

UOT.537.313:629.7.064.53.

**(CuInSe₂)_{1-x}(MnSe)_x BƏRK MƏHLULLARININ ELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİNİN VƏ
TERMO-E.H.Q. ƏMSALININ TEMPERATUR ASILILIQLARI**

R.C.Mirzəyeva, M.R.Allazov, Ş.S.İsmayilov, M.B.Babanlı

Bakı Dövlət Universiteti,

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: r-mirzoeva@mail.ru

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

Kompensasiya ölçü üsulu ilə CuInSe₂-MnSe sistemində CuInSe₂ əsasında bərk məhlulların elektrik keçiriciliyinin, termo e.h.q. əmsalının 20-900K intervalında temperatur asılılığı öyrənilmişdir. Bərk məhlulun qadağan olunmuş zonasının və aktivləşmə enerjisinin tərkibdən asılılıq əyriləri qurulmuşdur. Bərk məhlulda MnSe-in qatılığı artdıqca qadağan zonasının eni artır və 18 mol% MnSe tərkibində $\Delta E_g = 1.10$ eV olur.

Açar sözlər: bərk məhlul, elektrik keçiriciliyi, termo e.h.q., aktivləşmə enerjisi

Hələ keçən əsrin 60-cı illərində CuInSe₂-də yükdaşıyıcıların yürüklüyünün böyük olduğu (1150sm²/V·san) göstərilmişdir [1]. Məhz yükdaşıyıcıların belə yüksək yürüklüyə malik olması CuInSe₂-nin həm elmi, həm də praktiki baxımdan maraqlı tədqiqat obyekti olmasına səbəb olmuşdur.

Müxtəlif elementlərlə aşqarladıqda α -CuInSe₂ birləşməsi üçün xarakterik olan Cu_{In} və In_{Cu} tipli antiquruluş defektləri və onlara məxsus akseptor və donor səviyyələri kompensasiya oluna bilər. Stabil “p” və ya “n” tip keçiriciliyə malik α -CuInSe₂ almaq üçün müxtəlif növ aşqarlardan istifadə olunur [2]. CuInSe₂ birləşməsinə 3d elementlərinin təsiri az öyrənilmişdir [3]. Bu işlərdə əsasən tam dolmamış 3d energetik səviyyəyə malik elementlərin xalkopiritin maqnit xassələrinə təsiri tədqiq edilmişdir. Yarımkəçirici fazada 3d elementlərinin qatılığı çox olduqda onların keçiriciliyə təsiri müxtəlif ola bilər. Bir tərəfdən yarımkəçirici ilə kimyəvi əlaqə hesabına aşar səviyyələri yarana bilər, digər tərəfdən müəyyən qatılıq həddindən sonra 3d keçiricilik zonası əmələ gətirə bilər.

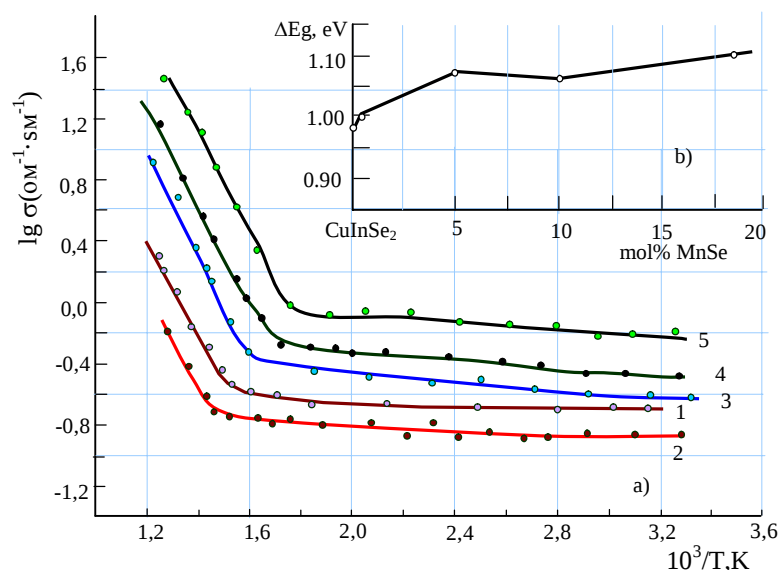
Məlumdur ki, CuInSe₂-də otaq temperaturunda 46 mol% MnSe-ə qədər bərk məhlul sahəsi aşkar edilmişdir. İşin məqsədi bu bərk məhlulların elektrofiziki parametrlərini ölçmək və geniş temperatur intervalında nümunələrin elektrik keçiriciliyinin və termo

e.h.q.-nin temperatur asılılığını qurmaq, qadağan olunmuş zonanın eninin və aktivləşmə enerjilərinin hesablanması olmuşdur.

