

(CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01} BƏRK MƏHLULUNDA KİNETİK ƏMSALLARIN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Ç.İ. ƏBİLOV, M.Ş. HƏSƏNOVA

Azərbaycan Texniki Universiteti, Az 1073, H. Cavid pr. 25

E-mail: cabilov@yahoo.com, mhsh28@mail.ru

80-800 K temperatur intervalında (CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01} bərk məhlul ərintisinin xüsusi elektrik keçiriciliyinin, termo-e.h.q. əmsalının, yükdaşıyıcıların Holl yürüklüyünün və effektiv kütləsinin, ümumi istilik keçiriciliyinin və termoelektrik səmərəlilik əmsalının temperatur asılılıqları tədqiq edilmişdir. Bu kinetik əmsalların temperatur asılılıqlarında bəzi anomalilər mövcuddur ki, onların da səbəbi bir tərəfdən ərintinin zona quruluşunun mürəkkəbliyi, digər tərəfdən isə effektiv kütlənin artması ilə əlaqədardır. Göstərilmişdir ki, tədqiq edilən tərkibdə elektronların səpilməsi aşağı temperaturlarda ionlaşmış aşqar atomlarından, yüksək temperaturlarda isə kristallik qəfəsin istilik rəqsələrindən baş verir. Tədqiq edilən tərkib yüksək termoelektrik effektivliyinə malikdir ($Z_{700K} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) və ondan orta temperatur intervalında işləyən termoelektrik enerji çevrəcilərinin hazırlanmasında istifadə etmək olar.

Açar sözlər: bərk məhlul, defekt quruluşlu, mürəkkəb zona, elektron və fonon səpilməsi, yüksək termoelektrik effektivliyi.

PACS: 61.82. Fk, 72.15.Jf, 72.20. Pa

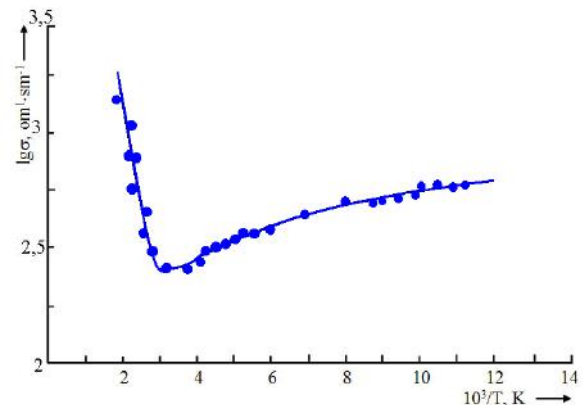
CuCr₂Te₄ birləşməsi inkonqruent əriməli təbiətə malik olmasına baxmayaraq maraqlı maqnit yarımkəçiricisidir [1]. Ferromaqnit material sayılan bu birləşmənin Küri temperaturu otaq temperaturundan yüksək olub ~330 K-ə bərabərdir [2]. Birləşmə peritektik təbiətli əriməyə malik olduğundan onun sintez edilməsi mərhələli aparılır. [3]-də göstərilir ki, 1081-1328 K temperatur intervalında bu birləşmə parçalana bilər. Onun kubik spinel kristallik quruluşunun qəfəs sabiti $a=11,125\text{Å}$, piknometrik sıxlığı $6,32 \text{ q/sm}^3$, rentgenoqrafiki sıxlığı isə $6,371 \text{ qr/sm}^3$ qiymətindədir. Ədəbiyyat məlumatlarına görə CuCr₂Te₄-ün xüsusi elektrik müqaviməti $\rho=24 \cdot 10^{-2} \text{ Om}\cdot\text{sm}$ -dir. [4] işinin müəlliflərinin tədqiqindən məlum olmuşdur ki, birləşmədə Cu və Cr-un miqdarını artırmaqla (məs., Cu_{1,5}Cr_{2,2}Te₄ tərkibində) Küri temperaturunu 315 K, maqnit momenti $\frac{\mu_{eff}}{\mu_{\sigma}} = 4,13$, xüsusi müqaviməti 78 K<T<400 in-

tervalında $\sim 10^{-3} \text{ Om}\cdot\text{sm}$, termo-e.h.q. əmsalını isə mənfi işarə ilə 78 K-də 213 mK/V/K tərtiblərində almaq mümkündür. (CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01} bərk məhlulunun alınma texnologiyası və istilik fiziki xassələrinin ölçülmə metodikası [5]-də verildiyi kimidir. Tədqiq edilən tərkibin xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı şəkil 1-də verilmişdir. Göründüyü

