

Влияние отжига на электрические свойства монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с избытком теллура

© Г.З. Багиева[¶], Г.Д. Абдинова, Н.Б. Мустафаев, Д.Ш. Абдинов

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, AZ1143, Баку, Азербайджан

(Получена 4 февраля 2013 г. Принята к печати 13 февраля 2013 г.)

Исследованы электропроводность (σ), коэффициенты Холла (R) и термоэдс (α) монокристаллов $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ (Te), отожженных при 573 К в течение 120 ч. Показано, что в отличие от неотожженных образцов, исследованные образцы обладают n -типом проводимости и металлическим характером $\sigma(T)$ в интервале температур 77–300 К. Высказано предположение, что при отжиге происходят процессы размещения части атомов избыточного теллура в вакансиях подрешетки свинца и образования новых вакансий в подрешетке теллура в образцах.

1. Введение

Теллурид свинца и твердые растворы на его основе являются эффективными термоэлектриками и фоточувствительными в инфракрасной области спектра материалами [1]. Эти материалы имеют сложную валентную зону и кристаллизуются с отклонениями от стехиометрии. Поэтому концентрация носителей тока в специально не легированных образцах определяется в первую очередь концентрацией электрически активных собственных дефектов (вакансий в подрешетках теллура и свинца) [1–3]. В [4] показано, что избыточные атомы теллура при малых концентрациях в монокристаллах $PbTe$, играя роль акцепторов, дают дополнительные дырки в валентной зоне. При этом значения и характер температурных зависимостей электропроводности, коэффициентов термоэдс и Холла существенно зависят от температуры отжига. Аналогичная зависимость электрических параметров от содержания атомов избыточного теллура наблюдалась и в случае монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ [5]. Однако в случае монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ отжиг даже при ~ 473 К приводит к смене знака коэффициентов α и R от положительного к отрицательному при низких температурах (ниже ~ 150 К).

В данной работе для получения дополнительных информации о механизме действия избыточных атомов Te и отжига на электрические свойства $Pb_{1-x}Mn_xTe$ выращивались и исследовались электропроводность, коэффициенты термоэдс и Холла монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.04$) с избытком теллура (до ~ 0.5 ат%), отожженных при более высоких температурах (при ~ 573 К).

2. Исследованные образцы

Монокристаллы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с избытком теллура выращивались методом Бриджмена из особо чистых элементов, взятых в стехиометрическом соотношении. Избыточные атомы теллура в количестве 0.005, 0.01,

0.05, 0.1, 0.5 ат% вводились при синтезе. Технологические параметры синтеза и выращивания монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ соответствовали режимам, приведенным в [6]. Монокристалличность слитков подтверждена рентгеновским методом.

