

## TALLIUM AŞQARLI QURĞUŞUN TELLURİD MONOKRİSTALLARININ ELEKTRİK XASSƏLƏRİ

G.Ə. ƏHMƏDOVA, C.Ş. ABDİNOV

*Azərbaycan MEA akademik H.M. Abdullayev adına*

*Fizika İnstitutu*

*AZ-1143, H. Cavid pr., 33*

Yuxarı konsentrasiyalarda tallium aşqarlarının PbTe –un elektrik xassələrinə təsiri, əsasən aşqar-vakansiya komplekslərinin yaranması mexanizmi üzrə baş verir. Bu kristalların keçiriciliyinin tipi, elektrofiziki parametrlərinin qiyməti, temperatur və aşqarların konsentrasiyasından asılılıqlarının xarakteri onların əvvəlcədən keçdiyi termik işlənmə rejimindən kəskin asılıdır.

Влияние примесей таллия высокой концентрации на электрические свойства PbTe происходит на основе создания механизма комплекса примесь-вакансия. Тип проводимости этих кристаллов, значение электрофизических параметров, характер зависимости температуры и концентрации примеси резко зависит от первоначального режима термообработки.

Thallium impurity effects on electrical properties of PbTe in the high concentrations basically taken place by the mechanism of impurity-vacancy complex creation. Type of conductivity, the character of dependence of electro-physical parameters on temperature and impurity concentration of these crystals sharply depend on heat treatment which they passed beforehand.

Qurğuşun telluridi talliumla aşqarladıda bir sıra maraqlı hadisələr meydana çıxır. Buna görə, Tl aşqarlarının PbTe-un elektrofiziki və digər xassələrinə təsirinə tədqiqinə çox sayda iş həsr olunmuşdur. Həmin işlərin nəticələri [1]–də ümumiləşdirilərək təhlil edilmişdir. Lakin, göstərilən tədqiqatların əksəriyyəti metallokeramik üsulla hazırlanmış və 600-650 °C –də uzun müddət (~ 100 saatadək) termik işlənmə keçmiş, məxsusi struktur defektlərinin konsentrasiyası  $10^{18}$ - $10^{19}$  sm<sup>-3</sup> olan nümunələrdə aparılmışdır. Bu isə, kiçik konsentrasiyalı aşqarların elektrik parametrlərinə təsiri və nümunədə aşqar-vakansiya (struktur defekti) qarşılıqlı təsirinə mexanizmi haqda tam məlumat almağa imkan vermir.

Məqalədə Bricmen üsulu ilə göyərtilmiş [2] yükdaşıyıcıların (yəni struktur defektlərin) konsentrasiyası  $\sim 10^{17}$  sm<sup>-3</sup> olan PbTe monokristallarının elektrik xassələrinə Tl aşqarlarının təsiri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar termik işlənmə keçməmiş və 473, 573, 673, 873 K-də təmiz arqon mühitində 120 saat termik işlənmə keçmiş monokristal nümunələrdə aparılmışdır.

Elektrik parametrləri 77-300 K intervalında sabit cərəyanda zond üsulu ilə, monokristal çubuqlardan kəsilmiş 3x5x12mm ölçülü nümunələrdə kristalın göyermə istiqamətində ölçülmüşdür.

Termik işlənmə keçməmiş və 873 K-də termik işlənmə keçmiş nümunələrdə alınmış nəticələr 1-ci və 2-ci şəkillərdə göstərilmişdir.