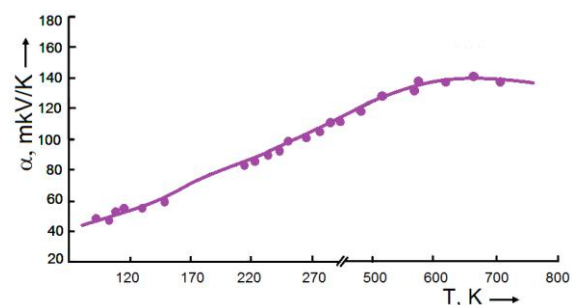
kimi, $\lg\sigma \sim f\left(\frac{10^3}{T, K}\right)$ asılılığı yarımmetallik təbiətlidir.

Nümunədə məxsusi keçiricilik sahəsi artıq otaq temperaturundan başlayır və elektrik keçiriciliyinin kəskin artması prosesi baş verir. Bu sahədəki asılılığa görə tərkibin termiki qadağan zolağının eninin qiyməti hesablanmış və məlum olmuşdur ki, $\Delta E_g=0,32 \text{ eV}$. Şəkil 2-də tədqiq edilən tərkibin termo-e.h.q. əmsalının temperaturdan asılılığı göstərilmişdir. Maye azot temperaturundan başlayaraq termo-e.h.q. əmsalı artır. Artmanın səngiməsi isə ~500 K-dən yüksəkdə hiss olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, termo-e.h.q. əmsalının temperaturla armtasına spinel quruluşlu ferromaqnit

yarımkeçirici materiallarda rast gəlinir [6]. Belə anomal dəyişilməni müəlliflər, həm zona quruluşunun mürəkkəbliyi, həm də effektiv kütlənin böyüməsi ilə əlaqələndirirlər.



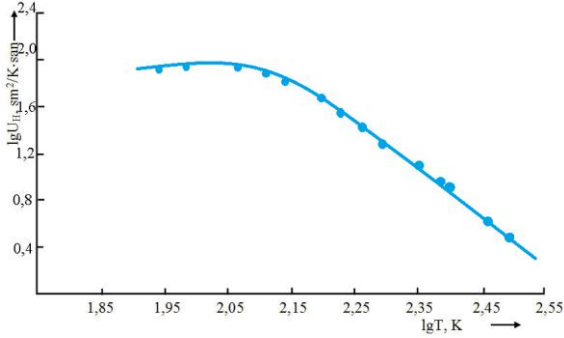
Şəkil 1. (CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01} tərkibli bərk məhlul ərintisinin xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı.



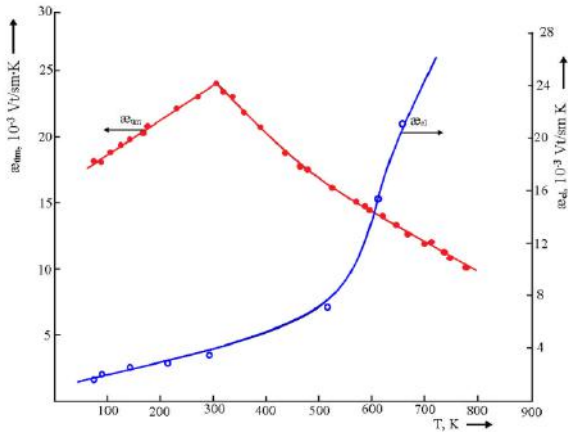
Şəkil 2. (CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01} tərkibli bərk məhlul ərintisinin termo-e.h.q. əmsalının temperatur asılılığı.

Tədqiq edilən tərkibli nümunənin Holl yürüklüyünün temperatur asılılığı 3 sayılı şəkildə göstərilmişdir. Nisbətən aşağı temperaturlarda (maye azot temperaturlarında) Holl yürüklüyünün dəyişilməsi $\sim T^{1,2}$ qanunu üzrədir. Yəni burada yükdaşıyıcıları yalnız birfo-

nonlu toqquşma ilə kifayətlənir. Lakin temperaturun yüksəlməsi zamanı yükdaşıyıcılarının səpilməsi $\sim T^{-1,9}$ qanununa tabe olur ki, artıq burada toqquşma üçfononlu səpilmə ilə nəticələnir. Həmçinin, üst kəmiyyətlərinin qiymətləri onu göstərir ki, yükdaşıyıcılarının aşağı temperaturlardakı səpilməsində ionlaşmış aşqar atomlarının rolu böyükdür. Yüksək temperaturlarda isə üstünlük kristallik qəfəsin istilik rəqslərinin tərfinə keçir.