Bərk məhlul sahəsindən nümunələrin sintezi xüsusi təmiz maddələrdən, vakuumlaşdırılmış ampulalarda aparılmışdır [4]. Narın toz halına salınmış nümunələr paralelopiped formasında preslənmiş, keçirici naqillərin nümunə ilə kontaktı gümüş məcunu ilə yerinə yetirilmişdir. Elektrik keçiriciliyinin ölçülməsinin nəticələri temperatur asılılıqları şəklində qrafiki təsvir edilmişdir. Bunlardan birinin, yəni (CuInSe₂)_{1-x}(MnSe)_x bərk məhlul sahəsindən hazırlanmış bəzi nümunələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı şəkil1-də verilmişdir.

$$\lg \sigma \sim f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ asılılığında aşqar və məxsusi}$$

keçiriciliyə aid sahələr keçiriciliyin temperatur əmsalının qiymətinə görə bir-birindən kəskin fərqlənir. Məxsusi keçiricilik sahəsinə keçid CuInSe₂-də ~670 K-ə başlayır [2] və MnSe-lə ilkin aşqarlama zamanı məxsusi sahəyə keçid temperaturu bir qədər yüksəlir. Belə ki, tərkibində 5mol% MnSe olan nümunədə məxsusi keçiricilik sahəsinə keçid 715K-ə uyğun gəlir (şəkil 1; əyri 2). MnSe-in qatılığı çoxaldıqca məxsusi keçiricilik sahəsinə keçid temperaturu azalır. Tərkibində 18 mol% MnSe olan bərk məhlulda məxsusi keçiricilik sahəsinə keçid ~560K-də baş verir.



Şəkil 1. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı: 1 - CuInSe_2 ; 2 - $x = 0.005$; 3 - $x = 0.05$; 4 - $x = 0.10$; 5- $x = 0.18$.(a); $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarının qadağan olunmuş zonalarının tərkibdən asılılığı (b)/

Cədvəl 1. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarının aktivləşmə enerjilərinin və qadağan olunmuş zonalarının qiymətləri

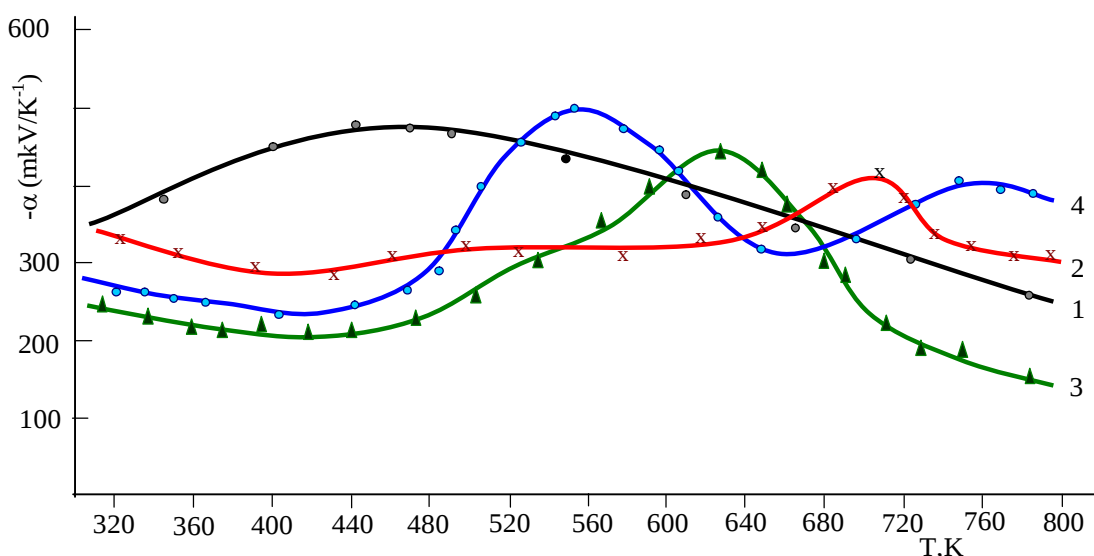
Tərkib	E_g, eV	E_a, eV
CuInSe_2	0.97	0.023
$(\text{CuInSe}_2)_{0.995}(\text{MnSe})_{0.005}$	1.01	0.024
$(\text{CuInSe}_2)_{0.95}(\text{MnSe})_{0.05}$	1.07	0.031
$(\text{CuInSe}_2)_{0.90}(\text{MnSe})_{0.10}$	1.06	0.036
$(\text{CuInSe}_2)_{0.82}(\text{MnSe})_{0.18}$	1.10	0.043