Şəkildən görünür ki, termik işlənmə keçməmiş və talliumla aşqarlanmamış monokristal nümunələrin elektrikkeçiriciliyi  $\sim 100$ - 280K intervalında temperaturla 0,1eV aktivləşmə enerjisi ilə eksponensial artır, yəni təmiz nümunələrin keçiriciliyinin temperatur asılılığı yarımkəçirici xarakterdədir (şəkil 1.(a), 1-ci əyri). Bu asılılıq monokristal PbTe nümunələrinin qadağan olunmuş zonasında olan  $\sim 0,1$  eV aktivləşmə enerjili dərin akseptor səviyyələrinin mövcudluğu ilə izah olunur [3]. Tərkibində 0,005 at% Tl olan nümunələrin elektrik keçiriciliyi  $\sim 77$ -125 K intervalında temperaturla çox zəif artır (və ya təqribən sabit qalır),  $\sim 125$  K-dən yuxarıda isə temperatur artdıqda azalır. Tallium aşqarlarının 0,005 at%-dən yüksək qiymətlərində

nümunələrin hamısı üçün  $\sigma(T)$  asılılığı metallik xarakterdədir.

Nümunələrin termo-e.h.q. əmsalı ( $\alpha$ ) və Holl sabiti  $R_H$   $\sim 77$ - 300 K intervalında müsbət qiymətə malikdir (şəkil 1.b, c). Aşqarlanmamış nümunələrdə olduğu kimi tallium aşqarlı nümunələrdə də  $\alpha$  temperaturla artır. Təmiz və 0,005 at% Tl-lu nümunələrdə  $R_H$  temperaturla azalır (şəkil 1.c, əyri 1,2). Digər nümunələrdə temperatur artdıqca  $R_H$ -un çox zəif artımı müşahidə olunur.

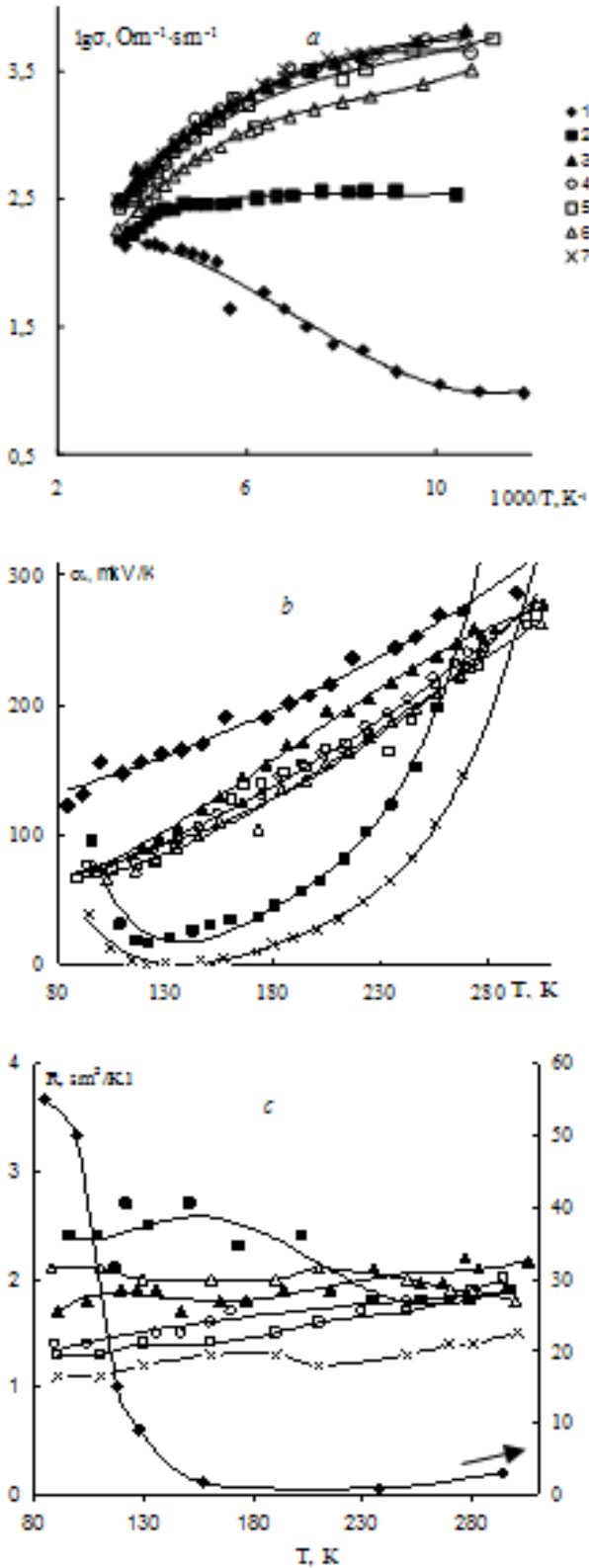
Termo-e.h.q. və Holl sabitinin işarələri göstərir ki, ədəbiyyatda göstəriləyi kimi [1] tallium aşqarları PbTe kristallarında akseptor rolunu oynayır.

