

Электрические свойства монокристаллов PbTe с избытком теллура

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

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 29 марта 2011 г. Принята к печати 16 апреля 2011 г.)

Исследованы влияния избыточных атомов Te (до 0.1 ат%) и термической обработки при 473 и 573 К в течение 120 ч на электропроводность σ , коэффициенты термоэдс α и Холла R монокристаллов PbTe. Показано, что избыточные атомы Te и отжиг существенно влияют на значения и характер температурных зависимостей этих параметров, а также на знак α и R при низких температурах, что обусловлено акцепторным действием избыточных атомов теллура и образованием антиструктурных дефектов в результате размещения атомов Te при отжиге в вакансиях подрешетки свинца.

1. Введение

Теллурид свинца кристаллизуется со значительным отклонением от стехиометрии, что обуславливает наличие порядка $10^{18}–10^{19} \text{ см}^{-3}$ электрически активных собственных дефектов (например, вакансий в подрешетках свинца и теллура). При этом вакансии халькогена (избыток атомов свинца) дает 2 электрона, а вакансии свинца (избыток теллура) — 2 дырки [1,2]. Поэтому концентрация носителей тока в кристаллах PbTe в первую очередь будет определяться отклонением состава от стехиометрии, т.е. от избытка того или другого компонента в образце. Распределение и состояние избыточных атомов данного компонента, а также концентрация структурных дефектов должны зависеть также от режима термообработки образца [3].

Для получения дополнительных информации о роли указанных факторов (отклонение состава от стехиометрии и концентрации структурных дефектов) в явлениях переноса носителей тока в данной работе выращены и исследованы электрические свойства монокристаллов PbTe, не прошедших термической обработки и предварительно прошедших обработки при температурах 473 и 573 К, содержащих дополнительно введенный избыточный теллур в количестве до 0.1 ат%.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы PbTe с избытком теллура (до 0.1 ат%) были выращены методом Бриджмена. Режимы синтеза и выращивания монокристаллов соответствовали режимам, приведенным в [4], монокристалличность слитков подтверждена рентгеновским методом. Из монокристаллических слитков на электроэрозионной установке вырезались для исследования образцы в виде прямоугольных параллелепипедов с геометрическими размерами $3 \times 5 \times 12$ мм. Удаление нарушенного слоя, образующегося на поверхности образцов при резке, осуществлялось химическим травлением.

Термообработка образцов проводилась в среде спектрально чистого аргона при температурах 473 и 573 К в течение 120 ч.

Электрические параметры (электропроводность σ , коэффициенты термоэдс α и Холла R) измеряли на постоянном токе зондовым методом вдоль длины образца (слитка) в интервале температур 77–300 К.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерений представлены на рис. 1–3. Видно, что малые избытки теллура сильно влияют на значения σ , α и R при 77 К и характер температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла неотожженного образца. Так, σ стехиометрического (синтезированный из стехиометрической шихты) неотожженного образца в интервале $\sim 130–240$ К с температурой растет с энергией активации ~ 0.1 эВ, а коэффициент Холла падает. Значение σ образцов с избытком Te по сравнению со значением электропроводности стехиометрического образца при 77 К в $\sim 600–1000$ раз больше, а $\sigma(T)$ для этих образцов носит металлический характер. Зависимость электропроводности от концентрации избыточного Te в образцах, т.е. $\sigma(N_{\text{Te}})$, хорошо коррелируется с зависимостями $R(N_{\text{Te}})$ и $\alpha(N_{\text{Te}})$ при 77 К. Знаки α и R как стехиометрического образца, так и образцов с избытком теллура положительные.

После отжига при 473 К в течение 120 ч значения σ при 77 К для всех образцов с избытком Te, по сравнению с неотожженными образцами, сильно падают (в 50–500 раз), и $\sigma(T)$ в них при температурах ниже 150–110 К обладают полупроводниковым характером (рис. 2). Для стехиометрического состава температурная область, где наблюдался полупроводниковый характер $\sigma(T)$, сужается (от $\sim 130–240$ до $\sim 130–180$ К). Однако характер зависимости σ от концентрации избыточного теллура сохраняется. Образцы с избытком теллура обладают p -типом проводимости в интервале температур $\sim 77–300$ К. При этом отжиг сопровождается ростом значений R и α образцов с избытком теллура.

