0,01 tərkibli nümunələrdə daha qabarıq hiss olunur.

Belə ki, σ -nın qiyməti $\sim 77 - 180$ K intervalında termik işlənmə keçməmiş nümunələrə nəzərən ~ 100 dəfəyədək azalır, $180 - 235$ K intervalında yarımkeçirici temperatur asılılığı müşahidə olunur, $\sim 220 - 235$ K –dən sonra isə yenidən σ temperaturla azalır. Tl aşqarlarının miqdarı 0,05 at.%-ə çatdıqda σ bütün temperatur intervalında minimum qiymətə çatır, Tl-nin sonrakı artımında σ bir qədər artır. Lakin, 0,05 və 0,4 at.% Tl –la aşqarlanmış nümunələrdə $\sigma(T)$ asılılığı 77 - 300 K intervalında metallik xarakterdədir.

Termik işlənmədən sonra ~ 77 K-də nümunələrin hamısında α və R_H –un işarəsi mənfi qiymətə malikdir. Temperatur artdıqca təmiz və 0,01 at.% -dək Tl ilə aşqarlanmış nümunələrdə α azalaraq $\sim 110 \div 155$ K temperaturda öz işarəsini müsbətə dəyişir və sonradan temperaturla artır. 0,05 at.% Tl– la aşqarlanmış nümunələrdə α bütün temperatur intervalında (~ 300 K-dək) öz mənfi işarəsini saxlayır, 0,4 at.%Tl -lu nümunələrdə isə α -nın işarəsinin mənfidən müsbətə keçidi ~ 280 K-də baş verir.

Uyğun işarə dəyişmələri R_H -un temperatur asılılığında müşahidə olunur. Lakin bu halda inversiya α -ya nisbətən daha yüksək temperaturlarda baş verir. 0,05

və 0,4 at.%Tl -la aşqarlanmış nümunələrdə isə 300 K-dək R_H öz mənfi işarəsini saxlayır.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi PbTe birləşməsinin faza diaqramının xüsusiyyətləri stexiometriyaya yaxın kristalların alınmasını çətinləşdirir. Bərkimə zamanı birinci növbədə Te artıqlığına malik kristal böyüyür [1]. Nəticədə, kristalda həm qurğuşun altsisteminə elektroaktiv vakansiyalar, həm də sərbəst tellur atomları yaranır. Artıq qalan tellur atomları çox dayaz və ya valent zona ilə birləşən akseptor səviyyələri yaradır. Bu ionlaşmış səviyyələrin hesabına nümunədə dəşiklərin konsentrasiyası $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{sm}^{-3}$ -ə çatır.

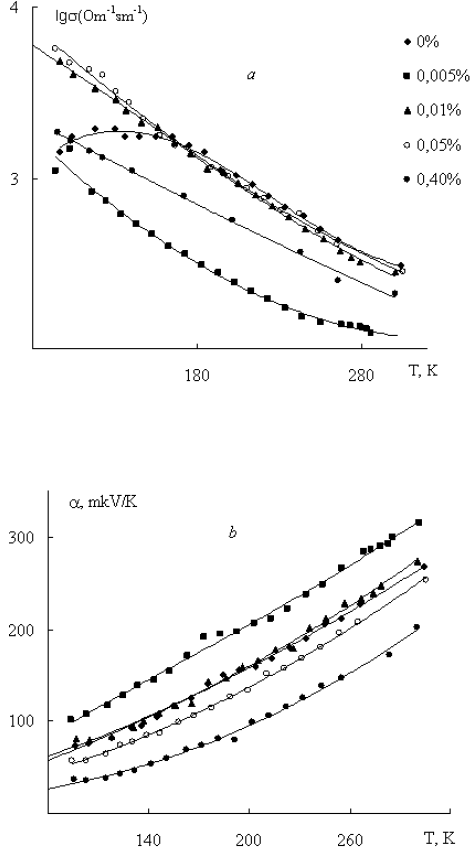
Termik işlənmə keçməmiş nümunələrdə elektrik xassələri həmin ionlaşmış dayaz səviyyələrlə təyin olunur. Buna görə belə nümunələrdə geniş intervalda Holl əmsalı temperaturdan çox zəif asılı olur.

Elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığında müşahidə olunan eksponensial artım ($180 \div 235$ K intervalında) məxsusi keçiricilik və ya hoppanma mexanizmi [4,5] ilə izah oluna bilmir. Birinci halda termo-e.h.q. və Holl əmsalları həmin oblastda temperaturla azalmalı, işarəsini isə mənfi saxlamalı idi. Digər tərəfdən α , σ və R_H –un qiymətləri habelə σ -in temperatur asılılığından təyin olunmuş aktivləşmə enerjisi hoppanma mexanizminə uyğun gəlmir [4, 5].

Buna görə $\sigma(T)$ asılılığını izah etmək üçün qəbul edilir ki, PbTe kristallarında qadağan olunmuş zonada $\sim (0,08 - 0,1)$ eV aktivləşmə enerjili dərin akseptor səviyyəsi mövcuddur. Elektrik keçiriciliyi yüksək olan (yəni

TALLIUM AŞQARLI PbTe KRİSTALLARININ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİNƏ TERMİK İŞLƏNMƏNİN...

yükdaşıyıcıların konsentrasiyası yüksək olan) nümunələrdə həmin dərin aşqar səviyyələr hiss olunmur. Termik işlənmədən sonra $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ sm}^{-3}$ konsentrasiya yaradan dayaz səviyyələr aradan çıxdığından yükdaşıyıcıların konsentrasiyası və $\sigma \sim 100$ dəfəyədək azalır, nəticədə $\sim 180 \text{ K}$ -dən yuxarı temperaturlarda dərin səviyyələrin ionlaşması hesabına σ artır. Bu səbəbdən α və R_H -da işarəsini dəyişərək müsbət işarəli olur.

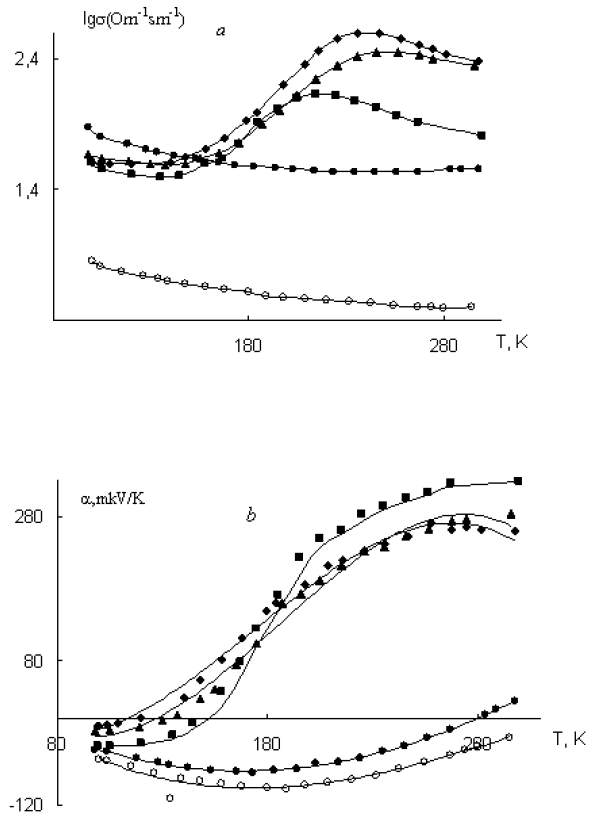


Şəkil 1. Termik işlənmədən əvvəl PbTe kristallarının elektrikkeçirmə (a) və termo e.h.q (b) əmsallarının temperatur asılılığı.

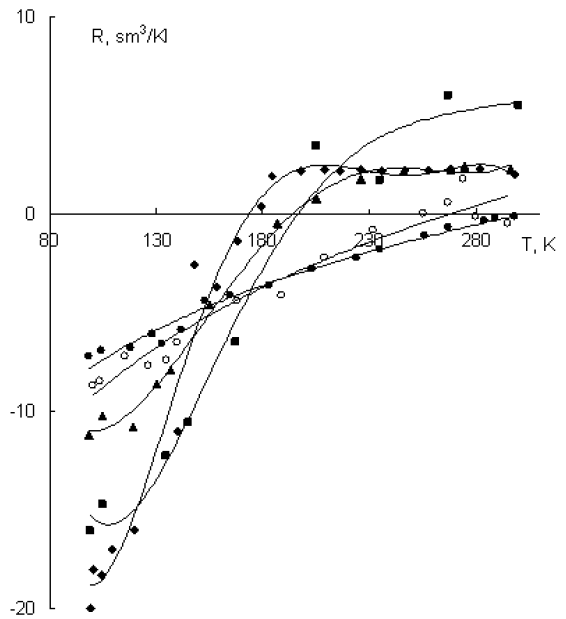
Termik işlənmə keçmiş nümunələrdə aşağı temperaturda α və R_H -un işarəsinin mənfi olması göstərir ki, PbTe kristallarında dayaz donor səviyyələri də mövcuddur. Yəqin ki, həmin səviyyələr tellur atomlarının vakansiyaları hesabınadır [1]. Kristallar tellur artıqlığına malik olduğundan axırncı vakansiyaların konsentrasiyası da az olacaqdır. Məhz buna görə də, həmin səviyyələr hesabına yaranan elektronlar termik işlənmə keçmiş nümunələrdə özünü göstərə bilər. PbTe-da elektronların yüüklüyü dəşiklərin yüüklüyündən ~ 2 dəfə çox olduğundan termik işlənmə keçmiş nümunələrdə aşağı temperaturlarda α və R_H mənfi işarəyə malikdir.