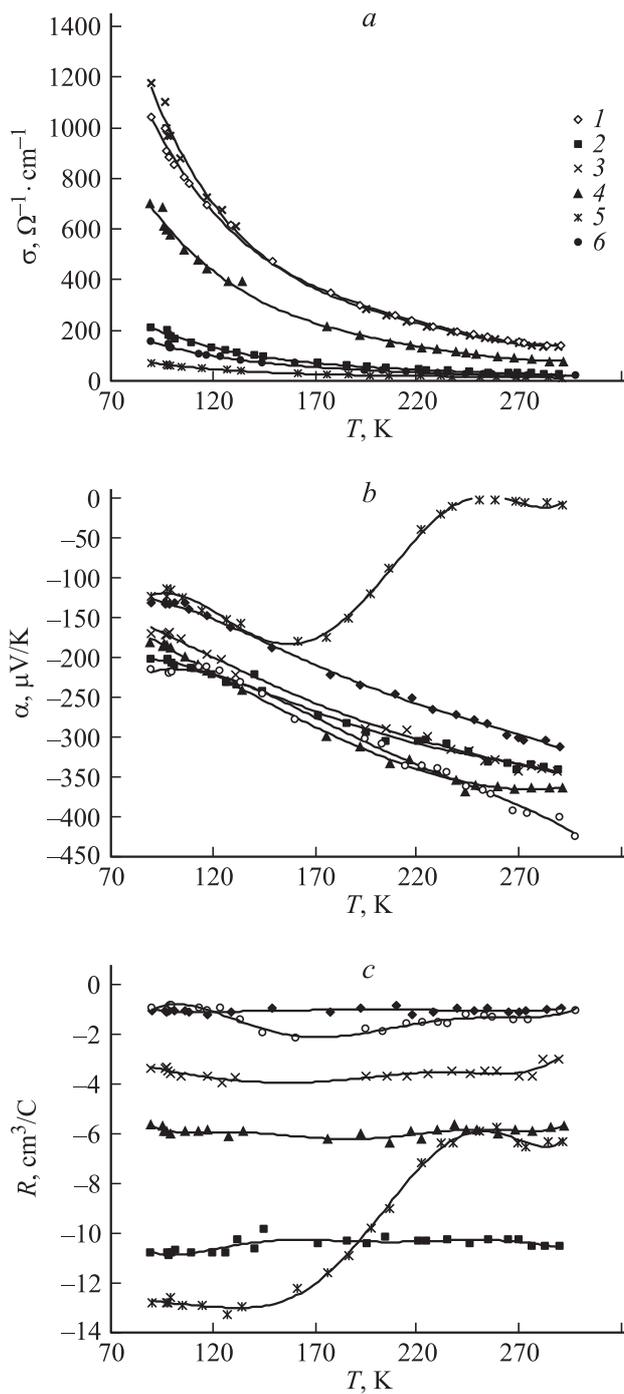
Электрические параметры измеряли в образцах в виде прямоугольных параллелепипедов размером $3 \times 6 \times 12$ мм на постоянном токе зондовым методом вдоль длины образца (слитка) в интервале температур ~ 77 –300 К. Токовые и потенциальные контакты к образцам наносились с помощью сплава $mas\% 95In + 4Ag + 1Au$.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Температурные зависимости электропроводности (σ), коэффициентов термоэдс (α) и Холла (R) показаны на рисунке. Видно, что значения и температурные зависимости этих параметров, а также знаки α и R существенно отличаются от таковых для неотожженных и прошедших отжиг при ~ 473 К образцов монокристаллов $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ [5]. Так, согласно [5] и таблице, электропроводность σ неотожженного образца стехиометрического кристалла $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ (синтезированного из стехиометрической шихты) до ~ 210 К с температурой медленно растет. При $T > 210$ К с ростом температуры σ падает. В области температур, в которой $\sigma(T)$ носит полупроводниковый характер, постоянная Холла R с температурой падает. Избыточные атомы до 0.01 ат% приводят к росту значения σ в ~ 30 раз при 77 К, а $\sigma(T)$ и $R(T)$ образца с 0.01 ат% Te обладают металлическим характером. Дальнейший рост концентрации избыточного теллура до 0.1 ат% в образцах сопровождается уменьшением значения σ при ~ 77 К (\sim в 5 раз по сравнению со стехиометрическим образцом) и восстановлением полупроводникового характера $\sigma(T)$ и $R(T)$ в определенном интервале температур.

Отжиг при 473 К в течение 120 ч существенно изменяет электрические параметры кристаллов с избытком Te по сравнению с неотожженными образцами [5]. После

[¶] E-mail: bagieva-gjulandam@rambler.ru



Температурные зависимости: *a* — электропроводности, *b* — коэффициента термоэдс и *c* — коэффициента Холла, отожженных при 573 К образцов монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Концентрация избыточных атомов теллура, ат%: 1 — 0, 2 — 0.005, 3 — 0.01, 4 — 0.05, 5 — 0.1, 6 — 0.5.

отжига значения σ образцов во всем интервале температур значительно (до ~ 800 раз) падают. Во всех случаях, кроме образца с 0.5 ат% Те, наблюдается полупроводниковый характер $\sigma(T)$.

Знаки коэффициентов термоэдс и Холла образцов как стехиометрического, так и с избытком теллура, прошед-

ших отжиг при 473 К, при температурах ниже ~ 150 и ~ 170 К соответственно отрицательные. С ростом температуры абсолютные значения α и R образцов (кроме образца с 0.5 ат% Те) уменьшаются; при некоторых температурах α образцов с ≤ 0.1 ат% Те и R , кроме стехиометрического и содержащего 0.5 ат% Те, меняют свой знак с отрицательного на положительный, затем α с температурой растет, а R почти не меняется. Знаки коэффициентов α и R образца с 0.5 ат% Те, прошедших отжиг при 473 К во всем интервале температур, отрицательные, а их значения с температурой меняются слабо.

В отличие от неотожженных и отожженных при ~ 473 К образцов электропроводность отожженных при ~ 573 К образцов $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ (Те) во всем интервале температур обладает металлическим характером (см. рисунок и таблицу). При этом знаки коэффициентов термоэдс и Холла отрицательные. Кроме образца с 0.1 ат% с избытком теллура, коэффициент Холла образцов с температурой почти не меняется. При ~ 77 К холловская концентрация электронов в образцах с 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 ат% Те составляет $7.2 \cdot 10^{18}$, $0.68 \cdot 10^{18}$, $2.2 \cdot 10^{18}$, $1.3 \cdot 10^{18}$, $5.7 \cdot 10^{17}$ и $7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно, т.е. с ростом содержания избыточного теллура до 0.1 ат% концентрация электронов в образце падает. Холловская подвижность электронов образца, наоборот, с ростом концентрации избыточного теллура в

Электропроводность σ ($\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$), коэффициенты термоэдс α (мВ/К) и Холла R ($\text{см}^3/\text{Кл}$) образцов монокристаллов $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ с избытком теллура