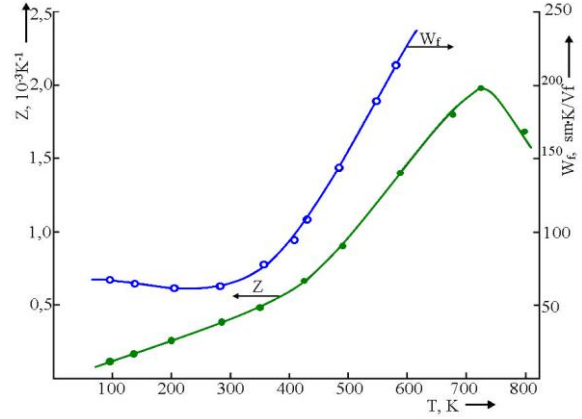
Şəkil 3. (CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01} tərkibli bərk məhlul ərintisində yükdaşıyıcıların Holl yürüklüyünün temperatur asılılığı



Şəkil 4. (CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01} tərkibli bərk məhlul ərintisinin ümumi istilik keçiriciliyinin ($\alpha_{\text{üm}}$) və elektronlara görə olan istilik keçiriciliyinin (α_{el}) temperatur asılılığı.

Tədqiq edilən tərkibin ümumi istilik keçiriciliyinin ($\alpha_{\text{üm}}$) və onun elektronlara görə olan payının (α_{el}) temperatur asılılıqları şəkil 4-də verilir. Göründüyü kimi, maye azot temperaturunda ümumi istilik keçiriciliyinin artması baş verir və o, otaq temperaturunda maksimuma çatdıqdan sonra azalmağa başlayır. Ümumi istilikkeçiriciliyinin temperaturla belə dəyişməsi həm sadə, həm də mürəkkəb tərkibli birləşmələrdə müşahidə olunur [7]. Belə dəyişilmə misin halogenidli birləşmələrinə də xasdır [8]. Videman-Frans düsturundan istifadə edərək istilik keçiriciliyinin elektronlara görə olan payı hesablanmışdır. Onun temperatur asılılığı da şəkil 4-də göstərilib. Temperaturun yüksəlməsi ilə α_{el} əmsalı da böyüyür və onun dəyəri

ləri nisbətən böyük qiymətlər alır. Elektronlara görə istilik keçiriciliyinin yüksək olması, kristal özəyində atomların (elektronların) çox olmasından qaynaqlana bilər ki, bunun nəticəsində kristal qəfəsin mürəkkəbləşməsi prosesi baş verir. Digər tərəfdən, fərz etmək olar ki, tərkibdə indiumun olması elektronların lokallaşma dərəcəsinə təsir edir və nəticədə onların istilik daşınmasındakı rolu zəifləyir.



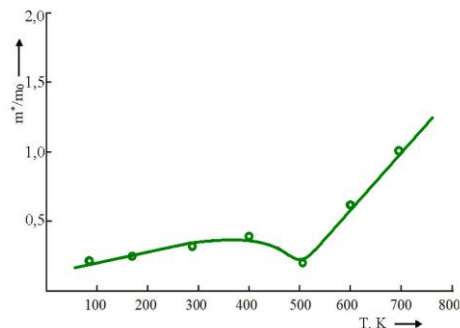
Şəkil 5. (CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01} tərkibli bərk məhlul ərintisinin fonon istilik müqavimətinin (W_f) və termoelektrik effektivlik əmsalının (Z) temperatur asılılığı

