

Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> KRİSTALLARI ƏSASINDA METAL-YARIMKEÇİRİCİ STRUKTURLARIN ELEKTRİK XASSƏLƏRİ

T.C. ƏLİYEV¹, G.Z. BAĞIYEVA¹, G.C. ABDİNOVA², N.M. AXUNDOVA³

¹ Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Fizika İnstitutu
AZ-1143, Bakı ş. H.Cavid pr.131

² Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Kolleci, AZ-1065, Bakı ş. İnşaatçılar pr.45

³ Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti, AZ- 1001, Bakı ş. İstiqlaliyyət küç. 6
e-mail:tunzalaaliyeva@mail.ru

Stexiometriyadan əlavə 1,0 at.% -dək qalaya malik Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te kristalları göyərdilmiş, kristallar əsasında metal-yarımkeçirici strukturları yaradılmış, onlarda elektron daşınma və fiziki-kimyəvi hadisələr tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, aşağı miqdarda stexiometriyadan artıq qalay atomları kristallarda kation altqəfəsi elektroaktiv vakansiyaları ilə elektroneytral, və ya birqat ionlaşmış komplekslər yaradaraq xüsusi müqaviməti (ρ) və termoelektrik əmsalını (α) artırır, yuxarı miqdarlarda isə yeni donör mərkəzləri əmələ gətirərək ρ -nu azaldır. Termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperaturla artımı valent zonada ağır dəşiklərin keçiricilikdə payının artması ilə bağlıdır. Öyrənilən strukturların kontakt müqaviməti və onun temperaturla yüksəlməsi metal ərintisi komponentlərinin kontaktyanı sahəyə diffuziya edərək həmin sahədə yeni akseptor mərkəzləri və aşağı müqavimətli aralıq faza yaratması, habelə qeyri-təkmilliklər üzrə yerləşməklə ayrılma sərhədində metal şuntlar əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır.

Açar sözlər: bərk məhlul, metal-yarımkeçirici strukturu, kontakt müqaviməti, aralıq faza.

PACS: 71.20

GİRİŞ

Pb_{1-x}Sn_xTe bərk məhlulları termo- və fotoelektrik çeviriciləri üçün perspektiv materiallardır [1-4]. Bu sistem üzrə 25-30 mol.% SnTe-a malik tərkiblər ən yüksək termoelektrik effektivliyinə malikdirlər və onların valent zonasının quruluşu PbTe birləşməsininkinə uyğundur [2-5].

Foto- və termoçeviricilərin effektivliyi əhəmiyyətli dərəcədə onların ayrılmaz hissəsi olan metal-yarımkeçirici kontaktının xassələrindən asılıdır. Termoelementlərin effektivliyi

$$Z = Z_0 / (1 + 2r_k \sigma / l) \quad (1)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada $Z_0 = \alpha^2 \sigma / \chi$, σ -termoelement budaqlarını təşkil edən yarımkeçirici materialın elektrikkeçiriciliyi, α - termoelektrik əmsalı, χ - istilikkeçirmə əmsalı, l – budaqların uzunluğu, r_k - termoelementdə metal-yarımkeçirici kontaktının xüsusi müqavimətidir. Effektivliyin ifadəsinə daxil olan α , σ , χ , r_k - yarımkeçirici materialda cərəyan daşıyıcılarının konsentrasiyasından asılıdır. Digər tərəfdən, Z əsasən istifadə edilən yarımkeçirici materialda μ / χ_q nisbəti ilə təyin olunur (μ - cərəyan daşıyıcıların yürüklüyü, χ_q - qəfəs istilikkeçirmə əmsalıdır).

Metal-yarımkeçirici strukturun kontakt müqaviməti yarımkeçiricinin kontaktyanı oblastında baş verə bilən fiziki-kimyəvi hadisələrlə də (ərinti komponentlərinin bu oblasta diffuziyası, həmin komponentlərin yarımkeçiricini təşkil edən elementlərlə kimyəvi qarşılıqlı təsiri, bu təsir nəticəsində aralıq fazaların yaranması və s.) təyin olunur [6-8].