Tallium aşqarlarının  $N_{Tl} \approx 1,5 \cdot 10^{18}$  sm<sup>-3</sup> qiymətində elektrikkeçiriciliyi  $\sim 77$ -180K intervalında temperaturla dəyişmir (şək.1.a, əyri 2). Buna səbəb həmin konsentrasiyada Tl aşqarlarının yaratdığı dəşiklərin konsentrasiyasının termik işlənmə keçməmiş PbTe monokristallarında 0,1 eV enerjili akseptor mərkəzlərinin konsentrasiyasına çatması ilə əlaqədardır. Doğrudan da bu qiymət təmiz nümunədə  $R_H(T)$ -nin doyma oblastının başlanğıcından hesablanmış dəşiklərin konsentrasiyasının qiyməti ( $p \approx 2,6 \cdot 10^{18}$  sm<sup>-3</sup>) ilə yaxşı uzlaşır.

Tallium atomlarının sonrakı artımında onların yaratdığı dəşiklərin konsentrasiyası təmiz nümunədə qadağan olunmuş zonada yerləşən 0,1 eV enerjili akseptor mərkəzlərinin 77 K-də yaratdığı dəşiklərin konsentrasiyasını 10-15 dəfə üstələdiyindən və Tl aşqar səviyyələri  $\sim 77$  K-də tam ionlaşdığından bu nümunələrdə  $\sigma(T)$  asılılığı metallik xarakterdə olur.

Tallium aşqarlı PbTe monokristallarında  $\alpha$ -ın temperaturla artması valent zonanın mürəkkəbliyi və dəşiklərin orta effektiv kütləsinin temperaturla artması ilə yaxşı izah olunur.

Nümunələrdə Tl-un konsentrasiyası artdıqca  $\alpha$  azalır. Bundan əlavə,  $\sim 120$ -230 K intervalında  $\alpha$ -nın Tl aşqarlarının konsentrasiyasından asılılığında dərin minimum ( $N_{Tl} \approx 0,005$  at.%;  $p \approx 3 \cdot 10^{18}$  sm<sup>-3</sup>-da) müşahidə olunur. Belə asılılıq dəşiklərin rezonans səpilməsi [1] ilə izah oluna bilər.



Şək.1. Termik işlənmədən əvvəl PbTe monokristallarının elektrikkeçirmə (a), termo e.h.q (b) və Holl (c) əmsallarının temperatur asılılığı. 1-7-ci əyriyə, uyğun olaraq 0; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 at% Tl aşqarlı nümunələrə aiddir.

Tallium aşqarlarının konsentrasiyası artdıqca dəşiklərin də konsentrasiyası artır. Bu artım  $\sim 0,01$  at.% Tl-a qədər xəttidir. Lakin, 0,005 at.%-də hər bir Tl aşqarı kristalda 2 dəşik, 0,01 at.%-də  $\sim 1,5$  dəşik yaradır. Tallium aşqarlarının konsentrasiyasının sonrakı artımında dəşiklərin

konsentrasiyasının artımı xeyli zəifləyir və doymaya meyl edir. Belə ki, talliumun konsentrasiyasının  $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-3}$ -dən  $\sim 1,8 \cdot 10^{20} \text{ sm}^{-3}$ -dək artımı ( $\sim 40$  dəfə), dəşiklərin konsentrasiyasının cəmi  $\sim 1,5$  dəfə artmasına gətirir. Uyğun asılılıq  $\sigma(N_{\text{Tl}})$ -da müşahidə olunur.