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

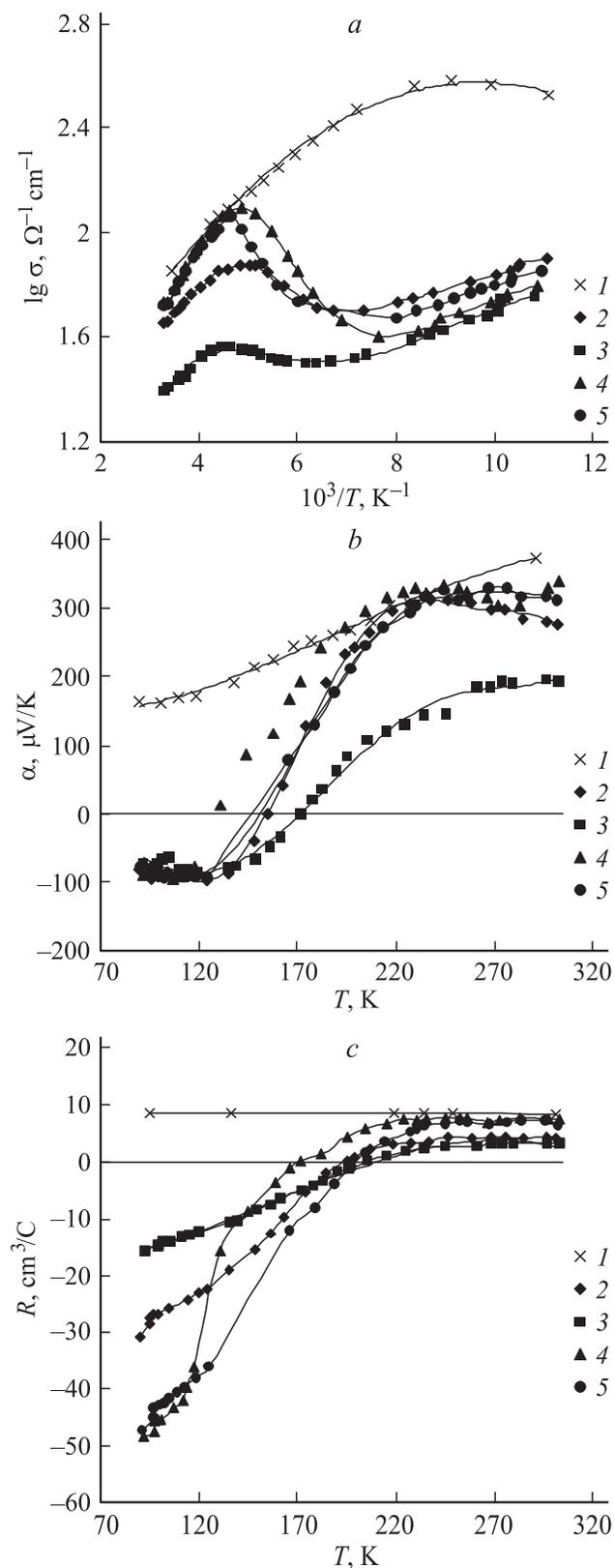


Рис. 1. Неотожженные образцы. Температурная зависимость: *a* — электропроводности, *b* — коэффициента термоэдс и *c* — коэффициент Холла. Концентрация избыточного теллура, ат%: 1 — 0; 2 — 0.001; 3 — 0.005; 4 — 0.01; 5 — 0.1.

Холловская концентрация и подвижность дырок при ~ 130 К в образцах с избытком теллура, отожженных при 473 К, составляют $\sim 3.7 \cdot 10^{17} - 7.4 \cdot 10^{17}$ см и $1500 - 7000$ см²/В·с (принимается, что при этой температуре носители тока рассеиваются на колебаниях решетки) соответственно. В случае неотожженных образцов с избытком теллура концентрация и подвижность дырок в этой области температур составляют $\sim 7.2 \cdot 10^{18} - 1.2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и $1500 - 3300$ см²/В·с соответственно.