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi MnSe-in bərk məhlulda qatılığı artdıqca qadağan olunmuş zonanın eni də artır. Məsələn, CuInSe_2 əsasında 18 mol% MnSe tərkibli bərk məhlulda MnSe-in qadağan zonasının eni artaraq $\Delta E_g = 1.10 \text{ eV}$ olur. Bunun səbəbi ola bilər ki, manqanın 3d- elektron səviyyəsinin kvazistabil olması və Mn-Se kimyəvi əlaqəsinin daha yüksək enerjiyə malik olması ilə əlaqədardır. Belə ki, MnSe qadağan olunmuş zonasının eni 2.0 eV-dan çox olan yarımkeçirici birləşmədir [3,4]. MnSe-in qatılığı artdıqca, α -bərk məhlulun elektrik

keçiriciliyi artır (şək.1). Əgər tərəfimizdən sintez edilmiş təmiz CuInSe_2 -nin xüsusi keçiriciliyi otaq temperaturunda ($\lg \sigma = \sim -0.62$) $\sigma = 0.207 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ -dirsə, 18mol% MnSe olan bərk məhlulun 300 K-dəki xüsusi keçiriciliyi ($\lg \sigma = -0.2$) $\sigma = 0.7 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ olur. Qeyd etmək lazımdır ki, MnSe-in kiçik qatılıqlarında elektrik keçiriciliyi daha sürətlə artır. Bütün qatılıqlarda α -bərk məhlul sahəsindən götürülmüş nümunələrin keçiriciliyi yarımkeçirici xarakterlidir. Stexiometrik tərkibli CuInSe_2 -nin quruluşuna MnSe-in daxil olması ilə nümunələrin n-tip keçiriciliyi

stabilləşir. Təmiz CuInSe₂ termo-e.h.q. əmsalının temperaturdan asılılığı [2]-dən götürülmüş və göründüyü kimi sadə energetik quruluşa malik yarımkeçiricilər üçün xarakterik olan əyri şəklindədir (şəkil 2, əyri 1). Otaq temperaturundan başlayaraq ~ 470K temperaturuna qədər termo-e.h.q. əmsalının qiyməti artır və ~ -460 mKv/K-ə çatdıqdan sonra monoton azalmağa başlayır. (CuInSe₂)_{1-x}(MnSe)_x bərk məhlullarında termo-e.h.q. əmsalı mənfi qiymətlidir. Lakin bərk məhlullarda termo-e.h.q. əmsalının temperatur asılılıqları daha mürəkkəb xarakterlidir. Təmiz CuInSe₂-dən fərqli olaraq bərk məhlulların otaq temperaturundan başlayaraq termo-e.h.q.

əmsalının qiyməti əvvəlcə azalmağa başlayır. Bunun səbəbi, çox ehtimal ki, manqanın təsiri ilə təmiz CuInSe₂-də olan defektlərin, xüsusən Cu_{In} və In_{Cu} tipli defektlərin yaratdığı energetik səviyyələrin kompensiyası ilə bağlıdır. Belə hal təqribən 430-450K-ə qədər davam edir. Temperaturun sonrakı yüksəlməsində termo-e.h.q. əmsalının qiyməti artır, sonra isə maksimumdan keçərək yenidən azalmağa başlayır. Göründüyü kimi, termo-e.h.q. əmsalının maksimum qiyməti MnSe-in qatılığından asılı olaraq dəyişir. Tərkibində 0.5 mol% MnSe olan bərk məhlulun termo-e.h.q. əmsalının qiyməti ~710K-də ən yüksək həddə (-460 mKv/K) çatır (şəkil 2; əyri 2).