Tallium aşqarları PbTe kristallarında Pb atomlarını əvəz edir. Kristalda Pb-un alt qəfəsində vakansiyalar olduğundan ($10^{18} - 10^{19} \text{ sm}^{-3}$ konsentrasiyada) Tl aşqarları ilk növbədə Pb –un alt qəfəsində olan vakansiyalarda yerləşəcəkdir. Tl-un miqdarı artdıqca $\sigma(T)$ -dən müşahidə olunan eksponensial hissə tədricən zəifləyərək aradan çıxır və 0,05 at.%-dən sonra $\sigma(T)$ bütün temperatur intervalında metalik xarakterdə olur. Buna əsasən ehtimal etmək olar ki, yuxarıda deyilən dərin akseptor səviyyələri Pb alt qəfəsində olan vakansiyalarla bağlıdır.

Tl –un konsentrasiyasının 0,05 at.% qiymətində həmin vakansiyalar tam dolur, buna görə σ minimum qiymət alır və α və R_H bütün intervalda mənfi işarəli olur.



Şəkil 2. Termik işlənmədən (673 K) sonra PbTe kristallarının elektrikkeçirmə (a) və termo e.h.q (b) əmsallarının temperatur asılılığı. İşarələr şəkil 1-ə uyğundur.



Şəkil 3. Termik işlənmədən (673 K) sonra PbTe kristallarının Hall əmsalının temperatur asılılığı. İşarələr şəkil 1-ə uyğundur.

Talliumun konsentrasiyasının sonrakı artımında σ yenidən artmağa başlayır, α isə öz işarəsini mənfidən müsbətə dəyişir.

Bu nəticələr $Pb_{1-x}Mn_xTe$ kristallarında elektrik xassələrinin tədqiqindən [6] alınmış nəticələrin təhlili ilə də təsdiq olunur.

Beləliklə, yuxarıda alınmış eksperimental nəticələr göstərir ki, $PbTe$ kristallarının qadağan olunmuş

zonasında $\sim (0,08-0,1)$ eV aktivləşmə enerjili dərin akseptor səviyyələri mövcuddur və həmin səviyyələr Pb alt qəfəsində olan vakansiyalarla bağlıdır. Termik işlənmə keçməmiş nümunələrdə elektrik xassələri əsasən artıq tellur atomlarının yaratdığı dayaz səviyyələrlə, termik işlənmədən sonra isə yuxarı temperaturalarda (~ 180 K-dən yuxarı) dərin akseptor səviyyələri ilə təyin olunur.

-
- [1]. *Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS . М.: Наука, 1968, 384 с.
- [2]. *В.И. Кайданов, Ю.И. Равич* Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$. УФН, 1985 т.145, в. 1, с. 51-84.
- [3]. *Э. А. Аллахвердиев, З. Ф. Агаев, Г. З.Багиева, Д. Ш.Абдинов* Электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, прошедших отжиг при различных температурах. Azərbaycan MEA Xəbərləri, FRTE seriyası, 2007, № 2, s. 49-53
- [4]. *Н.Мотт, Э.Дэвис* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.:Мир.1979, 472с.
- [5]. *Ю.И. Равич, С.А.Немов* Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в $PbTe$ и твердых растворах на его основе. ФТП, 2002, т. 36, в. 1, с. 3-23.
- [6]. *З. Ф. Агаев, Э. А. Аллахвердиев, Г. М. Муртузов, Д.Ш. Абдинов* Выращивание и электрические свойства кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Неорган. материалы, 2003, т.39, № 5, с.543-545.

Daxil olunub: 01.07.2007