Buna görə, kation altqəfəsində müxtəlif konsentrasiyalı vakansiyalara malik Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te monokristallarının alınması, onlar əsasında termoelementlərin yaradılması, bu kristal və termoelementlərin elektrik

xassələrinin tədqiqi müəyyən elmi-praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Deyinənləri nəzərə alaraq təqdim olunan işdə kation vakansiyalarının Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te kristallarının və onların metal ərintilərlə kontaktının, habelə həmin kontakta baş verə bilən fiziki-kimyəvi proseslərin bu kontaktların elektrik xassələrinə təsiri qanunauyğunluqlarını aydınlaşdırmaq məqsədi ilə bərk məhlulun stexiometriyadan 1 at.%-dək artıq qalaya malik monokristalları göyərdilmiş, (kütlə% 95In+4Ag+1Au)-Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> strukturları yaradılmış və onların elektrik xassələri 77÷300K intervalında tədqiq olunmuşdur.

NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI VƏ ÖLÇMƏ METODU

Tərkiblərin sintezi yüksək təmizlikli başlangıç komponentlərin havası $\sim 10^{-3}$ Pa təzyiqə qədər sorulmuş, daxili səthi əvvəlcədən qrafitlənmiş konusvari uclu kvarts ampulada ~ 1245 K-də 6 saat birgə əridilməsi üsulu ilə aparılmışdır. Sintez müddətində ərinti ampula ilə birlikdə müntəzəm olaraq qarışdırılmışdır. Stexiometriyadan artıq 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 və 1,0 at.% miqdarında qalay tərkibə sintez prosesində daxil edilmişdir. Komponentlər 0,0001 qram dəqiqliklə çəkilməmişdir. Sintezdən sonra ampula tərkiblə birgə suya salınmaqla otaq temperaturuna qədər soyudulmuş və Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> monokristalları həmin ampulada göyərdilmişdir.

Alınmış ~ 25 mm uzunluqlu külçələrin (çubuqların) monokristallığı və birləşməliliyi Rentgen üsulu ilə təsdiq olunmuşdur.

Göyərdilmiş monokristal çubuqlardan elektroqılqım qurğusunda diametri ~ 8 mm, uzunluğu ~ 12 mm olan düzbucaqlı paralelepiped formalı nümunələr kəsilmişdir. Kəsmə zamanı nümunələrin uc səthində yara-

nan pozulmuş təbəqə elektrokimyəvi aşındırma ilə təmizlənmişdir. Pozulmuş təbəqə təmizləndikdən sonra nümunələr 673K-də 120 saat spektral təmiz arqon mühitində termik işlənmədən keçmişlər. Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> nümunələrin elektrik parametrləri zond üsulu ilə sabit cərəyanda ölçülmüşdür. Kontakt müqavimətini təyin etmək üçün hazırlanmış metal-yarımkeçirici strukturlar uc səthləri biri-birinə kütlə % 95In+4Ag+1Au evtektikası ilə lehirlənmiş eyni ölçülü Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> kristallarından yaradılmışdır. Peltze effekti hesabına yarana biləcək xətanı ləğv etmək məqsədilə strukturların kontakt müqaviməti dəyişən cərəyanda zond üsulu ilə təyin edilmişdir [9]. Struk-