[9] mənbəyinə əsasən atom və elektronların lokallaşması dərəcəsi tərkibdəki stexiometrik vakansiyalar hesabına da arta bilər. Lakin, adətən telluridli bərk məhlul tərkiblərinin kiçik faizlərində vakansiya tipli boşluqların dolması prosesi baş verdiyindən bu fərziyyə inandırıcı görünür. Qeyri-adi temperatur asılılığı kristallik qəfəsin istilik müqavimətində də müşahidə olunur (şəkil 5, W_f əyrisi). Bu kəmiyyət $W_f = \alpha_f^{-1}$ kimi hesablanır. Ümumilikdə isə $\alpha_f = \alpha_{\text{üm}} - (\alpha_{\text{el}} + \alpha_{\text{foton}} + \alpha_{\text{b-p}})$ ki, buradakı da α_{foton} kəmiyyəti sıfıra yaxın qiymətdə qəbul edilmişdir, çünki tədqiq edilən bərk məhlul tərkibi şəffaf olmadığından fotonların istiliyin daşınmasındakı rolunu nəzərə almamaq olar. Həmçinin, 4 sayılı şəkildən ümumi istilikkeçiriciliyinin temperatur asılılığında bipolyar istilikkeçiriciliyinin mövcudluğu hiss edilmir. Beləliklə, α_{foton} -un qiyməti $\alpha_{\text{üm}} - \alpha_{\text{el}}$ fərqindən hesablanmış və onun da tərs qiyməti olaraq kristallik qəfəs müqaviməti tapılaraq onun temperatur asılılığı qurulmuşdur. Şəkil 5-dən göründüyü kimi 80-300 K temperatur intervalında W_f azalmağa meyl göstərir. Bu intervalda istiliyin səpilməsi, fərz etmək olar ki, dislokasiyalardan qaynaqlanır [10]. Lakin fonon istilik müqavimətinin yüksək temperaturlarda dəyişməsi onu göstərir ki, nümunədə istilik səpilməsində nöqtəvi defektlərin, yəni vakansiyaların da rolu böyükdür. Ümumilikdə W_f kəmiyyətinin 300K-dən yüksək temperaturlarda dəyişməsi (düzxətli artma), onun nəzəri hesablanan (W_0) asılılığı ilə keyfiyyətlə uzlaşır və burada əlavə fonon istilik müqavimətinin əmələ gəlməsi müşahidə edilmir. Nümunənin α , σ və $\alpha_{\text{üm}}$ kinetik əmsallarının qiymətlərinə əsasən ter-

moelektrik effektivlik əmsalının (Z) qiyməti hesablanmış və onun temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi qrafiki qurulmuşdur (şəkil 5, Z əyrisi). Məlum olmuşdur ki, temperaturun artması ilə Z -in də qiymətləri artır və hətta 700 K-də $Z=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ qiymətində olur ki, bu da termoelektrik enerji çeviriciləri texnikasında yüksək qiymət sayılır [11]. Buna əsaslanaraq hesab etmək olar ki, $(\text{CuCr}_2\text{Te}_4)_{0,99}(\text{InTe})_{0,01}$ tərkibli bərk məhlul ərintisi perspektivli termoelektrik materialdır və ondan orta temperatur intervalında işləyən termoelektrik enerji çeviricilərində termoelementin müsbət qolu kimi istifadə etmək olar. Yekunda qeyd etmək olar ki, $(\text{CuCr}_2\text{Te}_4)_{0,99}(\text{InTe})_{0,01}$ tərkibinin kinetik əmsallarının temperatur asılılıqlarında müşahidə olunan anomallıqlardan 1-ci növbədə, termo-e.h.q. əmsalının temperaturdan asılı olaraq artmasını vurğulayaraq göstərmək olar ki, belə vəziyyət adətən mürəkkəb zona quruluşuna malik olan yarımkeçirici materiallara xasdır. Fərz edilir ki, tədqiq edilən tərkib də belə zona quruluşuna malikdir və ümumiyyətlə, şpinel kristal quruluşlu birləşmələr sırasında bu tip birləşmələr mövcuddur [6].

Belə materiallar müxtəlif növ effektiv kütləyə malik olurlar (məs., yüngül və ağır kütləli yükdaşıyıcıları) və onlarda termo-e.h.q.-nın temperaturla artması effektiv kütlənin hesabına baş verdiyi hesab edilir. Bizim tədqiqatlarda da effektiv kütlənin qiyməti hesablanmış və onun temperaturdan asılılıq qrafiki qurul-

muşdur (şəkil 6). Məlum olmuşdur ki, aşağı temperaturlarda (məs., 160 K-də) $\frac{m^*}{m_0} = 0,26$ olduğu halda, yüksək temperaturlarda (məs., 700 K-də) $\frac{m^*}{m_0} = 1,17$ qiymətini alır.



Şəkil 6. $(\text{CuCr}_2\text{Te}_4)_{0,99}(\text{InTe})_{0,01}$ tərkibli bərk məhlul ərintisində effektiv kütlənin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi.