Şəkil 2. (CuInSe₂)_{1-x}(MnSe)_x bərk məhlullarının termo-e.h.q. əmsalının temperatur asılılığı: 1 - CuInSe₂; 2 - x = 0.005; 3 - x = 0.05; 4 - x = 0.18.

Adətən, yarımkeçiricilərdə yükdaşıyıcıların qatılığı artdıqca termo e.h.q.-nin maksimum qiyməti yüksək temperaturlara doğru yerini dəyişir. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, bərk məhlulun tərkibində 0.5 mol% MnSe olduqda mənfi yüklü yükdaşıyıcıların qatılığı maksimal qiymət alır. MnSe-in qatılığının tərkibdə sonrakı artımı donor səviyyələrinin aktivləşmə enerjisinin bir qədər artmasına səbəb olur. Qeyd etmək lazımdır ki, sintez etdiyimiz stexiometrik tərkibli CuInSe₂ birləş-

məsi də “n”-tip keçiriciliyə malik olmuşdur. Termo e.h.q. əmsalı bütün bərk məhlul sahəsində kifayət qədər yüksək qiymətlərə (400÷500 mKv/dər.) malik olmuşdur. Temperatur artdıqca əvvəl α- nın qiyməti də artmış və müəyyən temperaturdan sonra azalmağa başlamışdır. Elektrik keçiriciliyinin və termo e.h.q. əmsalının temperaturdan bu formada (şəkil 1 və 2) dəyişməsi, adətən, mürəkkəb energetik quruluşa malik yarımkeçirici birləşmələrdə reallaşır.

ƏDƏBİYYAT

1. Жузе В.П., Сергеева В.М., Штрум Е.Л. Полупроводниковые соединения с общей формулой ABX_2 . // Ж. Теоретической физики. 1958. Т.28. № 10. С. 2093-2101.
2. Мальсагов А.У. Исследование электрофизических свойств соединений $CuGaSe_2$, $CuInSe_2$, $CuAsSe_2$ в твердом и жидком состояниях. // Ж. Физика и техника полупроводников. 2000. Т.4. в.8. №8. С. 689-691.
3. Youn S.J., Min B.I., Freeman A.J. Crossroads electronic structure of MnS , $MnSe$, and $MnTe$. // J. Phys. Status Solidi. 2004. В 241. p.1411-1414.
4. Галяс А.И., Демиденко О.Ф., Маковецкий Г.И. и др. Кристаллическая структура и электрические свойства твердых растворов $Gd_x Mn_{1-x} S$ и $Ti_x Mn_{1-x} Se$. // Ж. Физика твердого тела. 2010. Т.52. вып. 4. С.639-642.

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМО Э.Д.С. И
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(CuInSe_2)_{1-x} (MnSe)_x$**

Р.Дж.Мирзоева, М.Р.Аллазов, Ш.С.Исмаилов, М.Б.Бабанлы

С помощью компенсационного метода измерения изучены температурные зависимости термо э.д.с. и электропроводности твердых растворов системы $CuInSe_2$ - $MnSe$ при 20-900K. Построены кривые зависимости ширины запрещенной зоны и энергии активации твердых растворов от состава. Установлено, что ширина запрещенной зоны с ростом концентрации $MnSe$ увеличивается и при 18 мол% $MnSe$ равняется $\Delta E_g = 1.10\text{eV}$.

Ключевые слова: твердый раствор, электропроводность, термо э.д.с., энергия активации.

**TEMPERATURE DEPENDENCIES OF THERMO E.D.S. AND ELECTRIC
CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS IN $CuInSe_2$ - $MnSe$**

R.J.Mirzayeva, M.R.Allazov, Sh.S.Ismayilov, M.B.Babanly

By means of compensation method of measuring, temperature dependences of thermoelectric conductivity of solid solutions $CuInSe_2$ - $MnSe$ at 20-900K have been analyzed. Curves of dependencies of the width of the band gap and activation energy of solid solutions in the compound built. It revealed that the width of the band gap increases to reach $\Delta E_g = 1.10\text{eV}$ at 18mol% $MnSe$.

Keywords: solid solution, electric conductivity, thermoelectric power, the energy of activation.

Redaksiyaya daxil olub 09.01.2013.