Fərz etmək olardı ki, yuxarı konsentrasiyalarda ( $\sim 0,05$  at.%-dən yuxarı) yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının Tl-aşqarlarının konsentrasiyasından geri qalması, zona quruluşunda yaranan dəyişikliklər ilə bağlıdır. Lakin, tallium aşqarlı PbTe monokristal nümunələrində  $R_H$ ,  $\alpha$ , eninə Nernst-Ettingşqauzen effekti və optik udulmanın birgə tədqiqi [4] əsasında müəyyən olunmuşdur ki, tallium PbTe-un zona quruluşunda heç bir dəyişiklik yaratmır.

Doymaya meyl PbSe, PbS və PbTe polikristal nümunələrində uyğun olaraq talliumun  $5 \cdot 10^{19}$ -  $1,2 \cdot 10^{20} \text{ sm}^{-3}$  konsentrasiyalarında müşahidə edilmişdir [1]. Hər üç halda Tl-un doymaya meyl konsentrasiyası, onun göstərilən birləşmələrdə həll olma konsentrasiyasından  $\geq 2$  at.% xeyli aşağıdır [5, 6, 7]. Ona görə  $p(N_{\text{Tl}})$  asılılığında müşahidə olunan doymaya meyl talliumun PbTe-da həll olma sərhədi ilə izah etmək olmaz.

PbTe stexiometriyadan Te-a tərəf sürüşməklə kristallaşır. Belə kristallarda  $\sim 10^{18} \text{ sm}^{-3}$  konsentrasiyadək donor (Te alt qəfəsində olan vakansiyalar), və ya akseptor (Pb alt qəfəsində yerləşən vakansiyalar) xarakterli məxsusi defektlər mövcuddur.

Kristala əlavə olunmuş Tl atomlarının yaratdığı dəşiklərin bir hissəsi (əsasən  $N_{\text{Tl}} > 3 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-3}$  konsentrasiyalarda) tellur alt qəfəsində olan donor tipli vakansiyalarla kompensə olunur. Bu isə öz növbəsində  $p(N_{\text{Tl}})$  asılılığının Tl-un yuxarı konsentrasiyalarında xeyli zəifləməsinə (doymaya meylə) səbəb olur. Metallokeramik üsulla alınmış və  $650^\circ\text{C}$  -də termik işlənmə keçmiş nümunələrdə struktur defektlərin, habelə tellur alt qəfəsində olan vakansiyaların konsentrasiyası termik işlənmə keçməmiş monokristal nümunələrdə olan məxsusi struktur defektlərindən xeyli çox olduğundan,  $p(N_{\text{Tl}})$  asılılığında doymaya uyğun gələn  $N_{\text{Tl}}$  konsentrasiyası da polikristal nümunələrdə xeyli (10 dəfədən artıq) yüksək olacaqdır.

Termik işlənmə keçməmiş aşqarlanmamış nümunədə aşağı temperaturalarda müşahidə olunan  $\sigma$ -ın temperaturdan eksponensial asılılığı 473 K-də termik işlənmə keçmiş nümunədə də saxlanılır. 573 K-də termik işlənmə keçmiş aşqarlanmamış nümunənin elektrikkeçiriciliyi  $\sim 110$  K-dək temperaturda çox zəif artır, bundan yuxarı temperaturalarda isə metallik xarakter alır. Eyni zamanda, 77 K-də termik işlənmə temperaturu artdıqca  $\sigma$ -nın qiyməti də artır.

Tallium aşqarlı PbTe kristallarının elektrik xassələri 873 K-də aparılan termik işlənmədə daha kəskin dəyişikliyə məruz qalır. Belə ki, göstərilən termik işlənmədən sonra nümunələr bütün temperatur intervalında (77-300 K)  $n$ -tip keçiriciliyə və metallik xarakterdə  $\sigma(T)$ -yə malik olur (şəkil 2). Bu halda  $\alpha$  aşqarsız və aşqarlı nümunədə mütləq qiymətcə temperaturla artır. Holl sabiti 77-300 K intervalında mənfi işarəyə malik olub, talliumun miqdarı artdıqca mütləq qiymətcə artır. Nümunələrin hamısında temperatur artdıqca  $R_H$ -un mütləq qiyməti əvvəlcə zəif azalır, sonra isə sabit qalır.