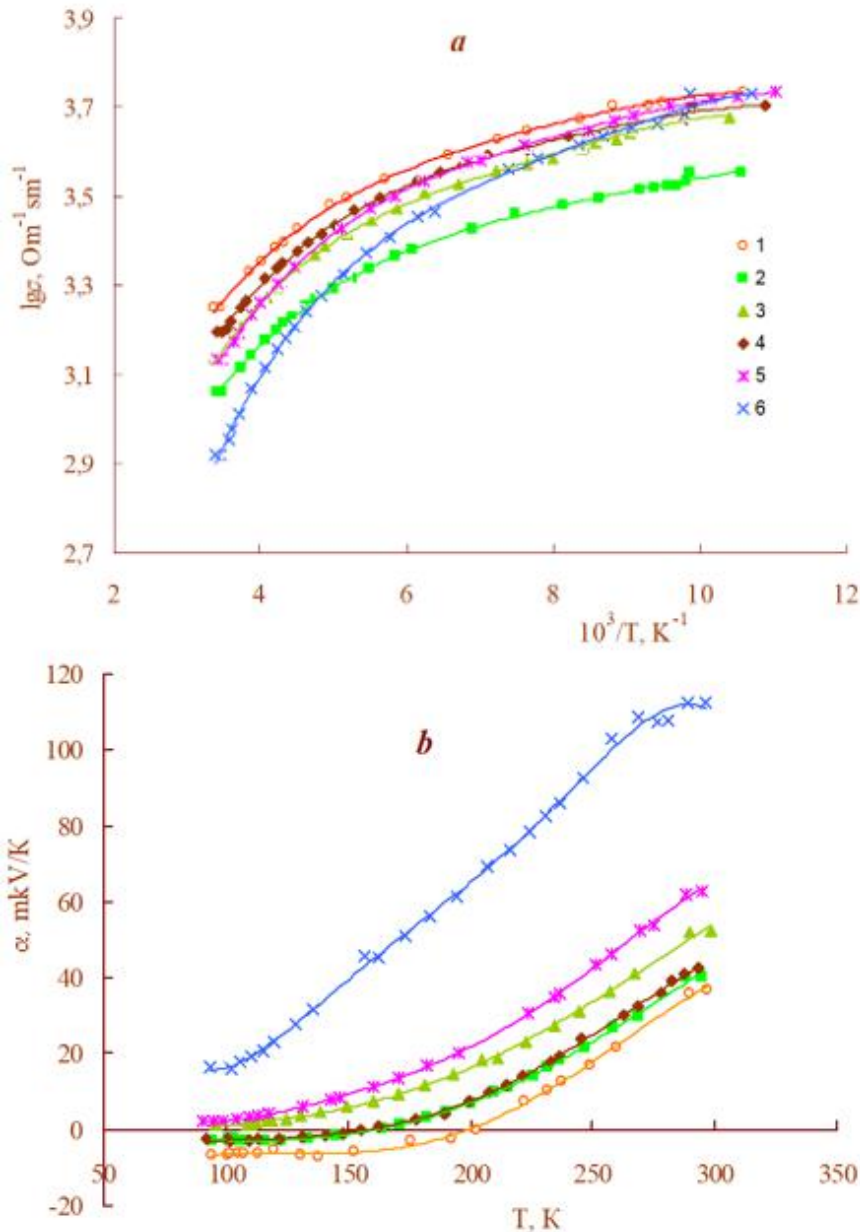
turların kontaktlarının omikliyi onların volt-ampere xarakteristikalarının ölçülməsi ilə təsdiqlənmişdir.

Elektrik parametrlərinin ölçülməsi xətası ~4% təşkil edir.

TƏCRÜBƏ NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Təcrübədən alınmış nəticələr 1-ci və 2-ci şəkillərdə verilmişdir.

Birinci şəkillərdən görünür ki, müxtəlif miqdarda artıq qalaya malik nümunələrin hamısının elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığı metallik xarakterdədir (şəkil 1a)