Buradan da aşkar olunur ki, nisbətən aşağı temperaturlarda daşınma hadisələri yüngül kütləli yükdaşıyıcılarının yüksək temperaturlarda isə «ağır» kütləli yükdaşıyıcıların hesabına baş verir. Yəni, fərz etmək olar ki, termo-e.h.q. əmsalının temperaturun yüksəlməsi ilə artması, əsasən effektiv kütlənin hesabındadır.

- [1] Л.И. Королева. Магнитные полупроводники. М., Изд. МГУ, 2003, 312 с.
- [2] S. Methfessel, D.C. Mattis. Magnetic Semiconductors. Springer, 1968.
- [3] Неорганические соединения хрома (справочник). Л., Химия, 1981, 208 с.
- [4] Л.И.Королева, А.И. Кузьминых. Новые халькопинели на основе CuCr_2Te_4 и CuCr_2Se_4 . Материалы IV Всесоюзной конференции "Тройные полупроводники и их применение". Кишинев, 1983, Изд. ЦТница, с. 31.
- [5] Ç.İ. Əbilov, M.Ş. Həsənova. $\text{CuTe-Cr}_2\text{Te}_3$ intermetallik sisteminin hal diaqramı və $(\text{Cr}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{CuTe})_x$ bərk məhlul ərintilərinin termoelektrik xassələri. "Metallar fizikasının müasir problemləri" 5-ci Beynəlxalq elmi-praktiki konfransının materialları. 2016, AzMIU-nun mətbəəsi, s.168-170.
- [6] А.Г. Рустамов, С.Х. Бабаев. Сб. Халькогениды (выпуск 3), Киев, Наукова Думка, 1974, с. 207-211.
- [7] И. Смирнов, Л. Парфенова, А. Ежовский, Х.Мисѐрек, С. Кремел-Хессе, Ф. Риттер, В. Ассмус. Теплопроводность YbInCu_4 . Физика твердого тела, 1999, т. 41, с. 1548-1551.
- [8] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников. М., Наука, 1972, 536 с.
- [9] Ю.Д. Третьяков, И.В. Гордеев, В.А. Алфиров, Ю.Г. Саксонов. Изв. АН СССР Неорганические материалы, 1972, Том 8, №12, с. 2215-2216.
- [10] М.И. Алиев. Теплопроводность полупроводников. Баку, АН АЗССР, 1963, 148 с.
- [11] Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства (справочник). Киев, Наукова Думка.

Ch.I. Abilov, M.Sh. Hasanova

THE FEATURES OF THE KINETIC COEFFICIENTS IN THE SOLID SOLUTION $(\text{CuCr}_2\text{Te}_4)_{0,99}(\text{InTe})_{0,01}$

In the interval of 80-900 K, the temperature dependences of the specific electrical conductivity, thermo-e.m.f coefficient, Hall mobility and effective mass of charge carriers, total thermal conductivity, thermoelectric efficiency coefficient of the solid solution $(\text{CuCr}_2\text{Te}_4)_{0,99}(\text{InTe})_{0,01}$ were investigated. It was revealed that there are some anomalies on the temperature dependences of these kinetic coefficients, the cause of which, on the one hand, is due to the complexity of the

band structure of the alloy and, on the other hand, due to increase in effective mass. It was shown that in the composition under study, the scattering of electrons at low temperatures occurs from the ionized impurity atoms, and at high temperatures from thermal vibrations of the crystal lattice. The studied composition has a high value of thermoelectric efficiency ($Z_{700K}=2.0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) and can be used to produce of thermoelectric energy converters operating in the medium temperature range.

Ч.И. Абилов, М.Ш. Гасанова

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

(CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01}

В твердом растворе (CuCr₂Te₄)_{0,99}(InTe)_{0,01} в интервале 80-900 К исследованы температурные зависимости удельной электропроводности, коэффициента термо- э.д.с., Холловской подвижности и эффективной массы носителей заряда, общей теплопроводности, коэффициента термоэлектрической эффективности твердого раствора. Выявлено, что на температурных зависимостях этих кинетических коэффициентов существуют некоторые аномалии, причина которых, с одной стороны связана со сложностью зонной структуры сплава, с другой с увеличением эффективной массы. Показано, что в исследуемом составе рассеяние электронов при низких температурах осуществляется на ионизированных примесных атомах, а при высоких температурах – на тепловых колебаниях кристаллической решетки. Исследуемый состав обладает высоким значением термоэлектрической эффективности ($Z_{700K}=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) и его можно использовать при изготовлении термоэлектрических преобразователей энергии, работающих в среднетемпературном интервале.

Qəbul olunma tarixi: 17.04.2019