Digər termik işlənmə temperaturlarından fərqli olaraq, 873 K-də termik işlənmə keçmiş nümunələrdə  $N_{\text{Tl}}$  artdıqca yükdaşıyıcıların konsentrasiyası və  $\sigma$  azalır. Lakin, bu halda nümunələrin elektrikkeçiriciliyi və onlarda yükdaşıyıcıların

(elektronların) konsentrasiyası digər temperaturlarda termik işlənmə keçmiş nümunələrin uyğun parametrlərindən yüksəkdir.

873 K-də termik işlənmə keçmiş nümunələrdə elektronların konsentrasiyasının azalması aşqar-vakansiya komplekslərinin yaranması ilə izah olunur.

Əgər 873 K-də termik işlənmə keçmiş kristallara daxil edilmiş Tl aşqarlarının hamısı tellur alt qəfəsində olan vakansiyalarla elektroneytral komplekslər yaratsa idi, elektronların konsentrasiyasının azalması Tl-un konsentrasiyasının artmasına bərabər olardı. Çünki, vakansiya-aşqar elektroneytral kompleksinin yaranması halında hər ikiqat yüklü vakansiya iki birqat yüklü tallium ionu ilə birləşir. Lakin, bütün tallium aşqarlarının 0,005at.%-dən 0,4 at% -dək ( $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-3}$ -dən  $\sim 1,2 \cdot 10^{20} \text{ sm}^{-3}$ -dək) yəni  $\sim 80$  dəfə artımında elektronların konsentrasiyası cəmi  $\sim 11$  dəfə ( $\sim 7,3 \cdot 10^{19} \text{ sm}^{-3}$  -dən  $6,7 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-3}$  -ə) azalır. Buna səbəb, talliumun 0,05at%-dən vakansiyaların konsentrasiyasının daxil edilən  $N_{\text{Tl}}$ -dan xeyli çox ( $\sim 10$  dəfə) olmasıdır.  $N_{\text{Tl}} \approx 0,05\text{at.\%}$ -dək yaranan elektroneytral komplekslərin sayı vakansiyaların konsentrasiyasından 10-15 dəfə az olduğundan elektroneytral komplekslərin yaranması kristalda elektronların konsentrasiyasına zəif təsir edir. Tallium aşqarlarının konsentrasiyası 0,05at.%-nə ( $N_{\text{Tl}} \approx 1,5 \cdot 10^{19} \text{ sm}^{-3}$ ) çatdıqda, onların sayı kristalda olan vakansiyaların sayına yaxınlaşır ( $n \approx 1,8 \cdot 10^{19} \text{ sm}^{-3}$ ). Tallium aşqarlarının bundan sonrakı artımında ( $1,2 \cdot 10^{20} \text{ sm}^{-3}$ -dək) kristalda elektronların konsentrasiyasının azalması ( $n \approx 6,7 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-3}$ -dək) ilə yaxşı uzlaşma da olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, elektroneytral komplekslərin yaranması halında olan qanunauyğunluq Tl aşqarlarının tellur alt qəfəsində olan vakansiyalarla birqat yüklənmiş aşqar-vakansiya kompleksi yaratdığı hal üçün də doğrudur. Bu prosesdə də hər bir Tl aşqarı kristalda bir elektronun azalmasına səbəb olur.