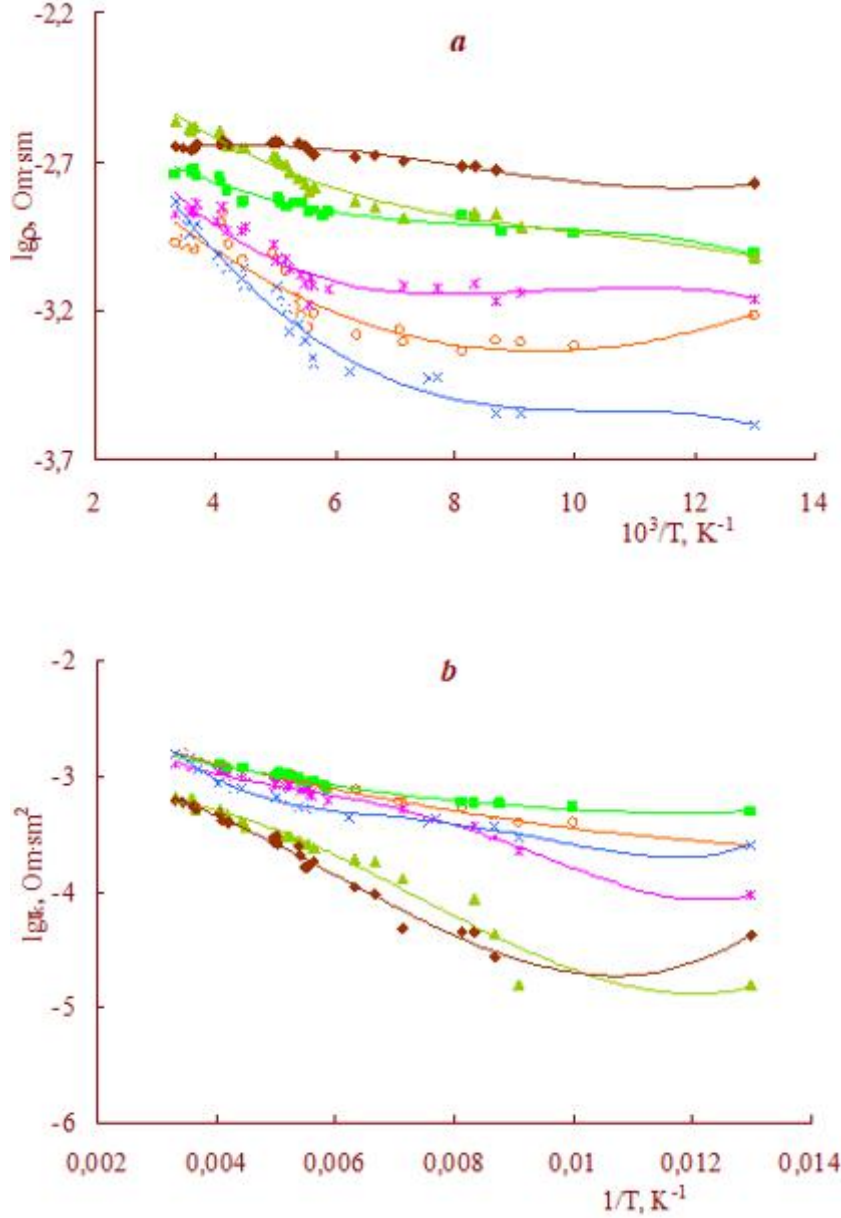
Şəkil 1. Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> kristallarının elektrikkeçiriciliyi (a) və termoelektrik əmsalının (b) temperatur asılılıqları. 1÷6 ayrıləri 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 və 1,0 at.% artıq qalaya malik nümunələrə aiddir.

Tərkibində 0,01 at.% artıq qalaya malik nümunənin elektrikkeçirməsi stexiometrik tərkibli nümunənin, keçiriciliyinə nəzərən kiçikdir, Sn-un miqdarının sonrakı artımında σ tədricən yüksələrək stexiometrik tərkibin

elektrikkeçirməsinə yaxınlaşır. Stexiometrik tərkibin termoelektrik əmsalı α otaq temperaturunda müsbət işarəyə malikdir və temperaturun azalması ilə qiymətə kiçilərək ~200K-də işarəsini mənfiyə dəyişir. Tərkibdə artıq

qalayın miqdarı 0,1at.%-də yüksəldikcə ~77K-də α -nın mütləq qiyməti azalır və onun işarəsinin mənfiyən müsbətə dəyişməsi aşağı temperaturlara (~150K-dək) sürüşür. Tərkibində 0,5 və 1,0 at.% artıq qalay olan nümunələrin termoeht bütün temperatur oblastında müsbət işarəlidir. Nümunələrin hamısı üçün α -nın müsbət işarəyə malik olduğu oblastda termoeht əmsalı temperaturla artır.

Kristalların strukturların tərkibində dəyişən cərəyanda təyin olunmuş xüsusi müqavimətləri artıq qalayın miqdarı və temperaturdan analoji asılılığı ilə müəyyən olur (şəkil 2a).