Знак коэффициентов термоэдс и Холла образцов с избытком теллура, прошедших отжиг при 573 К, при низких температурах отрицательный. С ростом температуры абсолютные значения α и R для этих образцов уменьшаются; при некоторых температурах (для α при $\sim 130 - 170$ К, а для R при $\sim 170 - 220$ К) α и R меняют свой знак с отрицательного на положительный, а затем α с температурой растет, а R почти не меняется. Значение коэффициента термоэдс стехиометрического состава после отжига при 573 К несколько растет по сравнению с неотожженным образцом и остается положительным (как и R) во всем интервале температур. При температурах ниже ~ 140 К характер $\sigma(T)$ образцов с избытком теллура металлический, в интервале $\sim 140 - 220$ К полупроводниковый, а выше ~ 220 К опять металлический. В случае стехиометрического образца полупроводниковый характер $\sigma(T)$ наблюдается только в интервале температур $\sim 77 - 100$ К.

Согласно [5], полупроводниковый характер $\sigma(T)$ стехиометрического неотожженного образца монокристаллов РbТе в интервале температур $\sim 130 - 240$ К обусловлен существованием в их запрещенной зоне акцепторных уровней с энергией активации ~ 0.1 эВ. В [6] на основе результатов исследования по влиянию отжига на электрические свойства монокристаллов РbТе сделано заключение о том, что эти уровни связаны с дефектами, вызванными макронапряжениями и неоднородным распределением атомов сверхстехиометрического теллура вдоль слитки, возникающими в процессе выращивания кристаллов РbТе.

Избыточные атомы теллура в неотожженных образцах РbТе, играя роль акцепторов, дают дополнительные дырки в валентной зоне, что приводит к уменьшению коэффициентов Холла и термоэдс и увеличению концентрации дырок и электропроводности, а также к металлическому характеру $\sigma(T)$ во всем интервале температур (от 77 до 300 К).

По-видимому, при отжиге образцов с избытком Те при 473 К происходит процесс некоторого размещения атомов избыточного теллура в вакансиях подрешетки свинца, т.е. образование антиструктурных дефектов. Этот процесс приводит к уменьшению концентрации дырок, обусловленных как избыточным теллуrom, так и вакансиями в подрешетке свинца. Поэтому коэффициент Холла и термоэдс образцов с избытком теллура после отжига при 473 К растут, электропроводность уменьшается и на кривых зависимостях $\sigma(T)$ обнаруживаются