Tallium aşqarları PbTe -un kristal qəfəsində Pb atomlarını əvəz edir. İki tallium aşqarının bir ikiqat mənfi yüklü vakansiya ilə elektroneytral kompleks yaratması üçün qəfəsdə vakansiyaların sayı  $\sim 10^{21} \text{ sm}^{-3}$  tərtibdə olmalıdır (vakansiyalar biricins paylandığından). Halbuki, Holl sabitinə görə hesablanmış vakansiyaların konsentrasiyası 873 K -də aparılmış termik işlənmədən sonra belə  $\sim 10^{19} \text{ sm}^{-3}$  tərtibində olur. Buna görə qəbul edilir ki, Tl aşqarlarının birqat yüklü aşqar-vakansiya yaratması ehtimalı daha böyükdür.

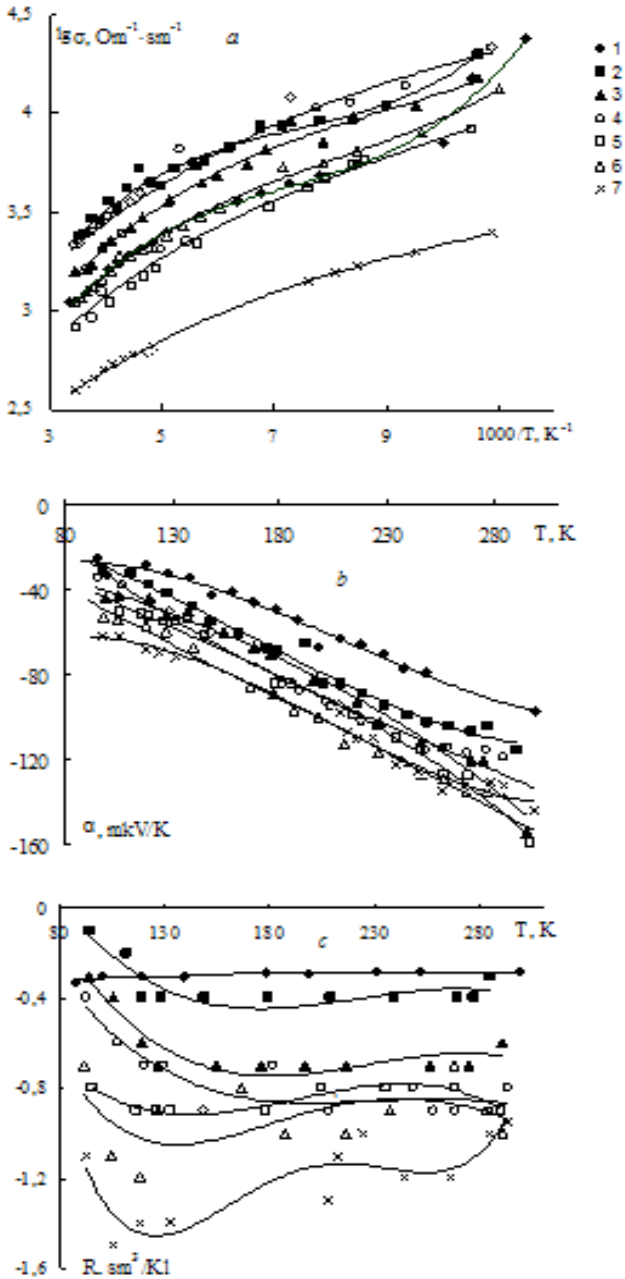
Termik işlənmə keçməmiş və müxtəlif temperaturlarda termik işlənmə keçmiş tallium aşqarlı PbTe monokristallarında yükdaşıyıcıların Holl yürüklüyü temperatur artdıqca

$$\mu \sim T^{-v}$$

qanunu ilə azalır. Bir sıra nümunələrdə aşağı temperaturlarda yürüklüyün temperatur asılılığı maksimumdan keçməyə meyl edir. Yürüklüyün temperatur asılılığının dərəcəsi  $v$ -nün qiyməti 1,7– 3,0 intervalında dəyişir. Bu göstərir ki, aşqarsız nümunələrdə olduğu kimi, Tl aşqarlı nümunələrdə də 77–300 K intervalında yükdaşıyıcılar əsasən qəfəsin rəqslərindən səpilir. Temperaturun dərəcəsi  $v$ -nün qiymətinin 1,5-dən yüksək olması isə bu kristalların valent zonasının mürəkkəbliyi və yükdaşıyıcıların effektiv kütləsinin temperaturla güclü dəyişməsi hesabınadır.