Şəkil 2. Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> kristallarının xüsusi müqaviməti (a) və (In-Ag-Au)- Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> strukturlarının kontakt müqavimətinin (b) temperatur asılılıqları. İşarələmələr 1-ci şəkiləki kimidir.

(In+4Ag+1Au)-Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<0,05at.% Sn> strukturunun kontakt müqaviməti r_k , stexiometrik tərkibli kristal əsasında strukturun kontakt müqavimətindən ~12 dəfə azdır. Artıq qalayın miqdarının 0,05 at.-%-dən sonra r_k -nin qiyməti tədricən artaraq $2,58 \cdot 10^{-4}$ Om·sm-a çatır. 300K-də də analoji asılılıq müşahidə olunur. Strukturların hamısında temperatur yüksəldikcə r_k artır.

Qurğuşun tellur birləşməsi stexiometriyadan kənarə çıxma ilə kristallaşır. Bu, kristalda qurğuşun altqəfəsində $\sim 10^{18} \div 10^{19} \text{sm}^{-3}$ konsentrasiyada elektroaktiv vakansiyaların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Hər bir

qurğuşun vakansiyası kristalda 2 ədəd deşik yaradır [1,2].

PbTe kristalı üçün iki valent zonası modeli təklif olunmuşdur [10]. Bu modelə görə 0K-də kristalda əsas valent zona (yüngül deşiklər zonası) keçiricilik zonasının dibindən 0,19 eV, ikinci valent zona (ağır deşiklər zonası) isə 0,36eV məsafədə yerləşir. Temperaturun artması ilə əsas valent zonasının maksimumu $dE_g/dT=4,1 \cdot 10^{-4} \text{eV/dərəcə}$ sürəti ilə keçirici zonanın dibindən uzaqlaşaraq ikinci valent zonanın maksimumuna yaxınlaşır. İkinci valent zonada deşiklərin effektiv kütləsi $\sim 1,2 m_o$ təşkil edir və bu zonanın maksimumu

temperaturla yerini dəyişmir. Nəticədə ~450K-də 1-ci və 2-ci valent zonanın maksimumları arasındakı enerji yarığı yox olur. ~450K-dən yuxarı temperaturalarda yüngül dəşiklər zonası keçirici zonadan ağır dəşiklər zonasına nisbətən daha uzaqda yerləşdiyindən optik keçidlər əsasən ağır dəşiklər zonası ilə keçirici zona arasında baş verir.

PbTe-SnTe sistemində elektronların yüürlüüyü PbTe üçün olan $1600 \text{ sm}^2/\text{V}\cdot\text{san}$ -dən SnTe üçün olan $200 \text{ sm}^2/\text{V}\cdot\text{san}$ -dək dəyişir və ~70% SnTe-a malik tərkibdə $80 \text{ sm}^2/\text{V}\cdot\text{san}$ -yə bərabər minimal qiymət alır. Göstərilən sistemdə SnTe-un miqdarının 30%-nədək valent zonanın strukturu PbTe-un zonasına uyğun olur və buna görə yüürlüük tərkiblə zəif dəyişərək ~400÷500 $\text{sm}^2/\text{V}\cdot\text{san}$ təşkil edir [2, 5].

Bu məlumatlara əsaslanaraq qəbul etmək olar ki, Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te bərk məhluluna daxil edilmiş stexiometriyadan artıq qalay atomları aşağı miqdarlarda (0,05at.% -dək) kation vakansiyaları ilə elektroneytral, və ya birqat ionlaşmış komplekslər yaradaraq sərbəst yükdaşıyıcıların (dəşiklərin) konsentrasiyasını azaldır, yeni kristalın xüsusi müqavimətini artırır. Qalayın miqdarının sonrakı artımında onun kation vakansiyaları ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan atomları kristalda əlavə donor mərkəzləri yaradaraq sərbəst elektronların konsentrasiyasını yüksəldir və xüsusi müqaviməti azaldır.

Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te-da α -nın kiçik mütləq qiyməti, bu kristalın qarışıq keçiriciliyə malik olduğunu, α -nın elektron və dəşiklərin termoeqlərinin cəmi ilə təyin edildiyini göstərir. Stexiometrik tərkibli nümunədə elektron və dəşiklərin konsentrasiyasının yaxınlığı, eləcə də elektronların yüürlüüyünün dəşiklərin yüürlüüyündən böyük olması aşağı temperaturalarda α -nın mənfi işarəyə malik olmasına gətirir. Temperaturun yüksəlməsi ilə ağır dəşiklərin keçiricidəki payı da yüksəlir və nəticədə α işarəsini müsbətə dəyişərək temperaturla artır.

Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te-un uc səthlərini (In-Ag-Au) evtektikası ilə lehimlədikdə, ərintinin komponentləri kristalın kontaktyanı oblastına diffuziya etməklə orada bərk məhlulun komponentləri ilə qarşılıqlı kimyəvi təsirdə olaraq aralıq faza yaradırlar [6]. In, Ag, Au atomlarının AⁿB^m birləşmələri kristallarına diffuziya parametrlərinin [1] təhlili göstərir ki, Ag-un Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te-a diffuziyası daha ehtimaldır. Ona görə qəbul etmək olar ki, Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> nümunələrinin uc səthləri (In-Ag-Au) ərintisi ilə lehimlədikdə kontaktyanı təbəqə əsasən gümüş atomları ilə zənginləşəcək. Gümüş atomları PbTe kristallarında akseptor səviyyələri yaradır və dəşiklərin konsentrasiyasını ~1,5·10²⁰sm⁻³-dək artırır [1, 11]. Bu səbəbdən, baxılan strukturların kontakt müqaviməti ~2·10⁻⁵Om·sm²-a qədər azalır. Digər tərəfdən, gümüş atomları kontaktyanı oblastda bərk məhlulda

olan tellur atomları ilə birləşərək Ag₂Te şəklində aralıq faza yarada bilər. Yarlanmış aşağı müqavimətli aralıq faza da (In-Ag-Au)- Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> strukturunun kontakt müqavimətinin azalmasına gətirəcək.

Metal-yarımkeçirici kontaktında cərəyan, əsasən termoelektron emissiyası, sahə emissiyası və termosahə emissiyası mexanizmləri ilə həyata keçir. Bu mexanizmlərdə kontakt müqaviməti ya temperaturla azalır, ya da təqribən sabit qalır. Ərintilərlə alınmış metal-yarımkeçirici kontaktında qeyd olunan mexanizmlərdən əlavə, cərəyan kristalın kontaktyanı sahəsində yaranan və həcmi yüklər təbəqəsini qısa qapayan metal şuntlarla da axa bilər [12]. Hesab etmək olar ki, kristalların uc səthlərini ((In-Ag-Au) ərintisi ilə lehimləməklə kontakt yaradarkən In,Ag,Au atomları Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> kristallarının struktur defektləri boyunca çökərək metal şuntlar yaradır və həmin şuntlar həcmi yüklər təbəqəsini qapayaraq cərəyan keçməsinə təmin edir. Baxılan bərk məhlul kristalları ilə kontakt ərintisinin qəfəs sabitlərinin müxtəlifliyi kristalın kontaktyanı oblastında əlavə struktur defektlərinin və göstərilən metal şuntların yaranmasına köməklik göstərəcəkdir.

Göründüyü kimi, Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te kristalları və onlar əsasında metal-yarımkeçirici strukturlarda yuldaşıyıcıların əmələ gəlməsi və daşınması mexanizmləri fərqlidir.