Содержание избыточного теллура, ат%	77 К			300 К		
	σ	α	R	σ	α	R
	До отжига					
0	60.3	91.9	1.03	68.8	304.9	1.5
0.005	60.4	91	0.38	106.6	307.3	1.65
0.01	1694.2	85	0.94	135	299.6	1.41
0.05	15.4	98.2	0.94	40.6	355	0.83
0.1	14.7	98	0.47	133.7	307.5	1.03
0.5	221	89.7	-11.4	38	313.8	1.13
После отжига при 473 К						
0	0.6	-63	-63	2.9	182	2.8
0.005	2.7	-169	-306.6	25	450.8	5.5
0.01	2.5	-150	-289.2	21.9	449.4	13.4
0.05	2.1	-78	-26.9	3.3	424	1.8
0.1	0.6	-44	-176	2.3	408.4	11
0.5	1.8	-180	-36.8	0.9	-202	-56
После отжига при 573 К						
0	1044.4	-130	-1.03	139	-310	-0.94
0.005	210.2	-201	-10.81	26	-340.4	-10.53
0.01	1177.6	-170	-3.38	134	342.2	-3.0
0.05	698	-180	-5.64	76.8	-362.7	-5.7
0.1	69.5	-122	-12.78	12.5	-8.3	-6.3
0.5	153.2	-215	-0.94	19	-423.5	-1.03

образце до 0.05 ат% растет. При содержании избыточного теллура, равном 0.5 ат%, наблюдаются существенный рост концентрации и спад подвижности электронов в образце.

Как было отмечено выше, $PbTe$ и $Pb_{1-x}Mn_xTe$ кристаллизуются с избытком теллура, что обуславливает наличие в них большого количества электрически активных собственных дефектов (вакансии в подрешетке свинца). Можно предполагать, что часть избыточных атомов, введенных в процессе синтеза при кристаллизации, располагаются в вакансиях подрешетки свинца и создают антиструктурные дефекты. При отжиге этот процесс усиливается, в результате чего в отожженных образцах концентрация дырок, создаваемая вакансиями в подрешетке свинца, уменьшается и образцы обладают n -типом проводимости. Однако, уменьшение концентрации электронов в образцах, с ростом содержания избыточного теллура не согласуется с этим предположением. Поэтому предполагается, что возможен и следующий процесс при отжиге монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с избытком теллура при ~ 573 К. При отжиге происходит переход некоторых атомов теллура из узлов решетки в междоузлия (возможно и улетучивание некоторых атомов теллура из образцов), что приводит к росту концентрации вакансий в подрешетке теллура, т.е. росту концентрации электронов в образце и превалированию электронной проводимости. В этом случае, с ростом содержания избыточного теллура, концентрация вакансий в подрешетке теллура (соответственно и концентрация электронов [1–3]) в образце будет уменьшаться, что подтверждается данными коэффициента Холла.

4. Заключение

Выяснено, что в отличие от неотожженных образцов отожженные при ~ 573 К образцы монокристаллов $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ с избытком атомов теллура в области температур 77–300 К обладают n -типом проводимости и металлическим характером электропроводности. Экспериментальные данные по исследованию электрических и гальваномагнитных свойств этих кристаллов дают основание предполагать, что при отжиге образцов монокристаллов происходят процессы расположения избыточных атомов теллура в вакансиях подрешетки свинца (т.е. уменьшение концентрации дырок) и образования новых вакансий в подрешетке теллура, т.е. рост концентрации электронов.

Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца* $PbTe$, $PbSe$, PbS (М., Наука, 1968).
- [2] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168** (8), 817 (1998).
- [3] Ю.И. Равич, С.А. Немов. ФТП, **36** (1), 4 (2002).
- [4] Г.З. Багиева, Н.Б. Мустафаев, Г.Д. Абдинова, Д.Ш. Абдинов. ФТП, **45** (11), 1446 (2011).

[5] Г.З. Багиева, Г.Д. Абдинова, Н.Б. Мустафаев, Д.Ш. Абдинов. ФТП, **47** (3), 289 (2013).

[6] З.Ф. Агаев, Э.А. Аллахвердиев, Г.М. Муртузов, Д.Ш. Абдинов. Неорганические материалы, **39** (5), 543 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of annealing on the electrical properties of single crystals $Pb_{1-x}Mn_xTe$ with excess tellurium

G.Z. Bagiyeva, G.D. Abdinova, N.B. Mustafayev, D.Sh. Abdinov

Abstract The electrical conductivity (σ), Hall coefficient (R) and thermo-e.m.f. (α) in $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Te$ (Te) single crystals annealed at 573 K for 120 h have been investigated. It is shown that in contrast to non-annealed samples tested samples have n -type conductivity and a metallic character $\sigma(T)$ in the temperature range 77–300 K. It is suggested that at annealing processes placement of the part of excess tellurium atoms in vacancies of lead sub-lattice and the formation of new vacancies in the sub-lattice of tellurium occur.