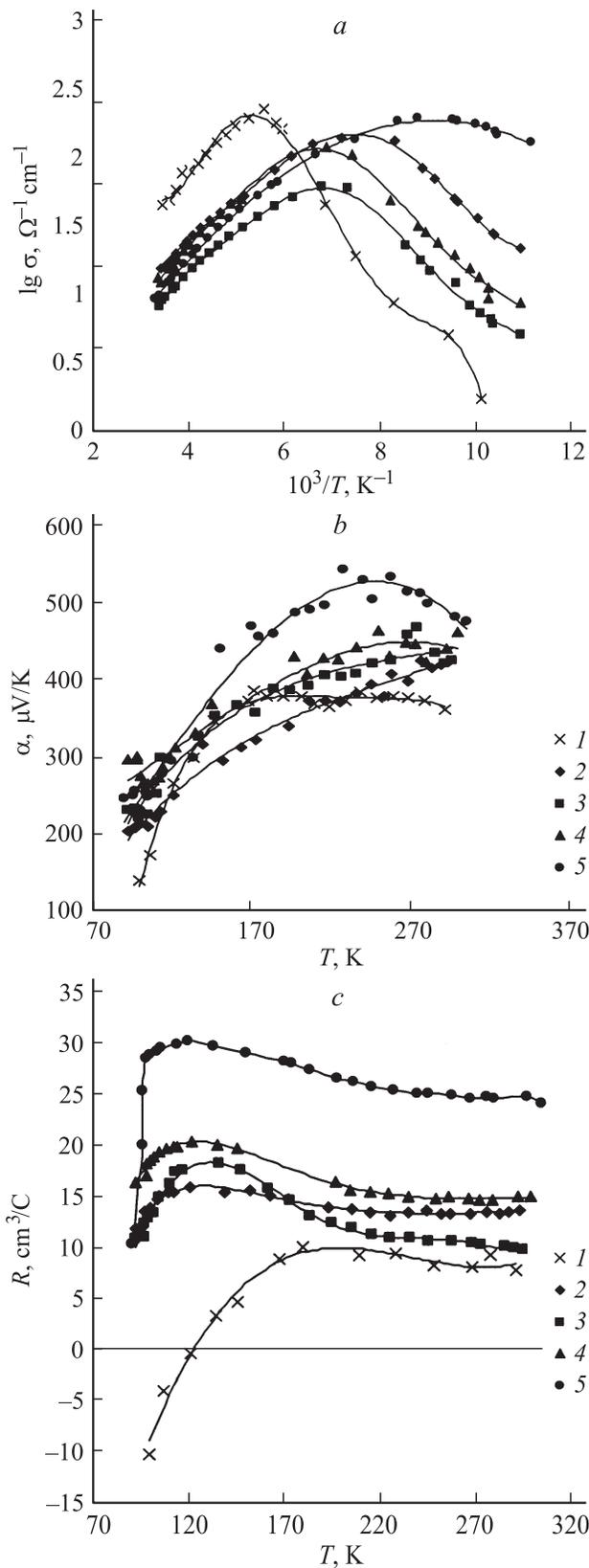


Рис. 2. Отожженные при 473 К образцы. Обозначения те же, что и на рис. 1.