NƏTİCƏ

Tərkibində stexiometriyadan artıq 0÷1,0at.% qalay olan Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te monokristalları göyərdilmiş, bu kristallar əsasında (kütlə %95In+4Ag+1Au)-Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te<Sn> metal-yarımkeçirici strukturları yaradılmış, həmin monokristal və strukturların elektrik xassələri 77÷300K intervalında tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, stexiometriyadan artıq qalay atomları 0,05at.%-dək kristalda olan kation varansiyaları ilə elektroneytral və ya birqat ionlaşmış komplekslər yaratmaqla cərəyan daşıyıcıların konsentrasiyasını azaldır xüsusi müqaviməti ρ və termoeql əmsalının α mütləq qiymətini artırır. Qalayın yuxarı miqdarlarında yaranan yeni donor mərkəzləri hesabına ρ azalır. Temperaturla termoeql əmsalı α -ın qiymətinin böyüməsi və işarəsinin dəyişməsi valent zonada ağır dəşiklərin keçiricilikdə payının artması ilə bağlıdır. (In-Ag-Au)-Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te strukturunun kontakt müqavimətinin ~2·10⁻⁵Om·sm² tərtibində olması, əsasən Ag atomlarının kristalın kontaktyanı oblastında yeni akseptor səviyyələri və aşağı müqavimətli Ag₂Te tipli aralıq faza yaratması nəticəsindədir. Göstərilən kontaktda cərəyan kontakt ərintisi komponentlərinin kristalın kontaktyanı oblastında yaratdıqları metal şuntlarla axır.

[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, 2010,18 с.821-838.

[3] Успехи инфракрасной фотосенсорики. Сборник обзорных статей М.:АО «НПО» Орион» 2021, 480 с.
[4] Г.З. Багиева. Влияние отжига на электрические свойства кристаллов твердого раствора Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te со сверхстехиометричными атомами свинца. Transactions of National

- Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, 2022, №2, с.80-84.
- [5] *А.С. Охотин, А.А. Ефимов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский.* Термоэлектрические генераторы. М.: Атомиздат, 1966, 320 с.
- [6] *Т.Д. Алиева, Д.Ш. Абдинов.* Неорган. Материалы, 1997, 33, с. 27-38.
- [7] *В.И. Стафеев.* ФТП, 2009,43, с. 636-639.
- [8] *И.А. Дрabbкин, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин, В.П. Панченко, О.Е. Нарожная.* ФТП, 2017, 51, с.1038-1040.
- [9] *Т.Д. Алиева, Г.Дж. Абдинова, Н.М. Ахундова, С.З. Джафарова.* Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, 2011, XXX, с.126-130.
- [10] *R.N.Tauber, A.A.Machonis, I.V.Cadoff.* J. Appl. Phys, 1966, 37, 4855-4860.
- [11] *Ю.И. Равич, С.А. Немов.* ФТП, 2002, 36, с.3-23.
- [12] *Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг.* ФТП, 2007, 41, с.1281-1309.

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

ELECTRICAL PROPERTIES OF METAL-SEMICONDUCTOR STRUCTURES BASED ON $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$ CRYSTALS

Single crystals of the $Pb_{1-x}Sn_xTe$ solid solution with superstoichiometric tin up to 1.0% were grown, metal-semiconductor structures were created on their basis, and the phenomena of electron transfer and physicochemical processes at the interface were studied in them. It was found that excess tin atoms at low contents, compensating for electroactive cationic vacancies, increase resistivity ρ and thermoelectric coefficient α , and at high contents, creating new donor centers, decrease ρ . The increase in α with temperature is due to the increase in the contribution of heavy holes to the conductivity. The contact resistance and its temperature dependence in the studied structures are determined by the diffusion of metal components into the near-contact region of the crystal, the creation by them in this region of new acceptor centers, highly conductive intermediate phases, and metal shunts.

Т.Д. Алиева, Г.З. Багиева, Г.Д. Абдинова, Н.М. Ахундова

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$

Выращены монокристаллы твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ со сверхстехиометричным оловом до 1,0%, созданы на их основе структуры металл-полупроводник, исследованы в них явления переноса электронов и физико-химических процессов на границе раздела. Выяснено, что атомы избыточного олова при малых содержаниях, компенсируя электроактивные катионные вакансии, повышают удельное сопротивление ρ и коэффициент термоэдс α , а при больших содержаниях, создавая новые донорные центры, уменьшают ρ . Рост α с температурой обусловлен ростом при этом вклада тяжелых дырок в проводимость. Контактное сопротивление и ее температурная зависимость в изученных структурах определяются диффузией компонентов металла в приконтактную область кристалла, созданием ими в этой области новых акцепторных центров, высокопроводящих промежуточных фаз и металлических шунтов.