Beləliklə, tallium aşqarlarının müxtəlif temperaturlarda termik işlənmə keçmiş kristallarının elektrofiziki xassələrinə təsirinin tədqiqi iki mühüm nəticəyə gətirir:

-Tallium aşqarları yuxarı konsentrasiyalarda PbTe kristallarının elektrik xassələrinə, əsasən birqat ionlaşmış bir aşqar-bir vakansiya və ya elektroneytral iki aşqar-bir



Şəkl.2. Termik işlənmədən (873 K-də ) sonra PbTe monokristallarının elektrik-keçirmə (a) , termo e.h.q (b) və Holl (c) əmsallarının temperatur asılılığı. İşarələr şəkil 1-ə uyğundur.

673 K-də termik işlənmə keçmiş nümunələrdə olduğu kimi, 873 K-də aparılan termik işlənmə də Te alt qəfəsində vakansiyaların artımına səbəb olur. Lakin bu halda yaranan ikiqat mənfi yüklü vakansiyaların konsentrasiyası daha yüksək olur. Buna görə, belə kristallarda  $\alpha$  və  $R_{\text{H}}$ -un işarəsi 77-300 K intervalında mənfidir, elektronların konsentrasiyası və  $\sigma$  isə daha böyükdür.

Aydınır ki, PbTe kristallarında tellur alt qəfəsində olan ikiqat mənfi yüklü vakansiyaların konsentrasiyası artdıqca akseptor tallium aşqarlarının onlarla kompensasiyası ehtimalı da artacaqdır. Bu səbəbdən, Tl aşqarlarının miqdarı artdıqca

vakansiya kompleksləri yaratmaqla təsir edir. Həm də, bu cür komplekslərin yaranmasının PbTe-un elektrofiziki parametrlərinə təsiri, kristalın mükəmməlliyi artdıqca, onda olan Pb və Te alt qəfəsindəki vakansiyaların və deformasiya defektlərinin konsentrasiyası azaldıqca Tl aşqarlarının daha aşağı miqdarlarında və daha kəskin olur.

-PbTe kristallarının keçiriciliyinin tipi, elektrofiziki parametrlərinin qiyməti, həmin parametrlərin temperatur və Tl-un konsentrasiyasından asılılığının xarakteri həmin kristalların keçdiyi termik işlənmə rejimindən kəskin asılıdır.

- 
- [1]. *С.А.Немов, Ю.И.Равич* Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности // УФН, 1998, т. 168, № 8, 818 – 842.
- [2]. *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.
- [3]. *Н.Б.Мустафаев, Г.З.Багиева, Г.А.Ахмедова, З.Ф.Агаев, Д.Ш. Абдинов* Неоднородность электрических свойств монокристаллов PbTe в направлении роста //ФТП, 2009, т. 43, №.2, с.149
- [4]. *А.Н.Вейс, В.И.Кайданов, С.А.Немов, С.Н.Емелин, А.Я.Ксендзов, Ю.К.Шалабутов* Примесные состояния таллия в теллуриде свинца// ФТП, 1979, т.13, №.1, с. 185-187
- [5]. *Готук Али Аларик, М.Б.Бабанлы А.А.Кулиев* Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Se-SmSe$  и  $Tl_2Se-PbSe$  // Изв.АН СССР, сер. Неорган. материалы, 1978, т.14, №3, с.587-590
- [6]. *Ю.И.Равич, С.А. Немов.* Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состоянием индия в PbTe и в твердых растворах на его основе // ФТП, 2002, т. 36, № 1, с. 3 – 23.
- [7]. *П.Г.Рустамов, М.А.Алиджанов, Ч.И.Абилов* Исследование системы PbTe-GaTe // Изв.АН СССР, сер. Неорган.материалы, 1974, т. 10, № 1, с. 142-143