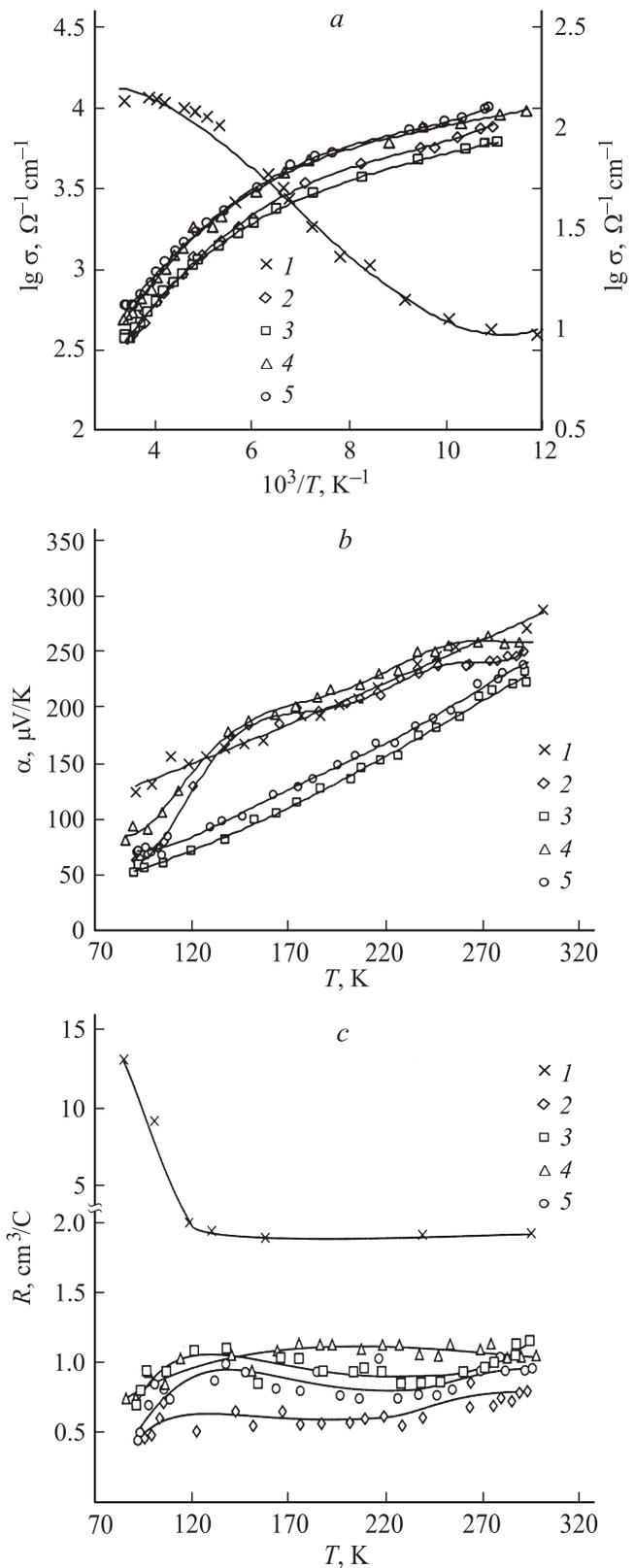


Рис. 3. Отожженные при 573 К образцы. Обозначения те же, что и на рис. 1.

участки с полупроводниковым характером, связанные с акцепторными центрами с энергией активации ~ 0.1 эВ. Отжигом образцов при 573 К степень размещения атомов избыточного теллура в вакансиях подрешетки свинца усиливается, вследствие чего концентрация дырок в образцах претерпевает дальнейшее уменьшение, что приводит к превалированию электронной проводимости (т.е. к отрицательному знаку α и R) при ~ 77 К. С ростом температуры за счет ионизации акцепторных центров с энергией активации ~ 0.1 эВ превалирует дырочная проводимость, что приводит к инверсии знака коэффициентов термоэдс и Холла.

Таким образом, несмотря на то что соединение PbTe кристаллизуется со значительным отклонением от стехиометрии [1], введение дополнительных атомов Te, создавая новые носители тока (дырки), существенно изменяют значения и характер температурных зависимостей электрических параметров монокристаллов этого соединения. С отжигом образцов монокристаллов PbTe при различных температурах происходят залечивание структурных деформационных дефектов и процесс некоторого размещения дополнительно введенных атомов теллура в вакансиях подрешетки свинца, что также сопровождается изменением значения и характера температурных зависимостей электрических параметров, а также типа проводимости при низких температурах.

4. Заключение

Исследования электрических свойств неотожженных и отожженных при 473 и 573 К в течение 120 ч образцов монокристаллов PbTe с избытком (до 0.1 ат%) теллура показали, что избыточные атомы Te и термическая обработка существенно влияют на значения и характер температурных зависимостей этих свойств, а также на знак коэффициентов α и R при низких температурах. Предполагается, что этом обусловлено акцепторным действием избыточных атомов теллура и образованием антиструктурных дефектов в результате размещения атомов Te в вакансиях подрешетки свинца.

Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении и халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968).
- [2] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168** (8), 817 (1998).
- [3] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. *Материаловедение полупроводников и диэлектриков* (М., Металлургия, 1968).
- [4] З.Ф. Агаев, Э.М. Аллахвердиев, Г.М. Муртузов, Д.Ш. Абдинов. Неорг. матер., **39** (5), 543 (2003).
- [5] Н.Б. Мустафаев, Г.З. Багиева, Г.А. Ахмедова, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов. ФТП, **43** (2), 149 (2009).
- [6] Г.А. Ахмедова, Г.З. Багиева, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов. ФТП, **43** (11), 1456 (2009).

Редактор Л.В. Беляков

Electrical properties of PbTe single crystals with excess tellurium

G.Z. Bagiyeva, N.B. Mustafayev, G.Dj. Abdinova, D.Sh. Andinov

Abdullaev Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Influence of excess Te atoms (up to 0.1 at.%) and heat treatment at 473 and 573 K during 120 hours on electrical conductivity σ , thermo-e.m.f. α and Hall R coefficients of PbTe single crystals have been investigated. It is shown that excess Te atoms and heat treatment essentially influence values and character of temperature dependence of these parameters, as well as on α and R sign at low temperatures that is caused by acceptor action of excess tellurium atoms and formation antistructural defects as a result of accommodation of Te atoms at annealing in vacancies of lead sublattice.